Cristaux liquides minéraux lyotropes

Jean-Christophe P. Gabriel* *chargé de recherche CNRS*, **Patrick Batail*** *directeur de recherche CNRS*

Summary : ***Liquid crystals with a mineral core***

Since the early 60's, liquid crystals (also called mesophases), structured fluids that are intermediates between the solid and liquid phases, are becoming more and more common in everyday life. In addition to the wealth of well known liquid crystals displays, some of them are now even employed, for example, as templates for the development of mesostructured materials, in asymmetric synthesis and separation processes. However, if one is now to consider their chemical nature, among the thousands of reported liquid crystals, less than ten are purely mineral in nature. This article will illustrate the importance and interest that research in this domain represents.

Mots clés : ***Cristaux liquides, mésophase, colloïde, tactoïde, minéraux.***
Key-words : *Liquid crystals, mesophase, colloid, tactoid, mineral.*

S'il existe un très grand nombre de cristaux liquides organiques et organométalliques (plus de 80 000), il n'existe aucun thermotrope et seulement quelques lyotropes (*voir encadré*), moins d'une dizaine, purement minéraux. Pourtant, les premiers travaux sur des fluides anisotropes à base de colloïdes minéraux datent du début du siècle. Mais ces systèmes minéraux ont été laissés à l'écart au moment de l'incroyable essor du domaine des cristaux liquides au début des années 60, et ils n'ont fait l'objet jusqu'à présent que d'un très petit nombre d'études. Certes, d'une part, il n'existe que peu d'édifices minéraux de basse dimensionnalité (uni- ou bidimensionnels) à avoir été solubilisés (ou qui puissent être dispersés sous forme d'une suspension colloïdale stable) dans l'eau ou dans des solvants organiques ; et, en effet, les critères de solubilité de ces édifices minéraux, les interactions solvant-édifice, ainsi que la structure (organisation) et les propriétés physiques des fluides obtenus font l'objet d'une intense activité aujourd'hui. D'autre part, alors que les outils de la synthèse organique permettent de nombreuses variations de la structure des molécules mésomorphes, les stratégies de fonctionnalisation de motifs minéraux, généralement obtenus à de hautes températures, puis solubilisés, sont aujourd'hui en développement. Pourtant, de par leur nature chimique différente, on peut s'attendre à des propriétés physiques qui le soient aussi, comme par exemple les propriétés rhéologique, magnétique, de transport... Après un petit historique du sujet, nous passerons en revue les quelques systèmes ayant fait l'objet d'études afin d'en dégager quelques lignes directrices et d'identifier, le cas échéant, le caractère mésomorphe d'un fluide, une propriété dont on peut tirer parti, par exemple lors de la mise en forme d'un matériau.

Historique

Si le domaine des cristaux liquides minéraux a pris un nouvel essor dans les années 90, les racines du sujet remontent au début du siècle, avant de tomber dans un oubli quasi général, à un tel point que, jusqu'à très récemment, aucune monographie sur les cristaux liquides ne mentionne ces travaux initiaux [1].

Les cristaux liquides ont été découverts en 1886 par Reinitzer sur des dérivés du cholestérol, il s'agissait de mésophases thermotropes (voir *encadré*) [2]. La première mésophase lyotrope fut découverte par O. Lehmann en 1895, lors de la dissolution de sels d'acides gras [3]. L'étude de l'anisotropie de fluides contenant des corps minéraux apparaît dès 1902 avec les travaux de Majorana sur des suspensions de particules de FeOOH et la discussion de l'anisotropie induite dans ces suspensions lors de l'application d'un champ magnétique [4]. D'autres travaux ont été consacrés à l'anisotropie induite par l'action d'un écoulement [5], ou encore d'un champ électrique sur des solutions de V_2O_5 [6], et ont conduit à s'interroger sur le lien de parenté entre les cristaux liquides et ces effets. Il faut savoir qu'une orientation induite par un champ électrique, magnétique ou un écoulement n'implique pas forcément un caractère mésomorphe. Ainsi, des effets maintenant bien connus (Cotton-Mouton pour un champ magnétique, effet Kerr pour un champ électrique), induits par l'application d'un champ ou d'un cisaillement, brise la symétrie d'un fluide isotrope, quel qu'il soit ; ces effets peuvent même être mesurés sur l'eau. Il s'agit là d'effets linéaires – l'anisotropie est proportionnelle à l'intensité du champ ou du cisaillement appliqué – et qui disparaissent lorsque la contrainte est supprimée. Le fait que ces effets sont souvent plus faciles à mesurer sur des sols inorganiques a favorisé leur étude au début du siècle.

Cet article est un résumé du cours présenté à Galerne'98, De la molécule au solide, La Rochelle, 4-9 octobre 1998.

* Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502 CNRS, Université de Nantes, Laboratoire de chimie des solides, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03. Tél. : 02.40.37.39.18. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : jcgabriel@cnrs-imn.fr

Les cristaux liquides [1]

Certaines substances ont la particularité de ne pas transiter directement de l'état solide cristallin vers l'état liquide ordinaire, mais présentent une succession de transitions entre des phases dont les propriétés mécaniques et de symétries sont intermédiaires entre ces deux états « limites ». Pour cette raison, on les appelle « **cristaux liquides** » ou plus exactement **phases mésomorphes** ou **mésophases** (du grec mesos : milieu, intermédiaire). Rappelons que, dans un *cristal*, le motif cristallin se répète *régulièrement* créant ainsi un ordre à longue distance, les centres de gravité des différents groupes sont localisés sur un réseau *tridimensionnel*. Ceci se traduit par la présence de fines taches de Bragg sur les clichés de diffraction des rayons X. Il n'en est pas de même pour un liquide, dans lequel les centres de gravité sont répartis de façon aléatoire ; le cliché de rayons X d'un liquide ne présente pas de taches de Bragg mais des anneaux diffus et isotropes. Quant aux *propriétés mécaniques*, du fait de l'absence de réseau, un liquide s'écoule facilement. L'état cristal liquide est donc un *état thermodynamique*, pour lequel les transitions associées sont des transitions du premier ordre.

Une mésophase **thermotrope** est un cristal liquide pour lequel les transitions entre les différents états sont obtenues par variation de la température. Plus la température monte, plus le degré d'organisation diminue. Ceci explique qu'une montre à affichage cristal liquide aura du mal à marcher correctement dans l'antarctique ou encore en plein soleil dans le désert…

Une mésophase **lyotrope** est un cristal liquide pour lequel les transitions entre les différents états sont obtenues par variation de la concentration. Donc, le degré d'organisation évolue dans le même sens que la concentration en molécules mésomorphes dans un solvant donné. Il s'agit, par exemple, des molécules tensioactives (savons).

Les cristaux liquides sont classifiés en fonction de leur structure interne. Il en existe un très grand nombre et nous nous limiterons ici à deux exemples. Dans certaines mésophases, tout d'abord, il existe uniquement un *ordre d'orientation* des molécules qui la composent et qui tendent à s'aligner parallèlement à un axe commun. On appellera *« directeur »*, noté **n,** un vecteur unitaire parallèle à cet axe. Ces mésophases sont dites *nématiques,* du grec « *nêmatos* » : fil. Un deuxième type peut se décrire comme formé de couches de liquides à deux dimensions, empilées les unes sur les autres selon un espacement parfaitement défini, on parle alors de mésophases *smectiques*. Ce nom, attribué par G. Friedel, provient du grec « *smêgma* » : savon. En général, dans ces phases, il existe un ordre de position à longue distance selon une direction. Ces mésophases sont donc plus ordonnées que les nématiques et il en existe de nombreux sous-types.

La transition N/I d'Onsager (1949)

La théorie d'Onsager [2] explique, pour une suspension de cylindres, la formation d'une phase nématique comme due à *un effet de volume exclu*. Elle considère des molécules rigides, neutres et anisotropes, soumises à une *interaction de type cœur dur* (c'est-à-dire que si les particules ne sont pas en contact il n'y a pas d'interaction, et, s'il y a contact, la force de répulsion est infinie). Ceci implique que, si deux bâtonnets se rapprochent dans un même plan de façon non parallèle, il existe une distance minimale entre leur centre de gravité en-dessous de laquelle les deux particules ne pourront se rapprocher sans changer leur orientation mutuelle. Cette distance est donc fonction de l'angle qui existe entre les grands axes des bâtonnets. Une séparation de phase doit alors prendre place au dessus d'une fraction volumique critique qui dépend uniquement, dans le cas de bâtonnets rigides à cœur dur, du rapport d'anisotropie (on définit le rapport d'anisotropie comme le rapport entre la longueur moyenne des particules et leur diamètre moyen : *rapport d'anisotropie = L/D*). Au niveau de cette transition isotrope–nématique (I – N), la concentration sans dimension définie comme $c = \frac{L}{D}\beta$ (β est la fraction volumique) prend comme valeur $c_i = 3{,}3$ pour la phase isotrope et $c_n = 4{,}8$ pour la phase nématique. On notera que ce modèle ne fait pas intervenir la température, il est donc *athermal*.

Dans le cas de particules chargées, le formalisme est identique à condition d'échanger dans les équations le diamètre D par un diamètre effectif D_{eff}, fonction de D et de l'inverse de la longueur de Debye, K (valeurs tabulées) : $D_{eff} = f(D, K^{-1})$ [3]. Ceci entraîne une augmentation du volume exclu et donc *l'observation d'une séparation de phase se fera, tout autre paramètre restant égal, à une fraction volumique d'autant plus faible que la densité de charge le long du bâtonnet sera élevée.* Enfin, un traitement similaire permet de traiter le cas de particules en forme de disque.

Une première conséquence de cette théorie est qu'elle ne fait pas intervenir la nature organique ou minérale des entités considérées. D'autre part, ceci montre que, d'une façon générale, pour toute molécule/particule anisotrope, il existe une concentration pour laquelle une transition vers une mésophase nématique sera observée. Le problème est que souvent le produit de solubilité du composé ne permet pas d'atteindre de telles concentrations.

Références

[1] De Gennes P.-G., *Physic of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1974**.

[2] Onsager L., *Ann. NY Acad. Sci.*, **1949**, *51*, p. 627.

[3] Stroobants A., Lekkerkerker H.N.W., Odijk T., *Macromolecules*, **1986**, *19*, p. 2232.

Il semble que le premier à avoir observé une biréfringence permanente dans un fluide à cœur minéral au repos fut le physicien allemand H. Zocher, lors de son étude des sols de V_2O_5 dans l'eau, dès 1925 [7]. Il a effectivement observé, dans le cas de sols vieillis de V_2O_5, qu'il y avait séparation en deux phases, l'une isotrope, l'autre biréfringente, et que leur mélange entraînait la formation de gouttelettes de fluides anisotropes au sein d'un fluide isotrope, gouttelettes qu'il appela « tactoïdes » du grec « assembler ». Il observa aussi ces tactoïdes dans le cas de sols de FeOOH et H_2WO_4. Ainsi, il est frappant de constater que ces premiers travaux ont été menés au moment même où le mémoire essentiel de Georges Friedel, publié en 1922, posait les fondations du domaine des cristaux liquides [8]. On peut enfin identifier quelques études sur d'autres fluides à cœur minéral qui présentent des caractéristiques anisotropes tels que les sols à base d'argiles de la famille des montmorillonites [9].

$Li_2Mo_6Se_6$, un exemple type

Parmi les nombreuses phases synthétisées après la découverte de la supraconductivité à haut champ critique dans les phases de Chevrel-Sergent (MMo_6X_8 : M = Cu, Pb, Sn etc. ; X = S, Se, Te), arrêtons-nous sur $Li_2Mo_6Se_6$, au sein de laquelle des motifs élémentaires, $Mo_3Se_3^-$ (formés d'un triangle équilatéral de molybdène dont chaque arrête est coiffée par un sélénium (*figure 1a*)), s'empilent tête-bêche à l'infini. Il s'agit d'un véritable brin moléculaire conducteur, ce qui attira notre attention. Notons qu'il existe de nombreuses phases intermédiaires, dans lesquelles ces motifs peuvent se condenser de deux à une infinité (*figure 1b-d*) [10]. La découverte par J.-M. Tarascon et collaborateurs, alors au Bell Lab, de sa solubilité dans des solvants très polaires - tels que le N-méthylformamide (NMF) ou encore le diméthylsulfoxyde (DMSO) – [11], nous a incités à les manipuler avec, comme finalité, de les engager au sein de constructions hybrides de caractère organique-inorganique.

C'est ainsi que, au Laboratoire de physique des solides à Orsay et en collaboration avec Patrick Davidson, l'étude au microscope optique en lumière polarisée, polariseur et analyseur croisés, de solutions au repos ($c > 10^{-2}$ mol.L^{-1}) de $Li_2Mo_6Se_6$ dans le NMF, a permis de mettre en évidence leur nature biréfringente et donc anisotrope, au-delà de l'existence de tactoïdes pour des concentrations inférieures à cette valeur limite. La révélation de textures à fils et/ou de type Schlieren typiques, observées généralement dans le cas de nématiques organiques classiques (*figure 2*) [12], démontre la nature mésomorphe de ces solutions .

Dans le but d'étudier la structure de cette nouvelle mésophase, une étude par diffraction des rayons X a été entreprise. Nous avons ainsi pu montrer que, dans les conditions optimales, nous étions bien en présence de chaînes parfaitement dissociées en solution, d'une longueur minimale de l'ordre de 1 000 Å et séparées d'environ 70 Å (*figure 3*). Il s'agit donc d'un fluide structuré, ce qui confirme la nature cristal liquide nématique de cette phase [13].

Ces propriétés mésomorphes ont été mises à profit pour l'obtention de films

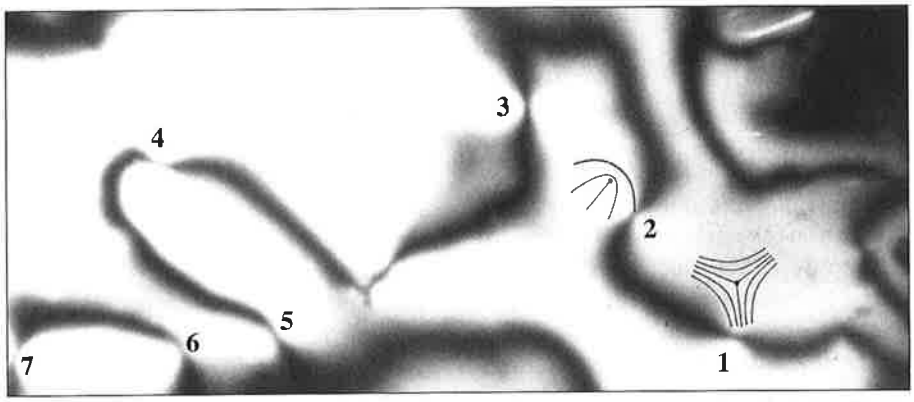

***Figure 2** - Texture Schlieren : dans une mésophase nématique parfaitement ordonnée, les molécules seraient toutes parallèles à un vecteur directeur ce qui devrait amener à l'observation d'une image parfaitement homogène ; ici, les textures proviennent de l'existence dans le fluide de lignes de défauts topologiques, appelées lignes de désinclinaisons et dont l'ancrage sur la lamelle amène à l'observation de singularités. On a superposé sur cette photographie la topologie du champ des directeurs pour les deux types de singularités observées (2, 5 & 7 d'une part et 1, 3, 4 et 6 d'autre part), qu'une étude approfondie au microscope optique a permis de déterminer.*

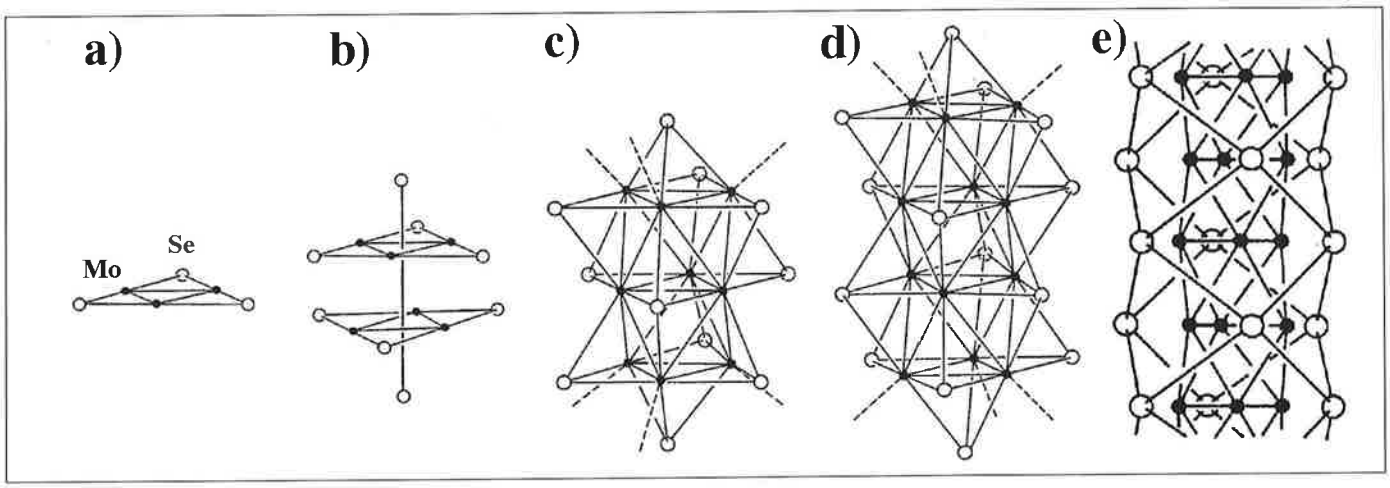

***Figure 1** - a) L'unité structurale élémentaire: $Mo_3X_3^-$; b) $Mo_6X_8^{2-} = (Mo_3X_3)_2X_2^{2-}$; c) $Mo_9X_{11}^{3-} = (Mo_3X_3)_3X_2^{3-}$; d) $Mo_{12}X_{14}^{4-} = (Mo_3X_3)_4X_2^{4-}$; e) $_\infty^1[Mo_3X_3]^-$.*

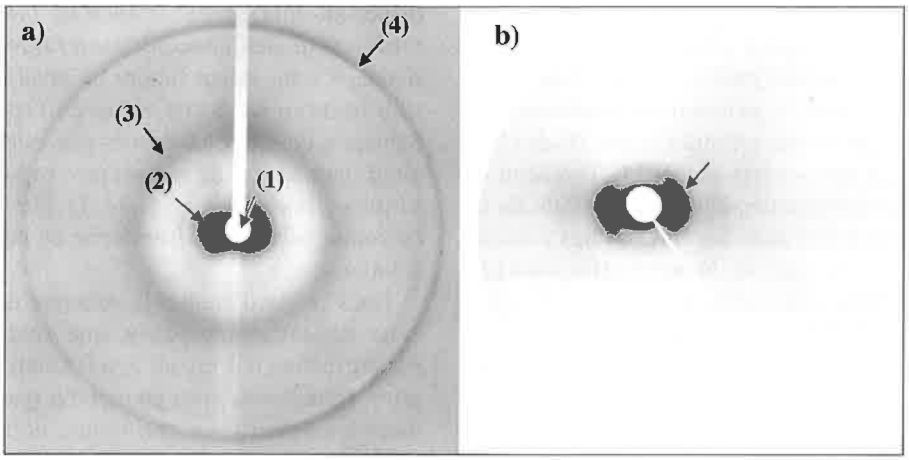

*Figure 3 - Clichés obtenus par diffraction des rayons X sur capillaire de verre rempli d'une solution concentrée de $Li_2Mo_6Se_6$/NMF (a) aux grands angles avec **1** l'ombre du piège, **2** la diffusion centrale, **3** le halo diffus du solvant et **4** la raie 002, caractéristique de la distance séparant les motifs $Mo_3Se_3^-$ et dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de la résolution expérimentale, ce qui implique une longueur de cohérence minimale des chaînes en solution de l'ordre de 1 000 Å ; (b) Cliché de diffusion aux petits angles avec la présence d'un anneau diffus à $q \approx 9.10^{-2} \approx 2p/70$ Å^{-1} (flèche) ; cet anneau diffus apparaît anisotrope, ce qui indique une orientation partielle des chaînes selon l'axe du capillaire (vertical).*

de $Li_2Mo_6Se_6$ orientés et conducteurs, ainsi que pour préparer des matériaux composites par mélange de $Li_2Mo_6Se_6$ et d'un polymère organique [14].

Des systèmes pour la validation des modèles théoriques

La réflexion sur l'origine de la mésophase nématique obtenue dans le cas de solutions concentrées de $Li_2Mo_6Se_6$/NMF amène à s'intéresser aux nombreuses recherches effectuées sur la stabilisation de particules chargées colloïdales. En effet, la chaîne$^1{}_\infty[Mo_6Se_6]^{2-}$ peut être modélisée comme un colloïde rigide chargé en forme de cylindre fortement anisotrope. Selon la théorie classique DLVO (du nom de ses fondateurs : B. V. Deryagin, L. Landau, E. J. W. Verwey et J. Th. G. Overbeek), la stabilité d'une suspension colloïdale est le résultat de l'affrontement entre les interactions répulsives (notamment la répulsion électrostatique) et attractives (principalement van der Waals) qui existent entre particules. Ainsi, d'une façon générale, aux faibles forces ioniques, il s'établit un équilibre où les répulsions électrostatiques dominent, les suspensions sont stables ; inversement, aux fortes forces ioniques, ces répulsions sont écrantées et ce sont les interactions attractives qui prennent le dessus, la suspension peut alors gélifier voir floculer. Si maintenant l'on considère le cas de suspensions stables de particules anisotropes telles que des bâtonnets, le modèle d'Onsager et son développement ultérieur par Flory [15] prédisent l'existence d'une transition de phase entre un état isotrope et une mésophase nématique et, à la transition, d'un domaine de concentrations pour lequel on observe une séparation de phase entre une phase présentant un ordre d'orientation et donc anisotrope (mésophase), et une phase isotrope. Ce phénomène de séparation de phase est très important car il est la preuve de la nature thermodynamique de la transition isotrope-nématique, par analogie à la coexistence de glace et d'eau à 0 °C sous une atmosphère. Ce modèle, basé sur un effet de volume exclu, permet de calculer les concentrations en particules de chacune des deux phases de ce régime biphasique en fonction du rapport d'anisotropie L/D (voir *encadré*). On remarque que nulle part la nature chimique du colloïde n'intervient dans le modèle, il peut donc aussi bien s'agir d'un colloïde organique (virus de la mosaïque du tabac par exemple), que minéral ($Li_2Mo_6Se_6$). Le modèle d'Onsager et Flory, a ensuite été considérablement étendu par les études de H.N.W. Lekkerkerker et collaborateurs, qui se sont penchés sur l'influence des effets électrostatiques, de la polydispersité, mais aussi sur la dynamique de ces suspensions, un dernier aspect dont nous ne parlerons pas ici.

Deux systèmes minéraux ont principalement été utilisés dans le but de tester et d'améliorer ces modèles théoriques, il s'agit de l'imogolite et de la boehmite.

L'imogolite est un aluminosilicate naturel que l'on peut trouver au Japon, et qui peut être synthétisé en laboratoire. Ce composé est formé de tubes rigides creux de longueur variable et de 25 Å de diamètre (*figure 4*), qui peuvent être dispersés dans une solution aqueuse acidifiée.

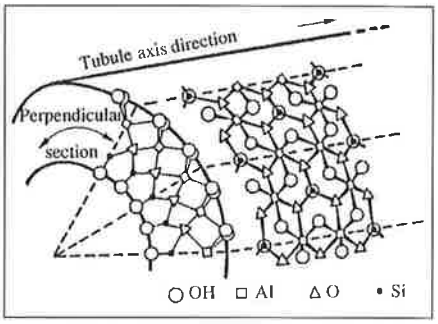

Figure 4 - Structure schématique d'une unité cylindrique d'imogolite (reprinted from ref. 18a, copyright (1986 & 1993), with permission from John Wiley and Sons).

La boehmite est, elle, formée de monohydroxyalumine (γ-AlOOH). Il est possible de la synthétiser sous forme d'aiguilles qui peuvent alors être dispersées dans l'eau ou encore, une fois greffées à l'aide de chaînes organiques, dans des solvants organiques non polaires. Les premières études des propriétés physiques de suspensions de particules de boehmite dans l'eau ont été effectuées par H. Zocher vers la fin de sa carrière, avec l'observation de la formation de tactoïdes à certaines concentrations, et donc d'un régime biphasique [16]. Les différentes études réalisées sur ce système ont montré que les objets présents dans ces sols sont de petites particules cristallines en forme d'aiguilles aplaties et de tailles très polydispersées.

Les textures obtenues au microscope optique pour ces deux systèmes ont été étudiées. Il s'agit de textures de Schlieren classiques dans le cas de la boehmite alors que des textures en empreintes digitales (*figure 5*) sont obtenues pour l'imogolite. Ces dernières, bien que rappelant des textures cholestériques, ont finalement été attribuées à une organisation en forme de tôles ondulées (chevrons), elles-mêmes formées de particules d'imogolite organisées selon un ordre nématique (*figure 5b*).

L'imogolite et la boehmite ont notamment permis de valider les théories sur l'influence de la polydispersité [17], avec notamment la prédiction et l'obser-

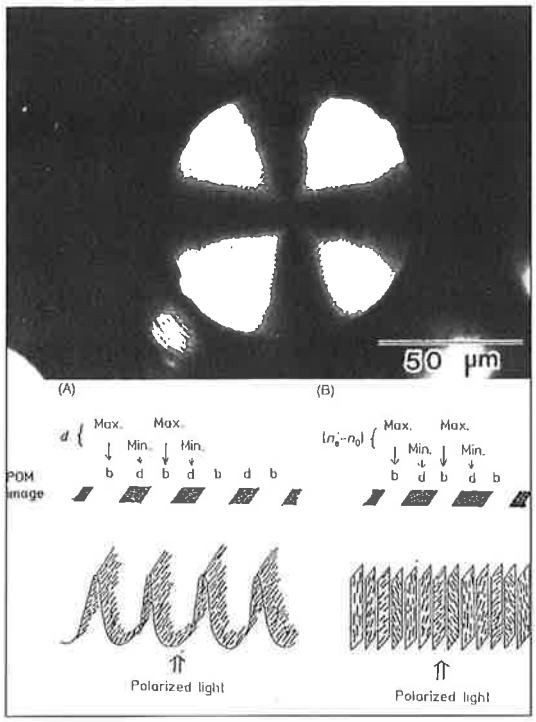

Figure 5 *- (i) Texture zébrée d'une sphérulite (en empreinte digitale) de l'imogolite; (ii) interprétations possibles, (A) structure nématique en chevron ou (B) mésophase cholestérique (reprinted from ref. 18a, copyright (1986 & 1993) with permission from John Wiley and Sons).*

vation d'un régime triphasé, comportant une phase isotrope et deux phases anisotropes lorsqu'une suspension est formée à partir de particules présentant une polydispersité bimodale de leur rapport d'anisotropie [18]. Ces deux composés ont aussi permis la modélisation et l'étude du système ternaire, colloïde anisotrope - solvant - polymère flexible [19], dont la compréhension est cruciale pour une bonne maîtrise de certains procédés industriels.

Un système adressable par un champ magnétique : V_2O_5

Les matériaux à base de V_2O_5, sont utilisés dans de nombreuses applications, comme par exemple revêtement antistatique des pellicules photographiques, dans les cathodes réversibles pour batteries au lithium ou encore dans des senseurs d'humidité. Les études effectuées sur les colloïdes de V_2O_5 montrent qu'ils peuvent être modélisés par des rubans de 10 Å d'épaisseur, 200 Å de largeur et jusqu'à 0,5 µm de longueur. Ces rubans sont légèrement flexibles et possèdent une longueur de persistance comparable à leur longueur. Comme nous l'avons vu dans l'historique, les sols de V_2O_5 ont été les premiers systèmes minéraux à être étudiés et ainsi, dès 1925, H. Zocher proposa une organisation de type nématique au sein des tactoïdes (*figure 6a*) [7], un résultat qui est resté controversé jusqu'à une étude récente, réalisée par P. Davidson, J. Livage et collaborateurs en 1995 [20] qui livre une détermination précise du diagramme de phase, levant ainsi toute ambiguïté. Ainsi, le domaine pour lequel il y a coexistence d'une phase isotrope et d'une phase anisotrope se situe pour des valeurs[1] de n : $400 < n < 600$. Pour n proche de 600, on observe les tactoïdes (*figure 6-a*), pour n proche de 400, ce sont des atactoïdes (de petits domaines isotropes dans un milieu anisotrope) (*figure 6-c*) qui prédominent. Pour $250 < n < 400$, nous sommes maintenant en présence d'un *sol nématique*. Pour $n \approx 250$, on observe une transition sol-gel et ainsi, pour des valeurs inférieures à 250, nous sommes en présence d'un *gel nématique*. On notera que ce système est quasi athermal jusqu'à ≈ 200 °C - une propriété rare dans le cas de mésophases organiques mais récurrente pour les mésophases à cœur minéral - et que le rapport des concentrations des phases isotrope et anisotrope dans le domaine biphasique vaut 1,4, en bon accord avec le modèle d'Onsager et Flory (1,3 - 1,4).

Ces suspensions ont, bien sûr, fait l'objet d'une étude approfondie par diffusion des rayons X aux petits angles. En plus d'avoir permis l'étude du facteur de forme de l'objet diffusant, ces études montrent que lors de la dilution de gels concentrés de V_2O_5, que l'on étudie par la mesure de la distance moyenne séparant les rubans, le gonflement se fait selon plusieurs régimes : (i) aux fortes concentrations en V_2O_5 ($n < 50$), le gonflement est à peu près unidimensionnel, ce qui implique que l'ordre local est lamellaire, en accord avec les propriétés d'intercalation du V_2O_5 ; (ii) aux faibles concentrations en V_2O_5, le gonflement est bien bidimensionnel comme on l'attend pour une phase nématique de particules en forme de bâtonnets (libre rotation des rubans autour de leur grand axe). L'intersection des deux régimes se trouve dans le domaine pour lequel la distance entre les rubans est de l'ordre de leur largeur (≈ 100 Å).

Si maintenant nous considérons l'effet d'un champ magnétique, il existe un domaine de concentration ($n \approx 250$-400) dans lequel la mésophase nématique peut être orientée (si $B \geq 0{,}2$ T pour $n \approx 400$) [21]. Ceci permet d'obtenir des échantillons dans lesquels les rubans ont leur grand axe orienté selon l'axe du champ magnétique (*figure 7*)[2]. Ce phénomène est difficile à interpréter car les échantillons ne présentent d'impuretés paramagnétiques (V^{IV}) qu'au niveau de traces. Dans tous les cas, l'effet coopératif caractéristique de l'ordre nématique joue un rôle clef. Dans le domaine gélifié, cet effet n'est plus observé, probablement du fait de l'élasticité. Bien que,

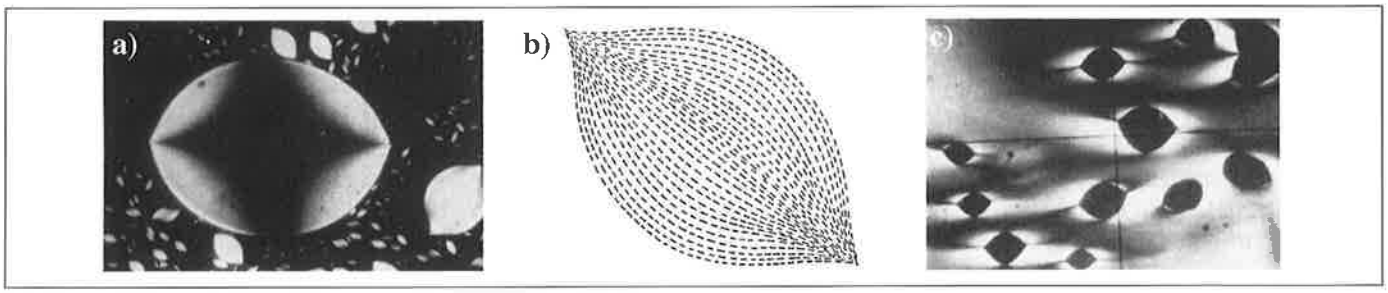

Figure 6 *- a) Texture à tactoïdes ; b) interprétation de l'organisation d'un tactoïde ; c) texture à atactoïdes (textures reprinted from ref. 25a, copyright (1967) with permission from the International Union of Crystallography).*

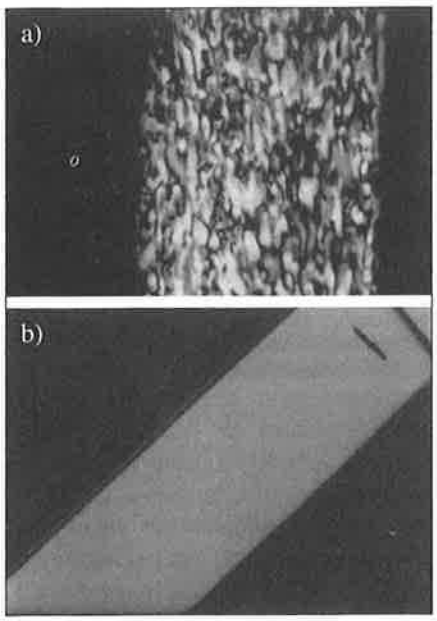

Figure 7 - Texture d'une suspension de V_2O_5 (0,13 mol L^{-1}) dans un capillaire plat observé au microscope optique en lumière polarisée entre polariseurs croisés. L'axe du polariseur et de l'analyseur sont parallèles aux bords des photos : a) échantillon non orienté, texture à fil ; b) le même échantillon orienté dans un champ magnétique de 1 T appliqué parallèlement à l'axe principal du capillaire (transmission maximale = rotation de 45° par rapport aux polariseur et analyseur ; pour un angle de 0°, l'extinction est complète et le capillaire apparaît totalement noir) (reprinted from ref. [21], copyright (1998) with permission from John Wiley & Sons).

pour ce système, les temps de réponses publiés sont probablement encore trop grands pour permettre d'envisager une application industrielle, cette dernière propriété révèle encore une fois des potentialités encore inexplorées des systèmes minéraux.

β-FeOOH, une phase smectique colloïdale

Les suspensions d'aiguilles de β-FeOOH dans l'eau acidifiée furent étudiées dès 1920 par H. Zocher [22], qui les appela en allemand « Schiller Schichten » (couches iridescentes) et qui sont maintenant connues sous le nom de « Schiller layers ». Cette irisation était provoquée par l'existence de plans équidistants, séparés d'une distance de l'ordre de quelques milliers d'angströms, comparable aux longueurs d'ondes du visible [23]. Ces plans sont formés de particules de β-FeOOH en forme de bâtonnets d'environ 5 000 Å de long pour 1 000 Å de diamètre. Cette organisation est donc tout à fait comparable à celle d'une phase smectique classique. On remarquera tout de même que, pour les smectiques organiques, la distance **d** de séparation des feuillets est généralement de l'ordre de la dizaine d'angströms !

L'observation de cette phase au microscope optique en lumière polarisée a permis l'observation de tactoïdes de forme plus arrondis que ceux obtenus avec V_2O_5 [24], mais aussi de textures caractéristiques de phases smectiques (*figure 8*) [25]. L'orientation du grand axe des particules a dans un premier temps, et sur la base d'une étude au microscope électronique, été supposée parallèle à ces couches, avant finalement d'être qualifiée comme normale aux plans des couches.

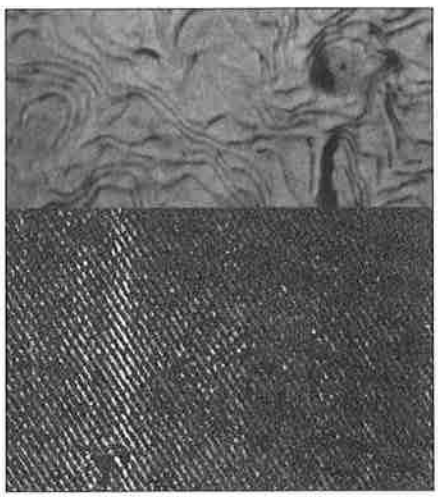

Figure 8 - Texture d'une suspension de FeOOH en suspension dans l'eau ; en haut, texture en marches d'escalier, les plans sont dans le plan de la figure (reprinted from ref. 25a, copyright (1967) with permission from the International Union of Crystallography) ; en bas, texture en couche, les plans sont perpendiculaires au plan de la figure (reprinted from ref. 25b, copyright (1983) with permission from Elsevier Science)].

On notera que ce système aussi est athermal, et que l'action d'un champ magnétique sur ces phases semble indiquer une orientation des particules du sol [24] (β-FeOOH). Enfin, une étude récente, effectuée par microscopie à force atomique sur de telles couches séchées [26], montre qu'il existe deux types d'organisation des particules au sein de ces couches : les bâtonnets sont juxtaposés selon un réseau carré déformé et sont inclinés par rapport à la normale aux couches, ou bien ils s'organisent totalement aléatoirement, à la façon d'un liquide. Ces études ont de plus permis de mettre en évidence l'existence de défauts et d'ondulations des couches.

L'obtention d'une phase smectique minérale est donc possible lorsque l'on dispose de particules anisotropes très monodispersés en taille, comme c'est le cas ici. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas d'acides tungstiques, mais ils sont moins bien documentés et, dans ce cas, les particules ont plutôt une forme de disques [7, 25, 27].

Les argiles montmorillonites sont-elles des cristaux liquides ?

Les argiles de la famille des montmorillonites sont des aluminosilicates lamellaires [28]. Ces argiles ont comme propriété de gonfler lorsqu'elles sont mises en présence d'eau. Ce gonflement est dû à l'insertion de molécules d'eau entre les feuillets, ce qui entraîne un phénomène d'exfoliation des plans cristallins. Plus on augmente la quantité d'eau, plus les plans se séparent les uns des autres, sans limitation en séparation, contrairement à d'autres argiles telle que la vermiculite.

Ces argiles sont utilisées dans de nombreux procédés industriels. Elles ont été très largement étudiées en tant que colloïdes modèles en forme de disques (10 Å d'épaisseur, de 300 à 3 000 Å de diamètre), mais aussi du fait de l'existence d'une phase gélifiée dont l'origine est encore controversée [29].

Dès 1938, Langmuir observa la formation de tactoïdes ainsi qu'une séparation en deux phases, l'une isotrope, l'autre anisotrope et biréfringente [9]. Il discuta de ce phénomène en relation avec les cristaux liquides, mais il conclut à un ordre tridimensionnel plutôt qu'à une mésophase. Plus tard, en 1956, Emerson, observa une texture en bande similaire à celle observée pour le virus de la mosaïque du tabac [30]. Enfin, et bien que de nombreuses recherches aient été effectuées sur ces gels par des méthodes de diffusion de la lumière, de rayons X ou encore de RMN, aucune n'a permis aux auteurs de conclure quant à la nature cristal liquide de ces gels. Or, d'un point de vue théorique, une transition d'Onsager vers un état nématique a été prédite pour ces suspensions [31].

Nous avons alors étudié deux systèmes de la famille des montmorillonites, la bentonite [$Na_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4O_{10})(OH)_2,zH_2O$] et la laponite B [$(Na_2Ca)_{x/2}(Li_xMg_{3-x})(Si_4O_{10})(OH)_2$, zH_2O] (une forme industrielle de l'hectorite), par l'observation en lumière polarisée de suspensions, à l'œil nu ainsi qu'au microscope optique [32]. Les textures observées par microscopie optique sur des gels concentrés de bentonite et de laponite sont typiques de phases nématiques (*figure 9*). Il a, d'autre part, été observé que lorsqu'on augmente la concentration en argile, on passe tout d'abord pour $c = c_G$, d'une solution isotrope à un gel isotrope, puis pour $c = c_{NI}$ d'un gel isotrope à un gel biréfringent (*figure 10 a-b*). Notons qu'aux concentrations comprises entre c_G et c_{NI}, de forts effets prétransitionnels sont observés (biréfringence d'écoulement et de choc) (*figure 10-c*). Nous sommes donc dans le cas inverse à celui constaté pour V_2O_5, car, ici, la transition sol-gel apparaît *avant* la transition isotrope-anisotrope. Nous verrons plus loin que ceci est lourd d'implications.

L'étude du diagramme de phase en fonction de la force ionique a été effectuée pour les deux systèmes (*figure 11*) et, pour la première fois, pour les deux transitions (sol-gel et isotrope/anisotrope, les précédentes études n'ayant portées que sur la première). De façon assez surprenante, dans le cas de la bentonite, on observe que la phase biréfringente est stabilisée lors de l'augmentation de la force ionique. Cet effet, qui contredit la plupart des théories, avait néanmoins été prédit lors d'une étude de physique statistique de la transition I/N qui prenait en considération les interactions électrostatiques [31].

Nous nous trouvons donc devant le problème suivant : l'anisotropie observée dans les gels pour les concentrations supérieures à c_{NI} provient-elle d'une orientation due à l'existence d'une phase nématique thermodynamiquement stable, ou bien est-elle due à une orientation induite par un écoulement (biréfringence d'écoulement) qui se trouve gelée en l'état du fait de la prise en gel ? Dans ce dernier cas, il s'agirait d'un état cinétiquement contrôlé (hors d'équilibre) et non plus thermodynamique, et l'on ne pourrait parler de mésophases. Les points confirmant la nature thermodynamique de cette phase sont les suivants :

- L'observation de la texture observée pour les tubes gélifiés tels que $c > c_{NI}$ montre que le nombre de défauts diminue. Si donc les défauts peuvent relaxer, cela veut dire que les particules ne sont pas figées, et donc que la relaxation complète vers un état isotrope est possible. Or, ces échantillons restent biréfringents, même après 4 ans.
- Une séparation de phases a été observée par Langmuir ainsi que par nous-mêmes, occasionnellement.
- Des solutions telles que $c > c_{NI}$ ont été préparées par évaporation lente (≈ 1 mois) et sans aucune agitation des

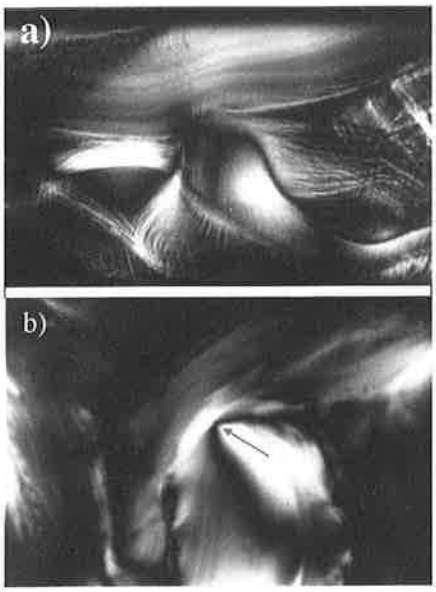

Figure 9 *- Observations au microscope optique en lumière polarisée de gel aqueux d'argiles, (a) bentonite, 0,44 g/cm³ ; (b) laponite, détail d'une singularité (0,034 g/cm³), voir flèche.*

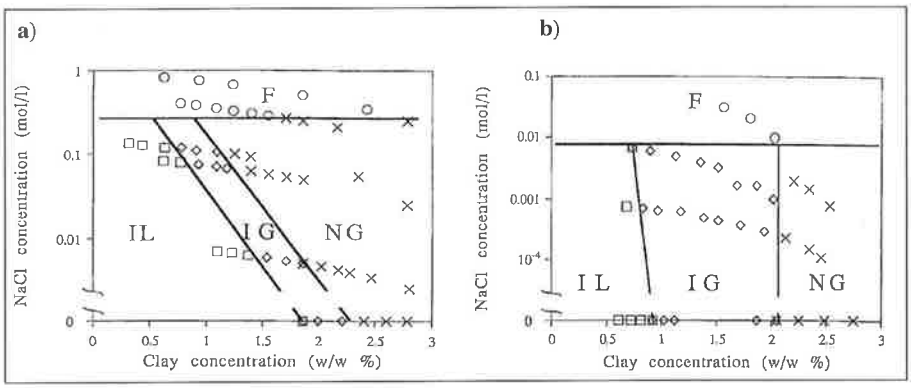

Figure 11 *– Diagramme de phase de suspensions d'argiles en fonction de la concentration en NaCl (o, F) échantillon floculé ; (□ , IL) échantillon isotrope liquide ; (◊, IG) échantillon isotrope gel ; (xn, NG) échantillon nématique gel : a) pour la bentonite, $C_G \approx 0{,}009$ g/cm³, $C_{NI} \approx 0{,}024$ g/cm³ ; b) pour la laponite. $C_G \approx 0{,}018$ g/cm³, $C_{NI} \approx 0{,}020$ g/cm³.*

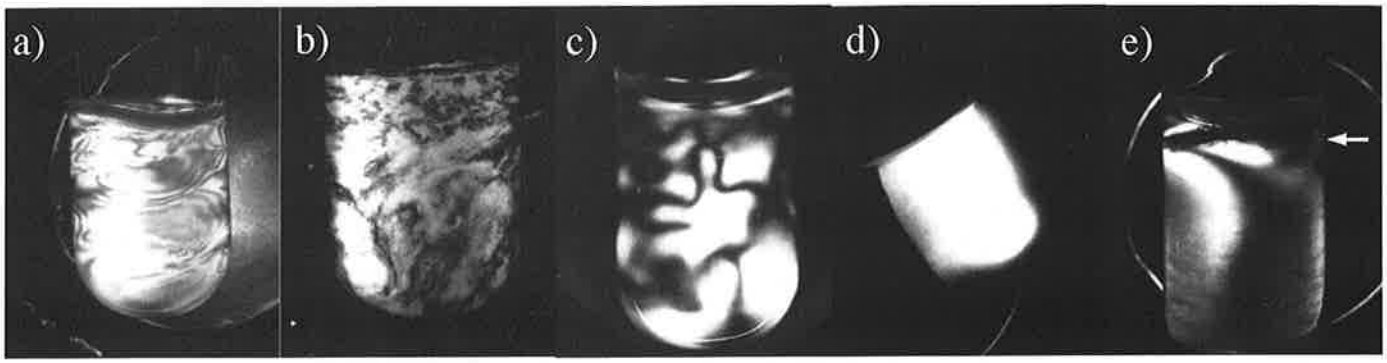

Figure 10 *- Tubes de suspensions aqueuses d'argiles observés entre polariseurs croisés ; (a) bentonite @ 0,043 g/cm³ ; (b) laponite @ 0,065 g/cm³ ; (c) Biréfringence d'écoulement, bentonite @ 0,019 g/cm³ (au repos, ce tube apparaît totalement éteint) ; (d) exemple d'un échantillon orienté en position allumée (il apparaît éteint lorsque vertical), ici dans le cas de la laponite ; (e) bentonite gel @ 0,020 g/cm³ additionnée d'eau salée (la flèche indique l'interface).*

tubes dont les concentrations initiales se situent dans le domaine non gélifié ($c < c_G$). Si l'orientation était due à un écoulement, avec un tel mode de préparation - aucun écoulement n'a été appliqué - aucune biréfringence ne devrait être observée, même pour $c > c_{NI}$. Or, après une lente évaporation, non seulement les tubes sont biréfringents, mais de plus, nous avons obtenu des monodomaines orientés de façon reproductible (*figure 10 d*).

• Nous avons vu qu'il y avait stabilisation de la phase biréfringente par augmentation de la force ionique. Nous avons donc pris deux tubes de concentrations légèrement inférieures à c_{NI} (gel isotrope). Sur le gel du premier, nous avons déposé une fine couche d'eau pure, sur le second une fine couche d'eau saturée en NaCl. Après une semaine, l'observation montre l'absence de biréfringence pour le premier tube et l'apparition d'un gradient de biréfringence (biréfringence la plus élevée à l'interface avec la solution saline) pour le second (*figure 10 e*).

Ainsi, tout nos résultats sont cohérents et nous ont amené à la conclusion de *l'existence d'une phase nématique thermodynamique* [32]. Des travaux très récents réalisés par RMN, rhéologie et par étude de la pression osmotique, obtenus par A. Delville et collaborateurs, d'une part, et par P. Levitz et collaborateurs, d'autre part, ont confirmé notre diagramme de phase ainsi que la nature thermodynamique de cette transition d'ordre-désordre [33]. Ainsi, l'existence d'un domaine nématique dans le diagramme de phase, et la possibilité de produire de façon reproductible des monodomaines orientés à *l'échelle du centimètre*, pourraient être mis à profit dans le domaine des matériaux à piliers afin d'obtenir des matériaux *in fine* mieux structurés.

Enfin, une mésophase nématique a aussi pu être identifiée très récemment sur un système de disques colloïdaux ne présentant pas de transition sol-gel, ce qui en fait un système idéal pour la validation des modèles théoriques. Il s'agit de particules de gibbsite, $Al(OH)_3$, greffées avec du polyisobutène et qui présentent un rapport d'anisotropie de l'ordre de 11 (ce rapport est maintenant défini comme le rapport du diamètre des particules à leur épaisseur) [34].

Perspectives et conclusions

Seuls les systèmes ayant fait l'objet d'une étude suffisamment approfondie ont été présentés ici. Néanmoins, il faut savoir que d'autres systèmes ont été mentionnés dans la littérature sans que leur étude ait encore permis d'aboutir à une conclusion définitive. Ce qu'il faut garder à l'esprit, c'est que la diversité des exemples développés dans ce manuscrit doit mettre en alerte le lecteur sur le fait que les systèmes, les sols, utilisés couramment, s'ils sont à base d'unités structurales anisotropes, sont peut être des matériaux mésomorphes et que cette propriété peut alors être mise à profit pour une meilleure compréhension/optimisation des conditions de synthèse, de mise en forme, etc. En général, le problème est souvent d'atteindre la concentration nécessaire pour permettre une transition de mise en ordre et celle-ci sera d'autant plus élevée que les colloïdes seront peu chargés.

Par ailleurs, nous avons mis en exergue la grande diversité dans la nature des systèmes colloïdaux étudiés. En effet, si tous peuvent être considérés comme des colloïdes, car tous ont au moins une de leur dimension qui est très importante, les systèmes minéraux présentés ici vont du polymère rigide « moléculaire » ($Li_2Mo_6Se_6$) aux cristallites anisotropes de matériaux tridimensionnels (FeOOH). Observons que l'on est passé graduellement de l'un à l'autre, d'objets en ruban « moléculaires » (V_2O_5), à des feuillets parfaitement exfoliés (argiles montmorillonites) et puis à des cristallites anisotropes de matériaux à structure bidimensionnelle (boehmite). Bien plus, dans certains cas, les unités élémentaires impliquées sont parfois même visibles au microscope optique, soit une différence de taille de deux voire trois ordres de grandeurs par rapport aux mésomorphes thermotropes organiques classiques.

Au bilan, l'intérêt principal des mésophases à cœur minéral réside justement dans leur différence de nature physico-chimique, ce qui fait que leurs propriétés optiques, physiques et mécaniques, qui n'ont encore que très peu été étudiées, sont et seront probablement très complémentaires de celles des cristaux liquides actuels. Un autre atout considérable est le moindre coût de certains de ces systèmes, qui souvent sont d'origine naturelle. Ainsi, des brevets ont été déposés pour des matériaux composites à base d'argiles dans lesquels les feuillets sont orientés parallèlement les uns aux autres afin d'en améliorer les propriétés mécaniques ou la perméabilité aux gaz.

Enfin, tout système soluble dont l'unité structurale est anisotrope dans le solide n'est pas nécessairement un cristal liquide lyotrope potentiel. En effet, un polymère en solution est beaucoup moins contraint qu'à l'état solide, il faut donc prendre en compte les propriétés élastiques du polymère, qui peut se révéler alors être très flexible, voire se fragmenter, comme nous venons de le montrer sur un polyélectrolyte unidimensionnel $_\infty^1[MPS_4]^-$ (M = Ni, Pd) [35].

Remerciements

Nous sommes reconnaissants à Patrick Davidson du Laboratoire de physique des solides d'Orsay, pour l'intérêt qu'il a su témoigner à ce sujet et pour la fructueuse collaboration qui s'est depuis engagée. Nous tenons à remercier l'École Normale Supérieure, le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie ainsi que celui des Affaires étrangères, le CNRS, l'université de Nantes et la région Pays-de-Loire, pour leur soutien financier.

Notes

[1]n représente le nombre de molécules d'eau par unité formulaire V_2O_5 (V_2O_5, n H_2O). C'est une façon d'exprimer la concentration.

[2]Notons que la possibilité d'obtenir des échantillons alignés a permis de calculer le paramètre d'ordre nématique à la transition, $S \approx 0,75$ contre 0,80 prévu par Onsager. Il y a donc ici aussi très bon accord sur la plupart des points avec la théorie de Onsager modifiée pour des bâtonnets chargés.

Références

[1] Articles de revue sur ce sujet : Davidson P., Batail P., Gabriel J.-C.P., Livage J.,

Sanchez C., Bourgaux C., *Prog. Polym. Sc.*, **1997**, *22*, p. 913 ; Sonin A.S., *Colloid J.*, **1998**, *60*, p. 129.

[2] Reinitzer F., *Sitzungsber. Math.-Natur-Wiss. Kl, Kaiser. Akad. Wiss.*, **1886**, *94*, part II, p. 719.

[3] Lehmann O., *Ann. Phys.*, **1895**, *56*, p. 771.

[4] Majorana Q., *Phys. Ztsch.*, **1902**, *4*, p. 145.

[5] Diesselhorst H., Freundlich H., Leonard B., *Elster-Geitel-Fortschrift*, **1915**, p. 453.

[6] Freundlich H., *Electrochemie*, **1916**, *22*, p. 27.

[7] a) V_2O_5 et FeOOH : Zocher H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, *147*, p. 91 ; b) H_2WO_4 : Zocher H., Jacobsohn K., *Koll. Beih.*, **1929**, *28*, p. 167.

[8] Friedel G., The Mesomorphic State of Matter, *Ann. Phys.*, **1922**, *18*, p. 273.

[9] Langmuir I., *J. Chem. Phys.*, **1938**, *6*, p. 873.

[10] Synthèse de $M_2Mo_6Se_6$ a) (M = Tl, In) : Potel M., Chevrel R., Sergent M., *Acta Cryst. B*, **1980**, *36*, p. 1545 ; b) (M = Li, Na, K, Rb, Cs) Tarascon J.-M., Hull G. W., DiSalvo F. J., *Mater. Res. Bull.*, **1984**, *19*, p. 915.

[11] Tarascon J.-M., DiSalvo F.J., Chen C.H., Carrol P.J., Walsh M., Rupp L., *J. Solid State Chem.*, **1985**, *58*, p. 290.

[12] Thèse de doctorat de Jean-Christophe Gabriel (université d'Orsay), **1993**.

[13] a) Davidson P., Gabriel J.-C., Levelut A.-M., Batail P., *Europhys. Lett.*, **1993**, *21*, p. 317 ; b) Davidson P., Gabriel J.-C., Levelut A.-M., Batail P., *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, p. 665.

[14] Golden J.H., DiSalvo F. J., Fréchet J.M.J., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, p. 232.

[15] a) Onsager L., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1949**, *51*, p. 627 ; b) Flory P.J., *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **1956**, 234, p. 73.

[16] Zocher H., Török C., *Z. Kolloid*, **1962**, *180*, p. 41.

[17] a) Méthode numérique : Lekkerkerker H.N.W., Coulon P., van der Haegen R., Deblieck R., *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, p. 3427 ; b) Solution analytique des équations : Odijk T., Lekkerkerker H.N.W., *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, p. 2090 ; c) Prédiction de l'existence d'un mode triphasé : Birshtein T.M., Kolegov B.I., Pryamitsyn V.A., *Vysokomol. Soyed.*, **1988**, *A30*, p. 348 ; d) Étude du mode triphasé : Vroege G.J., Lekkerkerker H.N.W., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, p. 3601.

[18] Voir par exemple : a) Donkai N., Hoshino H., Kajiwara K., Miyamoto T., *Makromol. Chem.*, **1993**, *194*, p. 559 et références incluses ; b) Buining P.A., Lekkerkerker H.N.W., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, p. 11510.

[19] a) Hoshino H., Yamana M., Donkai N., Sinigerski V., Kajiwara K., Miyamoto T., Inagaki H., *Polymer Bulletin*, **1992**, *28*, p. 607 et références incluses ; b) Buitenhuis J, Donselaar L.N., Buining P.A., Stroobants A., Lekkerkerker H.N.W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *175*, p. 46.

[20] Davidson P., Bourgaux C., Schoutteten L., Sergot P., Williams C., Livage J., *J. de Physique II France*, **1995**, *5*, p. 1577.

[21] Commeinhes X., Davidson P., Bourgaux C., Livage J., *Adv. Mater.* **1997**, *9*, p. 900.

[22] Zocher H., Jacobsohn K., *Kolloid Beih.*, **1929**, *28*, p. 167.

[23] a) Heller W., *Compt. Rend.*, **1935**, *201*, p. 831 ; b) Heller W., in *Polymer Colloids II*, E. Fitch Ed., Plenum Press, New York, États-Unis, **1980**, et références incluses.

[24] Coper K., Freundlich H., *Trans. Faraday Soc.*, **1937**, *33* (190), p. 348 ; b) Mackay A.L., *Mineral. Mag.*, **1962**, *33*, p. 270.

[25] a) Zocher H., Torok C., *Acta Cryst.*, **1967**, *22*, p. 751 ; b) Maeda Y., Hachisu S., *Colloids Surf.*, **1983**, *6*, p. 1.

[26] Maeda H., Maeda Y., *Langmuir*, **1996**, *12*, p. 1446.

[27] Furusawa K., Hachisu S., *J. Coll. Interf. Sci.*, **1968**, *28*, p. 167.

[28] Van Olphen H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, **1977**.

[29] Mourchid, A., Delville A., Lambard J., Lecolier E., Levitz, P., *Langmuir*, **1995**, *11*, p. 1942 et références incluses.

[30] Emerson W. W., *Nature*, **1956**, *178*, p. 1248.

[31] Forsyth P.A., Marcelja J.S., Mitchell D.J., Ninham B.W., *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **1978**, *9*, p. 37.

[32] Gabriel J.-C. P., Sanchez C., Davidson P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 11139.

[33] a) Porion P., Faugere M.P., Lecolier E., Gherardi B., Delville A., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 3477 ; b) Mourchid A., Levitz P., *Phys. Rev. E*, **1998**, *57*, p. R4887.

[34] Van der Kooij F. , Lekkerkerker H.N.W., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 7829.

[35] Sayettat J., Bull L.M., Gabriel J.-C. P., Jobic S., Fourmigué M., Batail P., Brec R., Inglebert R.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 1711.