

N° d'ordre : 381

50376  
1989  
87

50376  
1989  
87

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

en

**SCIENCES DES MATERIAUX**

par



**Abdelmajid ELOUATIB**

**PHASES METASTABLES ET CINETIQUE DES  
TRANSFORMATIONS DE PHASE DANS LES CRISTAUX  
LIQUIDES GELES : EBBA et OHMBBA**

Soutenue le 29 Juin 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

R. FOURET,	Professeur à l'Université de Lille I	Président
M. MORE,	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Rapporteur
G. PEPY,	Ingénieur au CEN, Lab. L. Brillouin, Saclay	Rapporteur
M. DESCAMPS,	Professeur à l'Université de Lille I	Examinateur
C. GORS,	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Invitée

*A MES PARENTS*

*A MA FEMME*

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, dans le Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (CNRS URA 801), dirigé par Monsieur le Professeur H. FONTAINE, qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ma reconnaissance envers Monsieur le Professeur R. FOURET, qui par sa compétence a grandement facilité la réalisation de ce travail et me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Monsieur G. PEPY et Monsieur M. MORE ont accepté de juger ce travail. C'est un très grand honneur pour moi et je les en remercie vivement. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur M. DESCAMPS pour avoir accepté de faire partie du jury et pour son intérêt dans les discussions .

C. GORS m'a fait profiter de ses compétences, son aide constante et précieuse a facilité l'aboutissement de ce travail. Je lui suis très redevable et tiens à lui exprimer ma reconnaissance.

Que les professeurs M. SORAI et S. SEKI de l'Université de OSAKA (JAPON), qui nous ont fourni dans de très brefs délais les premiers échantillons de OHMBBA, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

M. MULLER et D.PREVOST ont synthétisé et purifié les produits. Qu'ils trouvent dans ces lignes l'expression de ma chaleureuse et amicale reconnaissance.

Mes remerciements vont à G. ODOU, qui a souvent résolu les problèmes de cryogénie et également à M. FOULON pour son soutien dans les moments difficiles.

Un grand merci à Monsieur RAFFAUD pour la réalisation des dessins de ce mémoire et à Monsieur FAUQUEMBERGUE pour la reproduction de cette thèse.

## Table des Matières

Chapitre 1	<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
Chapitre 2	<u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	7
2.1	<u>Conditions experimentales</u> . . . . .	8
2.1.1	<u>Diagramme de rayons X</u> . . . . .	8
2.1.2	<u>Description du dispositif expérimental</u> . . . . .	8
2.1.3	<u>Dispositif basse température</u> . . . . .	14
2.2	<u>Analyse de la diffraction X</u> . . . . .	15
2.2.1	<u>Correction des intensités mesurées</u> . . . . .	15
2.2.2	<u>Analyse des profils des raies</u> . . . . .	15
2.2.3	<u>Calcul des distances interréticulaires</u> . . . . .	18
Chapitre 3	<u>ETUDE DE EBBA</u>	21
3.1	<u>Etudes antérieures</u> . . . . .	22
3.1.1	<u>Analyse thermique différentielle</u> . . . . .	22
3.1.2	<u>Spectroscopie Raman et diffraction</u> <u>neutronique</u> . . . . .	25
3.1.3	<u>La phase stable cristalline C4</u> . . . . .	25
3.2	<u>Séquences de transformations de phases</u> . . . . .	28
3.2.1	<u>Refroidissement lent de la phase nématique</u> . . . . .	28
3.2.2	<u>Trempe rapide de la phase nématique</u> . . . . .	28
3.3	<u>Etude des phases</u> . . . . .	32
3.3.1	<u>Phase nématique</u> . . . . .	32
3.3.2	<u>Phase C1</u> . . . . .	34
3.3.3	<u>Phase C2</u> . . . . .	44
3.3.4	<u>Cinétique de transformation de phase C1 vers</u> <u>C2</u> . . . . .	49
3.3.5	<u>phase métastable C3</u> . . . . .	63
3.3.6	<u>Cinétique de transformation de phase C2 vers</u> <u>C3</u> . . . . .	69
3.3.7	<u>Phase cristalline stable C4</u> . . . . .	72

Chapitre 4	<b>ETUDE DE OHMBBA</b>	75
4.1	<b><u>Etudes antérieures.</u></b>	76
4.1.1	<b><u>Synthèse de OHMBBA</u></b>	76
4.1.2	<b><u>Analyse thermique</u></b>	78
4.2	<b><u>Séquences de transformations de phases.</u></b>	80
4.2.1	<b><u>Refroidissement lent de la phase nématique.</u></b>	80
4.2.2	<b><u>Comportement thermique après trempe.</u></b>	80
4.3	<b><u>Etude des mésophases.</u></b>	83
4.3.1	<b><u>Phases nématique et nématique gelée.</u></b>	83
4.3.2	<b><u>Phases smectiques.</u></b>	89
4.4	<b><u>Cinétique de transformations de phases C0 vers C1 vers C2.</u></b>	105
Chapitre 5	<b><u>CONCLUSION</u></b>	121

Chapitre 1

**INTRODUCTION GENERALE**

Un certain nombre de composés organiques présentent au refroidissement des phases thermodynamiquement stables qui apparaissent entre le liquide isotrope et la phase cristalline stable. Celles-ci, appelées mésophases, ont des propriétés qui sont intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un solide ordonné. Les mésophases se répartissent en deux grandes familles : *les cristaux plastiques et les cristaux liquides*.

Dans les *cristaux plastiques*, les molécules sont le plus souvent globulaires, elles sont situées aux noeuds d'un réseau cristallin et présentent un désordre d'orientation.

Les *cristaux liquides* sont eux constitués de molécules allongées possédant le plus souvent un "coeur" aromatique rigide et à chaque extrémité des chaînes flexibles telles que les chaînes alkyl ou alkoxy. Les phases se classent en deux types principaux : le type nématique (N) et le type smectique (Sm), [1].

La *phase nématique* se caractérise par un désordre de position des molécules, mais il existe une orientation commune des grands axes moléculaires, (figure-I-1)

Dans les *phases smectiques*, les centres de gravité des molécules sont répartis en couches parallèles et les grands axes moléculaires sont parallèles entre eux, (figure-I-1)

En 1923, M. de Broglie et E. Friedel [2] obtiennent les premiers diagrammes de rayons X sur les phases smectiques, ils concluent à la répartition des molécules en couches équidistantes, l'ordre à l'intérieur des couches étant de type liquide, les axes moléculaires sont soit perpendiculaires aux couches smectiques (smectique A), soit inclinés (smectique C), (figure-I-1).

En 1932, K. Hermann et A.H. Krummacher [3] mettent en évidence un nouveau type de phases smectiques, qui présentent un ordre périodique à l'intérieur des couches, dont le smectique B où les centres de gravité sont situés aux noeuds d'un réseau périodique hexagonal (figure-I-1) appelé phase smectique ordonnée.

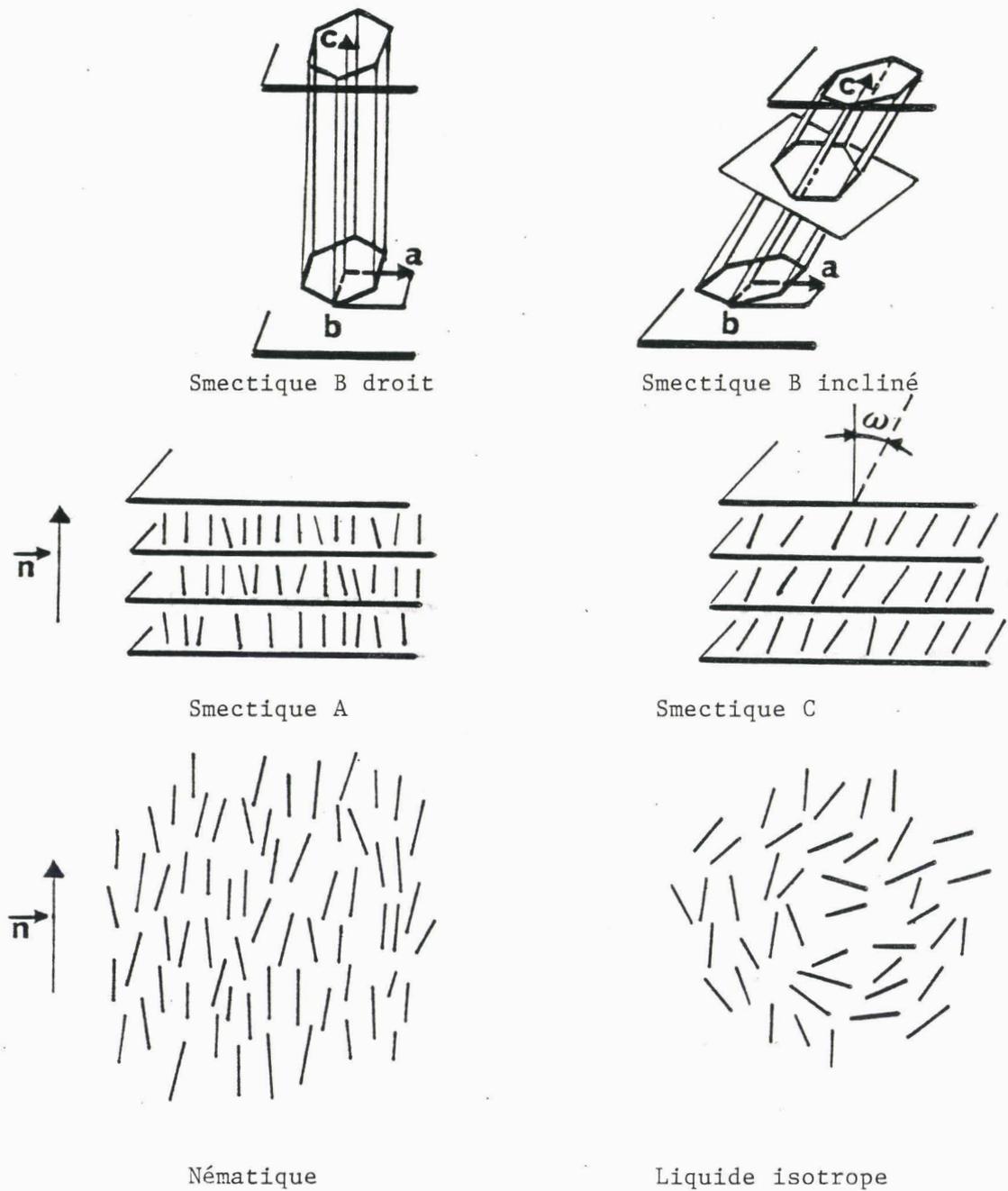


figure-I-1 : Arrangement des molécules dans certaines phases cristal liquide et en phase liquide isotrope. Les molécules sont schématisées par des bâtonnets.

Récemment, des travaux sur des cristaux liquides ont montré que ces phases pouvaient être suffisamment refroidies et l'on observe alors un processus de vitrification. Comme dans le cas d'un verre ordinaire, la phase nématique est rendue métastable par refroidissement et se transforme finalement en verre. Cette phase possède certaines propriétés des verres usuels, mais sa structure conserve le caractère orientationnel de la phase nématique dont elle est l'image gelée. Sorai et coll.[22], ont étudié le phénomène de transition vitreuse dans de tels systèmes et ont mis en évidence le saut de  $C_p$  caractéristique d'une transition vitreuse. Ils ont désigné par "*cristal liquide vitreux*", l'état obtenu en dessous de la température  $T_g$  de transition vitreuse.

D'autres travaux ont montré que le réchauffement d'une phase liquide trempée peut produire des états solides, (mésophases solides), qui sont intermédiaires entre un verre ordinaire (phase nématique gelée) et la phase cristalline stable [4,5,6]. Si de telles transitions entre mésophases solides ont été largement étudiées [5], à ce jour peu de travaux rendent compte, même partiellement, de la structure de ces phases.

Des travaux antérieurs sur EBBA et OHMBBA [7,8,9,10], ont montré que ces deux composés présentent un tel comportement au réchauffement de la phase trempée. Nous avons tenté par une étude détaillée en diffraction X de caractériser la structure de chaque phase, en particulier pour prouver l'existence de mésophases solides et proposer un diagramme de phases, [11,12].

D'autre part, nous avons suivi les cinétiques de transformations qui présentent deux intérêts principaux.

Le premier est purement "expérimental". L'observation de la transformation, à température constante, sert à déterminer avec précision la fin de la transformation et permet ainsi d'éviter tout mélange de phases. Les phases sont alors clairement identifiées.

Le second est théorique. Il consiste en l'étude des évolutions temporelles associées à une transformation d'une phase métastable vers une phase métastable plus stable (ou vers une phase stable). Il s'agit ici d'une étude dans des systèmes fortement anisotropes, puisque la transformation soit conduit à une phase smectique, soit correspond au passage d'un smectique monocouche vers un smectique bicouche.

Dans le chapitre II, nous exposerons les techniques expérimentales et préciserons les modèles structuraux utilisés. Le chapitre III sera consacré à l'étude des phases et des transformations de phases dans EBBA. La même étude sur OHMBBA est exposée dans le chapitre IV.

Enfin nous concluons dans le chapitre V.



## Chapitre 2

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## 2.1 Conditions expérimentales

### 2.1.1 Diagramme de rayons X

Par divers traitements thermiques d'une phase liquide isotrope ou cristal liquide nématique, on obtient des phases solides des matériaux que l'on étudie par diffraction X. Le caractère monotrope des transformations ne permet pas de travailler sur des échantillons monocristallins.

Si les microcristaux obtenus ne sont pas orientés de façon aléatoire, la rotation de l'échantillon autour de l'axe vertical n'élimine que les orientations préférentielles normales à l'axe. Nous avons vérifié sur des films que les anneaux de Debye-Scherrer obtenus étaient bien d'intensité constante. Il n'y aurait donc pas dans ses phases solides d'orientation préférentielle parallèlement à l'axe. L'analyse de l'intensité diffractée dans le plan équatorial est donc suffisante dans le cas de ces échantillons sans orientation préférentielle.

Par contre, pour les cas où l'on peut supposer l'existence d'orientation préférentielle, telles que les phases nématiques, les phases nématiques gelées et lors des expériences sous champ, il serait nécessaire d'explorer l'espace réciproque en dehors du plan équatorial. Le détecteur courbe et son environnement (chambre basse température et électroaimant) ne permettent pas cette étude.

### 2.1.2 Description du dispositif expérimental

Les expériences de diffraction X ont été effectuées sur le montage décrit en figure-II-1

Le faisceau de rayons X produit par un tube classique au cuivre, de puissance 800 watts, est rendu monochromatique par réflexion sur une lame de graphite plane. L'élimination de la raie  $K_{\beta}$  donne un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_{K_{\alpha}}=1.54 \text{ \AA}$ . La divergence du faisceau est réduite par un collimateur de diamètre 0.8 mm.

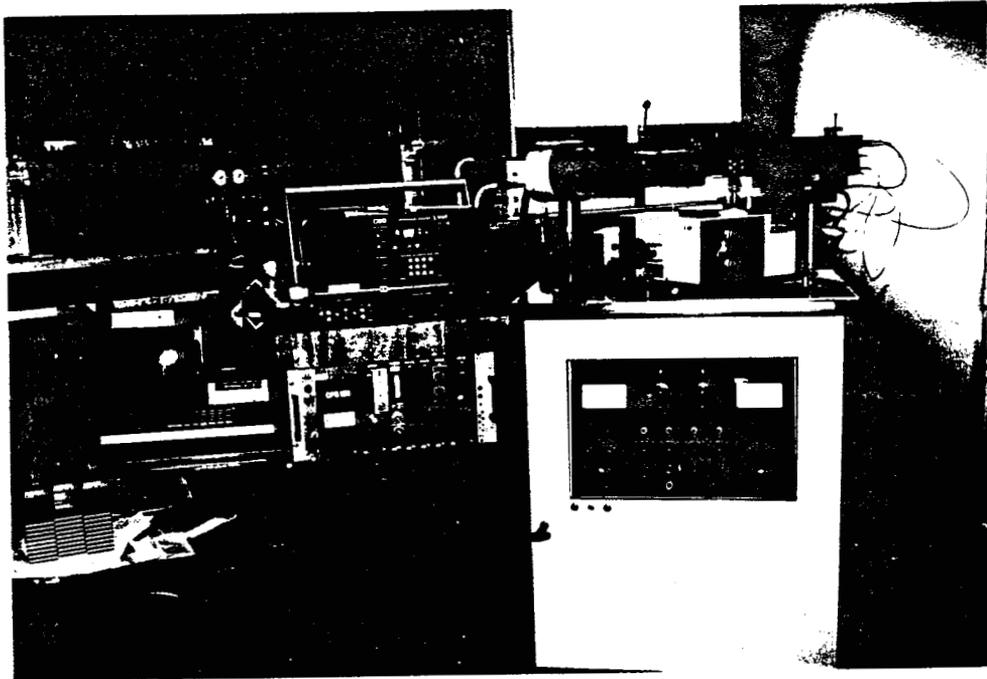


figure II-1-a : Vue d'ensemble du dispositif du détecteur courbe.

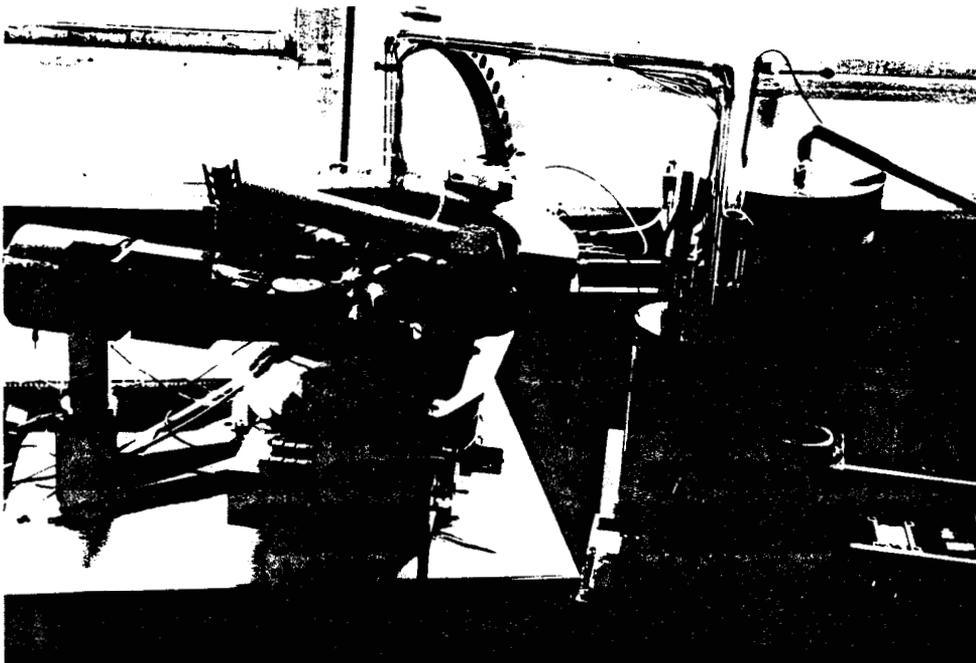
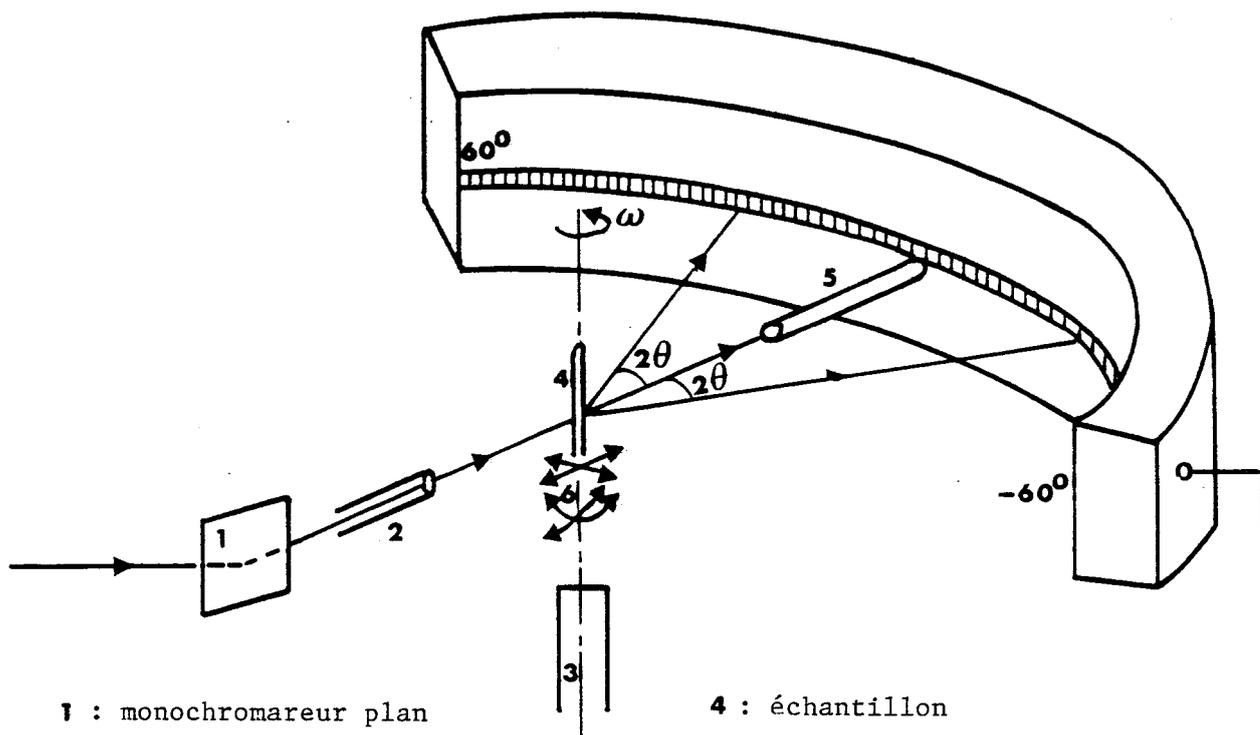
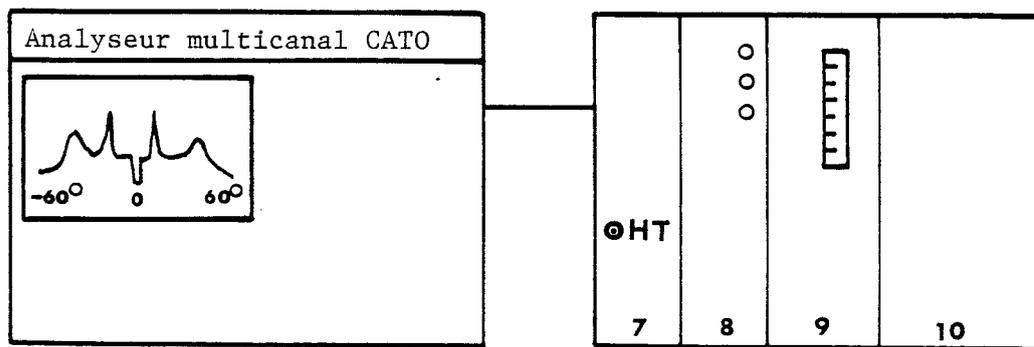


figure II-1-b : Dispositif avec le champ magnétique.



- 1 : monochromareur plan
- 2 : collimateur cylindrique
- 3 : moteur ( 1tour/mn )

- 4 : échantillon
- 5 : puits
- 6 : tête goniométrique



- contrôle des paramètres
- de visualisation
- d'acquisition
- de transfert des données

- 7 : contrôle de la haute tension
- 8 : contrôle du gaz de balayage
- 9 : contrôle de l'intensité
- 10 : contrôle de la ligne à retard

figure-II-2 : Schéma du dispositif diffractométrique.

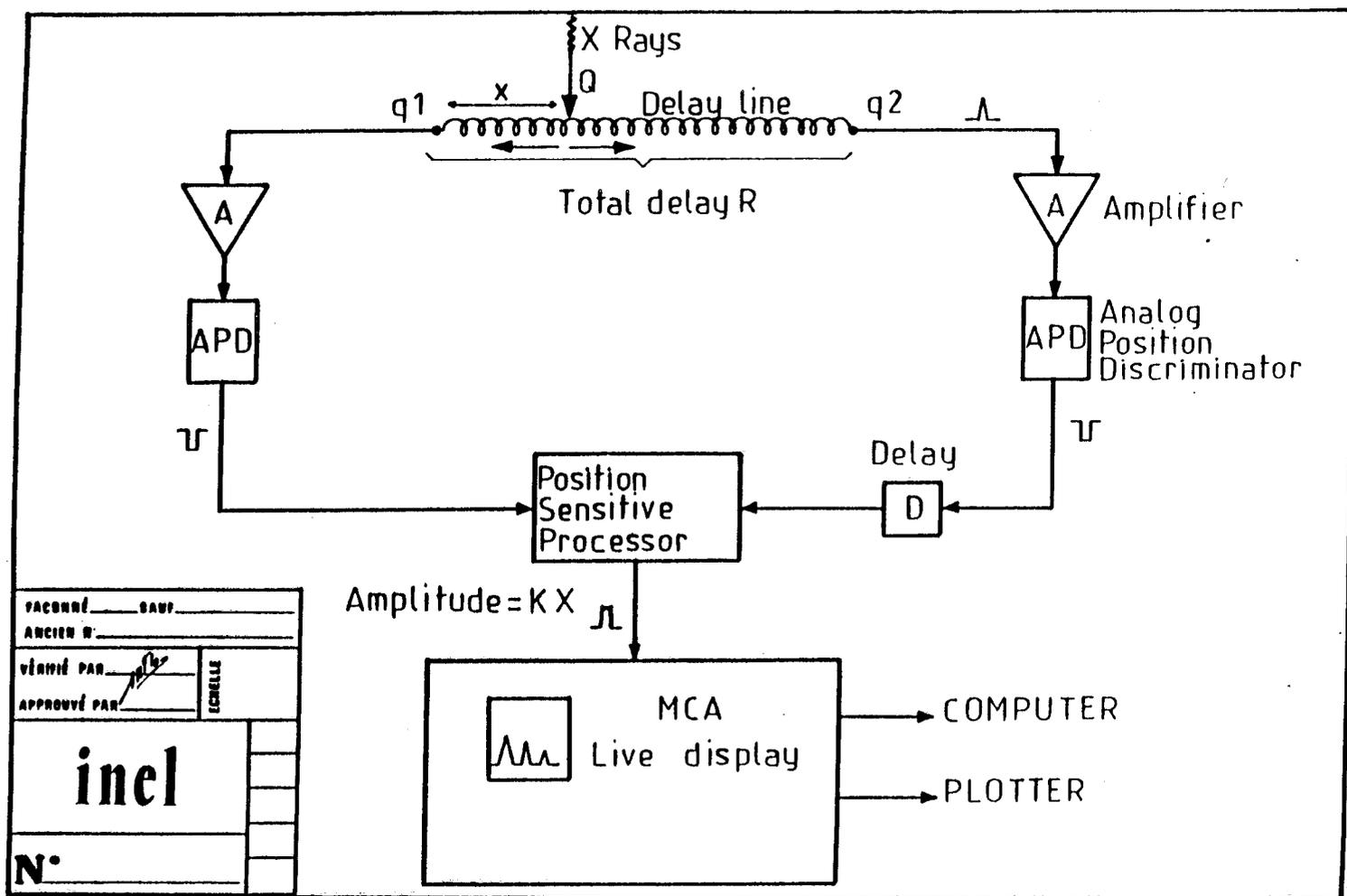


Figure II-3 : Schéma du dispositif électronique du détecteur.

L'échantillon a été scellé dans un capillaire de verre de Lindemann de diamètre (1.0, 0.7, 0.5, 0.3 mm) et monté sur une tête goniométrique. La tête goniométrique peut être placée :

- soit sur une platine à rotation manuelle, lors de l'utilisation d'un champ magnétique.

- soit sur un moteur qui permet la rotation de l'échantillon à raison de un tour/minute.

Dans les deux cas, un système de translation permet d'aligner l'axe de rotation dans le faisceau de rayons X incident.

Les mesures des intensités diffractées sont réalisées à l'aide d'un détecteur courbe (CPS120, INEL), couvrant un domaine angulaire de  $-60^\circ$  à  $+60^\circ$  en  $2\theta$ , sur une hauteur de 8mm. Le rayon de courbure du détecteur est de  $225 \pm 0.5$  mm, son centre doit coïncider avec l'axe de rotation de l'échantillon.

La position et l'intensité des pics sont mesurées au moyen d'un dispositif à ligne à retard, (figure-II-2), [13] et traitées par un analyseur multicanal (CATO, SILENA), puis visualisées sur l'écran. A la fin de chaque mesure le résultat est transféré sur ordinateur.

Le dépouillement des résultats s'effectue en notant les positions des pics en canaux de part et d'autre du "puits" (piège en plomb). La distance,  $x_d - x_g = x_d - x_g$  ( $x_g$ : position à gauche du puits,  $x_d$ : position à droite du puits) est convertie en angle de diffraction  $2\theta$  au moyen de la formule:

$$4\theta = a * x_{d-g}$$

ou

$$2\theta (d \text{ ou } g) = a * (x (d \text{ ou } g) - b)$$

a, b sont des constantes, déterminées au moyen d'un composé étalon (Aluminium).

$$a = 0.0286^\circ/\text{canal}$$

$$b = -2048 \text{ canal}$$

La résolution expérimentale, mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie incidente est de  $(2\theta) = 0.3^\circ$ .

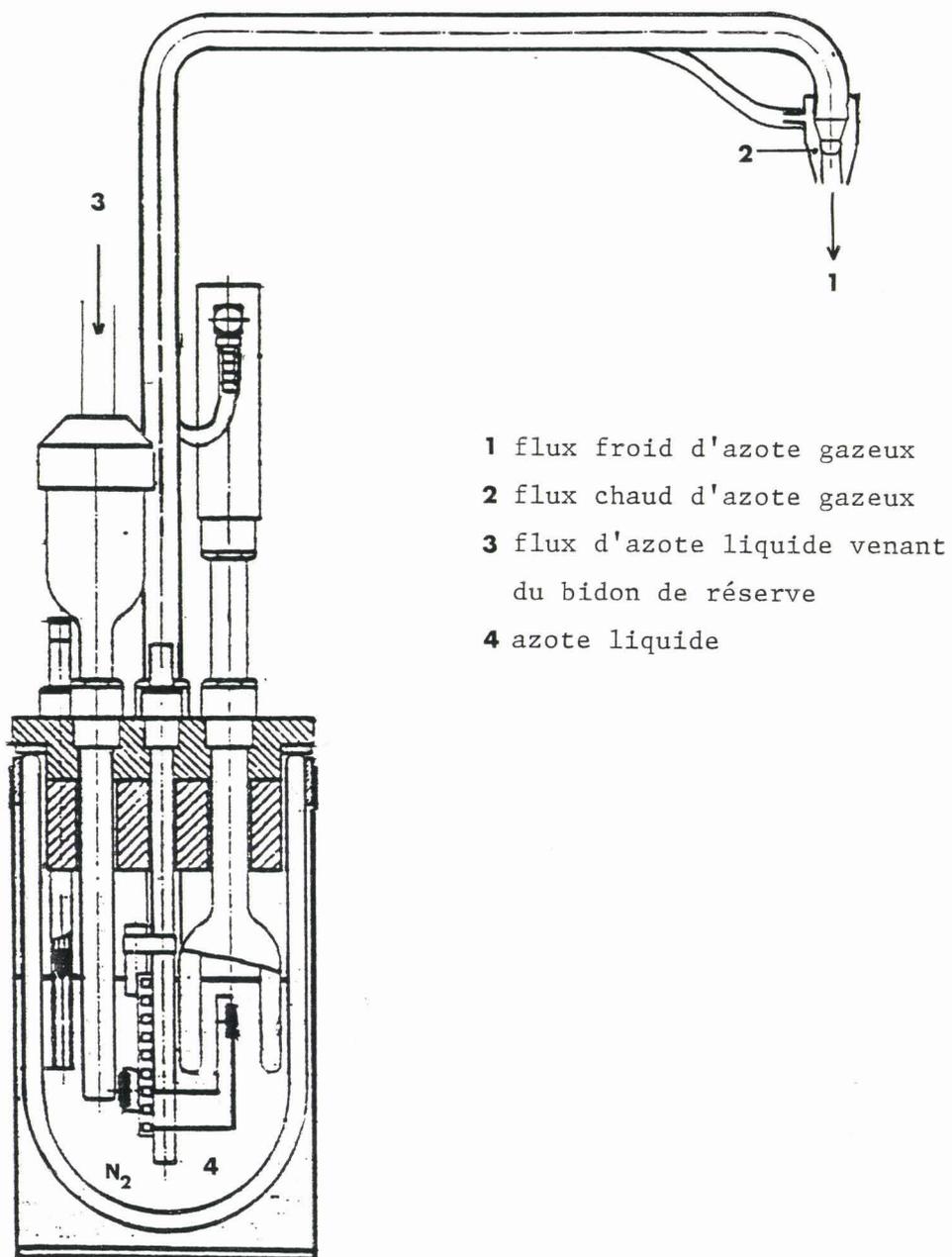


figure II-4 : Cryostat basse température.

Les expériences sous champ magnétique ont été faites à l'aide d'un électroaimant, (figure-II-1-b). Celui-ci donne un champ magnétique d'au plus 8koe ,horizontal et perpendiculaire au rayon incident. Son encombrement ne permet pas de faire tourner le champ autour de l'axe vertical.

Les phases orientées n'ont pu être étudiées qu'à basse température en supprimant le champ et en tournant pas à pas d'un angle  $\omega$  l'échantillon autour de l'axe vertical.

### 2.1.3 Dispositif basse température

Un cryostat basse température à flux gazeux, (figure-II-4 ), nous a permis d'explorer le domaine de température (100K, 278K).

La température désirée est réglée à mieux que 0.5K. Elle est obtenue par un flux froid d'azote gazeux qui est transféré jusqu'à l'échantillon par une canne, avec un débit contrôlable. Pour éviter les risques de givrage de l'échantillon et assurer un bon écoulement laminaire, un flux d'azote plus chaud entoure le flux froid. La température est mesurée par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon. La précision sur la température dépend du gradient de température thermocouple-échantillon.

Les trempes sont effectuées à partir de la phase liquide isotrope selon la méthode suivante . La canne de transfert de l'azote, réglée préalablement à la température la plus basse possible, est amenée rapidement au dessus de l'échantillon . Ceci permet une trempe profonde de l'échantillon. En général, nous avons effectué des trempes à  $T_t=100K$ . Dans ce cas, la vitesse de trempe est au moins de 40K/minute.

## 2.2 Analyse de la diffraction X

### 2.2.1 Correction des intensités mesurées.

L'analyse structurale des phases solides, qui aurait conduit à la détermination des positions atomiques est impossible puisque le nombre de raies de diffraction obtenues reste inférieur à vingt. Nous ne sommes donc pas attachés au calcul des intensités absolues. Aucune correction d'absorption ni du facteur de Lorentz polarisation n'a été faite. Le seul facteur correctif dont nous avons tenu compte, est la diffusion par l'air. Nous avons enregistré la diffusion par un capillaire vide et soustrait ce spectre des autres. Ceci a permis l'estimation du niveau réel de la diffusion.

### 2.2.2 Analyse des profils des raies

Nous avons limité notre analyse des raies à une étude quantitative de leur forme et de leur position.

Les pics de diffraction obtenus ont été traités sous forme de gaussiennes  $G(Q)$  et de lorentziennes  $L(Q)$ :

$$G(Q) = I_0 \exp\{-(Q-Q_0)^2 / 0.3637 \Delta Q^2 \}$$

$$L(Q) = I_0 (\Delta Q/2)^2 / \{(Q-Q_0)^2 + (\Delta Q/2)^2\}$$

$Q_0$  : position du maximum

$\Delta Q$  : largeur à mi-hauteur

$I_0$  : intensité maximale

L'anisotropie des systèmes étudiés, nématique ou smectique, conduit à l'analyse séparée de l'ordre transverse perpendiculairement aux axes longs moléculaires et de l'ordre longitudinal parallèlement à ces axes.

Dans les phases nématiques, si l'ordre local peut être décrit par des molécules quasiparallèles alignées le long de files, l'ordre transverse correspond à la "périodicité" perpendiculairement à ces files, l'ordre longitudinal à la "périodicité" le long de ces files.

Dans les phases smectiques, l'ordre longitudinal est décrit par l'empilement des molécules en couches dans la direction des axes longs moléculaires. L'ordre transverse correspond à la distribution des centres de gravité des molécules à l'intérieur des couches.

a - Analyse de l'ordre transverse.

La largeur des pics, témoins de l'ordre transverse, indique un ordre à courte portée. Nous avons extrait de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, la longueur  $L_R$  de corrélation.

La description des deux types de phases rencontrées, telle que nous l'avons faites plus haut, fait apparaître un pseudoréseau perpendiculairement aux axes longs: réseau de files de molécules dans les phases nématiques ou des centres de masse dans les phases smectiques.

On peut décrire cet ordre transverse par le modèle du paracristal décrit par B.K. Vainshtein [14] et A. Guinier [15].

En se limitant à un problème unidimensionnel, on peut supposer une distribution  $h_1(r)$  des distances entre molécules premières voisines autour d'une valeur moyenne  $a$ . La distribution des distances entre  $m$  <sup>1<sup>ère</sup></sup> voisines s'écrit :

$$h_m(r) = h_1(r) * \dots * h_1(r)$$

m fois produit de convolution

La répartition  $z(r)$  des molécules est donnée par :

$$z(r) = \delta(r) + \sum_{m=1}^{\infty} h_m(r) + \sum_{m=1}^{\infty} h_m(-r)$$

L'intensité diffractée,  $I(X)$ , est proportionnelle à  $Z(X)$ , transformée de Fourier de  $z(r)$  avec:

$$Z(X) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} H^m(X) + \sum_{m=1}^{\infty} H^m(-X)$$

En posant:

$$H(X) = p \exp(i2\pi Xa)$$

La fonction  $Z(X)$  devient:

$$Z(X) = \frac{1-p^2}{1 - 2p\cos(2\pi Xa) + p^2}$$

Cette fonction présente des maximums pour  $X = (h/a)$  avec:

$$Z_{\max}(h/a) = (1+p) / (1-p)$$

$h$ : indice de Miller

B.K. Vainshtein et A. Guinier ont montré que quelque soit la distribution  $h_1(r)$ ,

$$Z_{\max}(h/a) = 1 / \pi^2 h^2 (\Delta/a)^2$$

avec: 
$$\Delta^2 = \int h_1(r) \cdot (r-a)^2 dr$$

et que la largeur du pic de diffraction d'ordre  $h$  est donnée par:

$$\Delta X = (1/a) \pi^2 h^2 (\Delta/a)^2$$

Dans l'espace direct la longueur de corrélation est donnée par la distance  $L_R = Ma$ , au delà de laquelle la fonction  $z(r)$  devient pratiquement constante. Cette distance critique est atteinte quand la distribution  $h_m(x)$  devient assez large pour que sa demi-largeur à mi-hauteur soit égale à  $a/2$  et  $M$  est approximé par:

$$M = 1 / (2.5 \Delta/a)^2$$

et

$$L_R = \pi^2 / 6.25 \Delta X$$

A. Guinier a montré, que l'extension de ce modèle unidimensionnel, à un réseau perturbé bidimensionnel (a,b) n'était simple, que si on néglige la corrélation entre les deux directions. Dans ce cas, la fonction  $z(r)$  est une combinaison des distributions obtenues pour chacune des deux directions.

### b - Analyse de l'ordre longitudinal

Dans les phases nématiques, l'ordre longitudinal est à très courte portée et a été traité comme l'ordre transverse.

Quand les mésophases rencontrées sont de type smectique, l'ordre en couches se traduit par un ou plusieurs pics gaussiens aux petits angles. La largeur de ces pics, comparable à la résolution, ne permet pas l'étude des longueurs de corrélation.

L'intensité des réflexions sur les plans des couches conduit [16] au calcul de la fonction de distribution  $f(z)$  des centres de gravité moléculaires, autour de leur position moyenne, le long de l'axe normal aux couches.

Pour une distribution gaussienne  $f(z)$  s'écrit:

$$f(z) = (2\pi p^2)^{-1/2} \exp(-z^2/2p^2)$$

avec  $p$ : paramètre d'ordre qui traduit l'ondulation des plans des couches.

$$p^2 = e^2 / 2\pi^2(m^2 - l^2) \ln(I(001)/I(00m))$$

$e$ : épaisseur des couches

$I$ : intensité diffractée

$l, m$ : des entiers définissant l'ordre de diffraction

La comparaison des intensités des raies I(001) avec celle de la raie (001) permet d'extraire p.

### 2.2.3 Calcul des distances interréticulaires

Dans l'application de la loi de Bragg:

$$2 d \sin\theta = \lambda$$

l'erreur d'excentricité de l'échantillon affecte la valeur de d.

Si l'on peut vérifier que l'échantillon est rigoureusement sur l'axe de rotation, le réglage mécanique du centre du détecteur courbe est difficilement contrôlable. L'erreur la plus importante sur  $\theta$ , provient d'un déplacement parallèlement au faisceau de rayons X. A. Guinier a montré que pour un déplacement de grandeur  $\epsilon R$  ( $R$  : rayon du détecteur courbe), l'erreur sur  $\theta$  était égale à  $(\epsilon \sin 2\theta / 2)$ . Pour un déplacement de 1mm, l'erreur sur  $\theta=15^\circ$  serait égale à  $\Delta\theta=0.06^\circ$ . Cette erreur reste peu importante puisqu'elle correspond à 2 canaux du détecteur courbe. Mais le repérage de la position de l'impact, par la ligne à retard du détecteur, a un effet cumulatif sur l'erreur, pouvant aller jusqu'à  $4\Delta\theta$ , ce qui correspond à 8 canaux, pratiquement la largeur à mi-hauteur du pic.

L'erreur sur d peut être estimée par:

$$\Delta d/d = \Delta\theta / \operatorname{tg} \theta$$

pour  $\theta=15^\circ$ , cette erreur est de l'ordre de 1%.

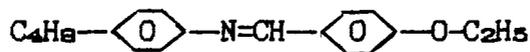


Chapitre 3

**ETUDE DE EBBA**

### 3.1 Etudes antérieures

Le p-éthoxy benzylidène-p-n-butylaniline (EBBA) a la formule structurale décrite ci-dessous:



Les noyaux benzéniques forment le "coeur" rigide de la molécule, les deux chaînes terminales (butyle et ethoxy) sont relativement courtes et mobiles.

A la température ambiante, EBBA se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaunâtre.

Le produit fourni par AL DRICH a été purifié par des cristallisations dans l'alcool éthylique.

#### 3.1.1 Analyse thermique différentielle

D'après Dolganov et coll.[7], EBBA, cristallin à température ambiante, fond à 309K, la transition de la phase nématique vers le liquide isotrope a lieu à 350K. Les diagrammes d'analyse thermique différentielle de EBBA sont présentés sur la figure-III-1. Quand la phase nématique est refroidie rapidement, une transformation de phase se produit. En chauffant cette phase trempée, le thermogramme de ATD montre un pic exothermique dont la position dépend de la vitesse de chauffage. Pour un réchauffement relativement rapide, l'échantillon fond à 307K, mais, si la température est maintenue à 300K pendant plusieurs heures, la transition solide-nématique peut être à nouveau enregistrée à 309K; ceci signifie qu'une transition solide-solide a lieu pendant le recuit à 300K. Quand l'échantillon est trempé à une vitesse de plus de 5000K/minute, une autre transition de phase était observée en réchauffant, à environ 235K. Ces résultats de ATD montrent donc qu'il y a quatre modifications solides dans EBBA, notées C1, C2, C3 et C4.

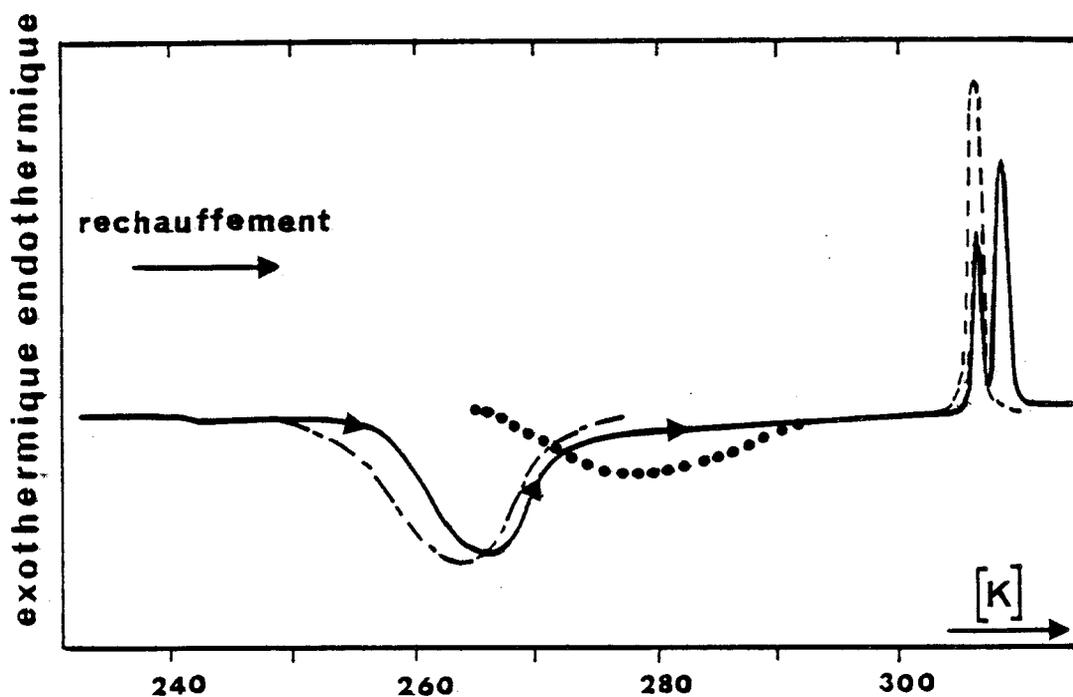


figure-III-1 : Thermogramme d'ATD produit au réchauffement de la phase trempée à 160K/mn d'après [7].

— : vitesse de réchauffement de 2.5 K/mn

- - - : " " " de 1.25 K/mn

..... : " " " de 10 K/mn

- . - . : correspond au réchauffement après un recuit à 300K de 1 heure

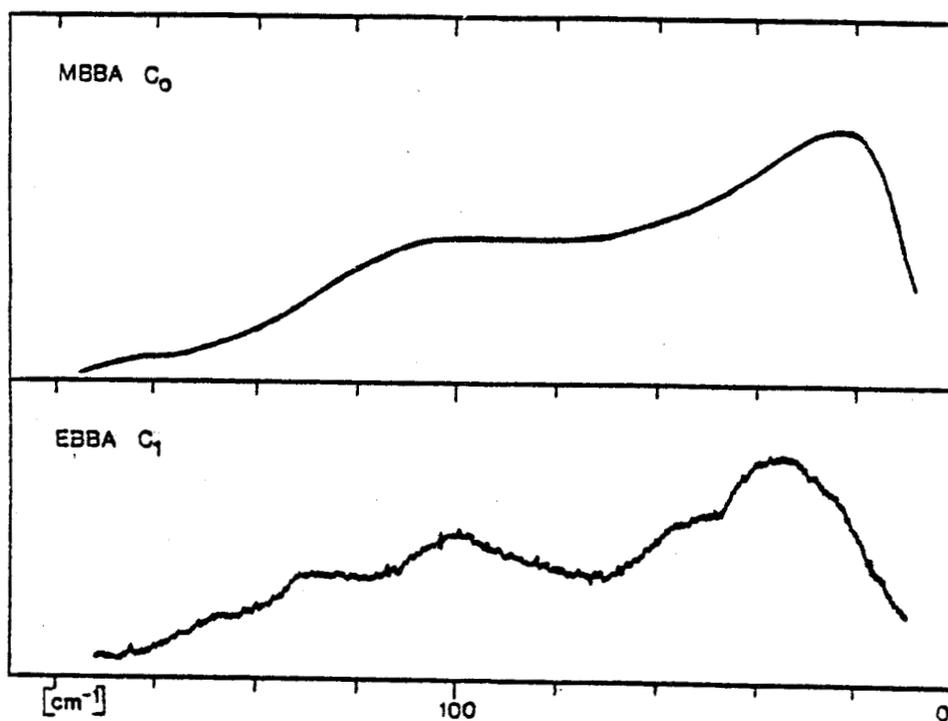


figure-III-2 : Spectre Raman basse fréquence de la phase trempée de MBBA et EBBA d'après [7]

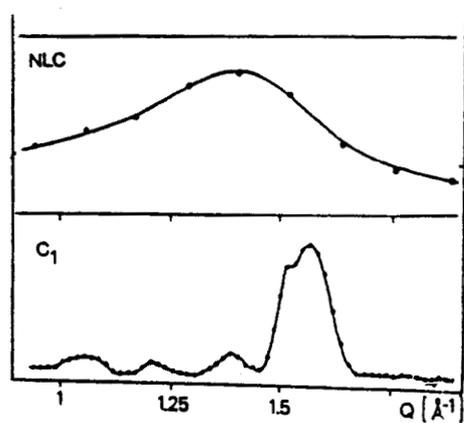


figure-III-3 : Spectre de diffraction des neutrons de la phase nématique et de la phase trempée d'après [7].

### 3.1.2 Spectroscopie Raman et diffraction neutronique

Kirov [8] et Dolganov [7] ont montré, par spectroscopie Raman, que les transitions de phases sont accompagnées d'un changement conformationnel des molécules. Dans les modifications métastables, les deux cycles benzéniques sont coplanaires [8], tandis que dans la phase stable, ils sont "tiltés" d'un angle de 57.6°, [17].

La phase C1 est caractérisée par l'existence de domaines ordonnés, en effet le spectre Raman présente des raies caractéristiques, (figure-III-2). Ceci est prouvé encore par le spectre neutronique (figure-III-3). La phase C1 ne peut alors pas être considérée comme une phase vitreuse.

### 3.1.3 La phase stable cristalline C4

J. Howard et coll. ont déterminé la structure cristalline de la phase stable C4. Après dissolution dans l'éther de pétrole, EBBA cristallise par évaporation dans sa phase ordonnée de groupe spatial monoclinique P21/c avec les paramètres de maille:

$$\begin{array}{ll} a_4 = 7.943 \text{ \AA} & V = 1668.1 \text{ \AA}^3 \\ b_4 = 5.623 \text{ \AA} & Z = 4 \\ c_4 = 37.376 \text{ \AA} & V_{\text{mol}} = 416 \text{ \AA}^3 \\ \beta_4 = 92.20^\circ & \end{array}$$

avec quatre molécules par maille. L'empilement quasi-parallèle des molécules est donné sur la figure-III-4. Les axes moléculaires sont légèrement inclinés par rapport au plan (a,c). La distance entre les lignes représentant les rangées adjacentes dans le plan (a,c) est approximativement de 4.3Å. Les dipôles associés aux liaisons dans les éthers et les bases de Schiff sont pratiquement coplanaires, tous les groupes butyle interagissent pour donner des molécules "tête-bêche".

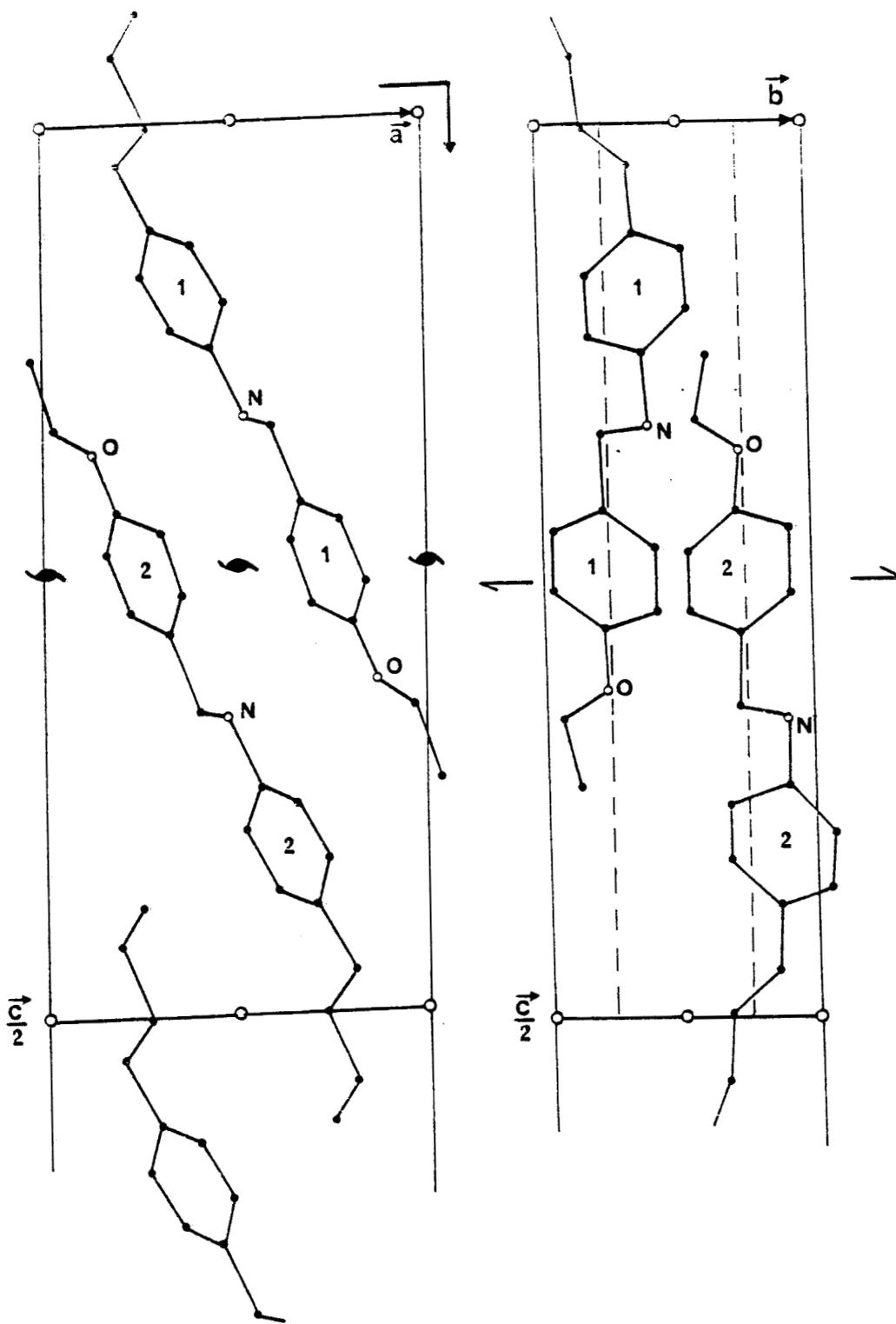


figure III-4 : Arrangement moléculaire dans la phase cristalline stable d'après [17]

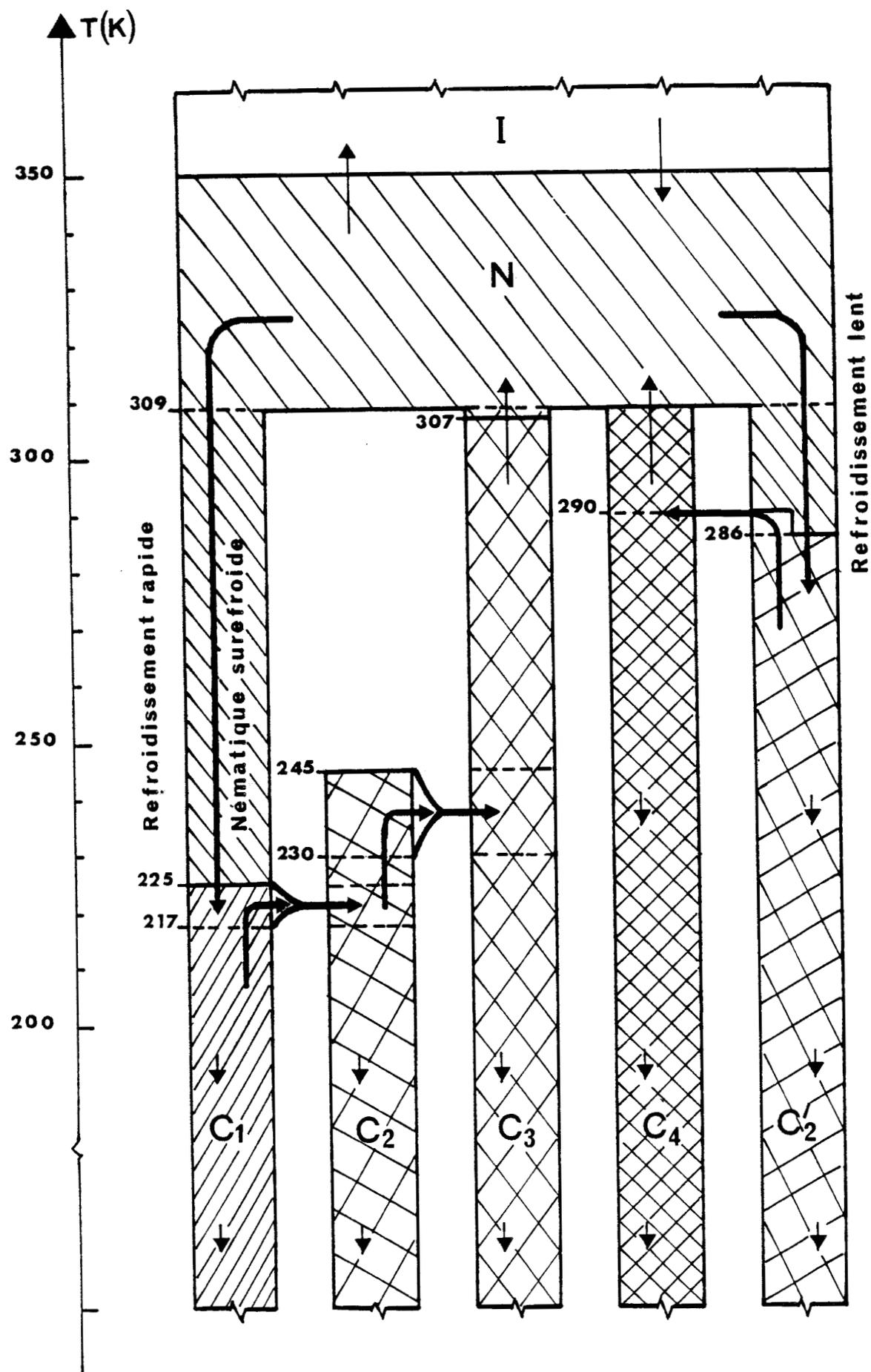


figure-III-5 : Traitements thermiques et séquences de phases dans EBBA

## 3.2 Séquence de transitions de phases.

Nous verrons que EBBA présente une phase cristalline stable C4, trois phases solides métastables C1, C2 et C3, une phase nématique N et une phase liquide isotrope L.

Les divers traitements thermiques et les séquences de transitions de ces phases, en fonction de la température, telles que nous les avons établies, sont schématisés sur la figure-III-5.

### 3.2.1 Refroidissement lent de la phase nématique

Par réchauffement de la phase cristalline stable, et pour une température supérieure à 309K, la phase nématique est stable jusqu'à 350K, où apparaît la phase liquide isotrope L.

Par refroidissement lent à partir de la phase isotrope L, la phase nématique obtenue à 350K accuse un retard à la transition et se transforme ensuite à 286K en une phase C2', (figure-III-6). Cette dernière persiste en refroidissant. Par réchauffement, elle transite en une phase cristalline, dont le spectre est identique à celui de la phase stable C4.

### 3.2.2 Trempe rapide de la phase nématique

Le refroidissement rapide de la phase nématique donne une phase notée C1, ( figure-III-7 ). Quelque soit la température de trempe  $T_t$  ( $T$ (azote liquide)  $< T_t < 227K$  ), et quelque soit la vitesse de trempe, la phase nématique se transforme en C1, différente d'une phase nématique gelée.

Au réchauffement, la phase C1 persiste. Puis une première transition de phase a lieu; on assiste à l'apparition de la phase C2. Ensuite, apparaît une phase cristalline C3, cette dernière est stable jusqu'à la température ambiante.

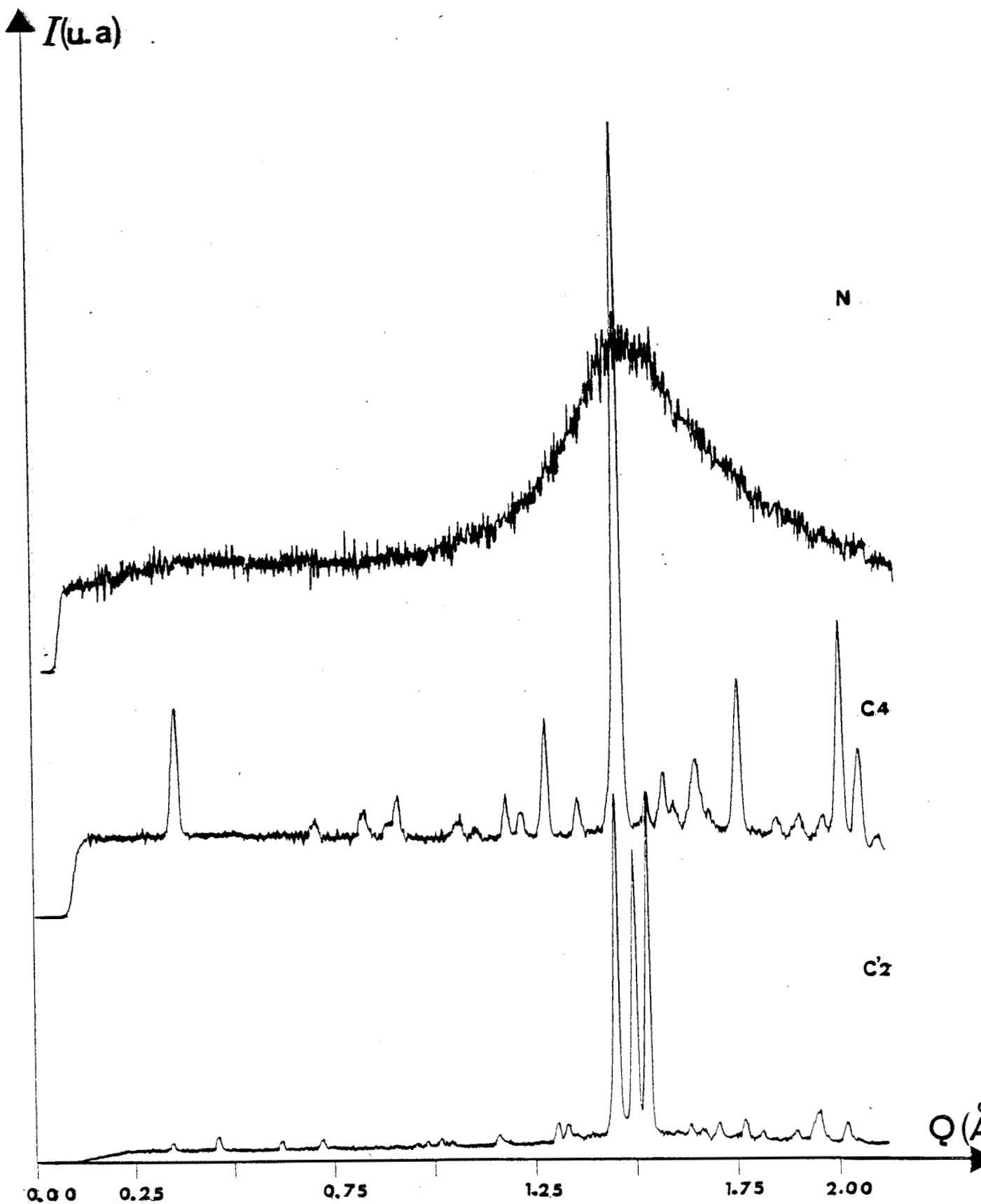


figure-III-6 : Spectres de diffraction de la phase nématique N, de la phase cristalline stable C4, et de la phase C2' obtenue par refroidissement lent de la phase nématique.

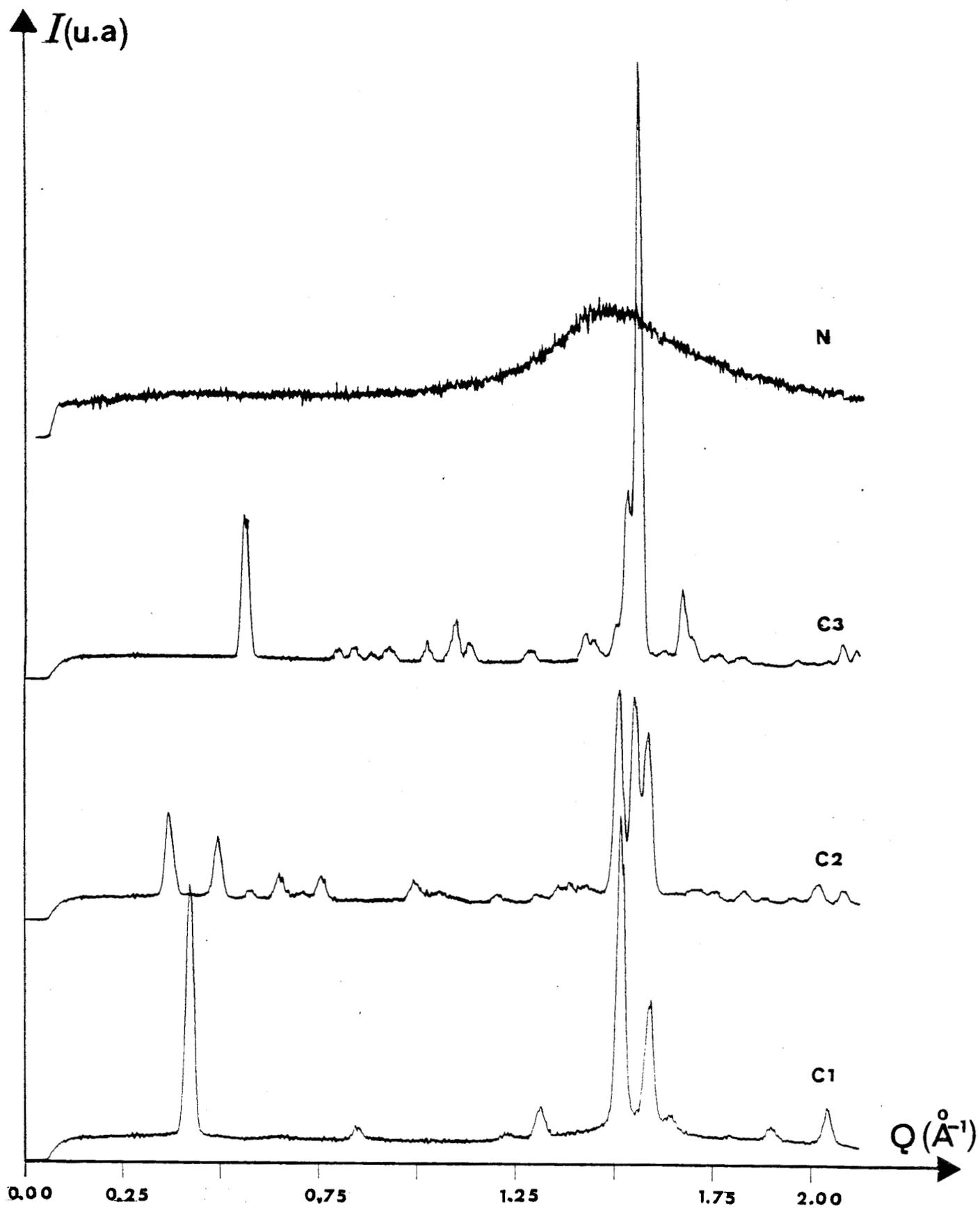


figure-III-7 : Spectres de diffraction de la phase nématique N, de la phase trempée C1 et des phases C2 et C3 obtenues par réchauffage de la phase C1.

La transition de phase C3 vers C4 annoncée par Dolganov [7], n'a jamais été observée, malgré des recuits de plusieurs jours à la température ambiante ( $T=300K$ ).

Il est important de noter que les domaines d'existence, en température de ces phases se recouvrent.

A la remontée en température, la phase C1 a pu être observée jusqu'à 225K. La phase C2 que l'on peut obtenir dès 213K subsiste jusqu'à 245K. La phase C3 existe de 230K à 300K. Ces valeurs expérimentales, obtenues lors de l'étude des cinétiques, ne sont qu'indicatives. Les domaines d'existence des phases C1, C2, C3 peuvent être plus larges.

La métastabilité de ces phases pourrait rendre impossible leur étude. Mais comme les transitions C1 vers C2 et C2 vers C3 sont irréversibles une étude séparée de chaque phase est réalisable en refroidissant la phase obtenue, pour l'amener dans un domaine de température où la vitesse de transformation est pratiquement nulle.

### 3.3 Etude des phases

#### 3.3.1 Phase nématique

La figure-III-7 représente le spectre de la phase nématique de EBBA obtenue par refroidissement à la température ambiante de la phase liquide isotrope.

Le pic, à  $Q=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ , caractéristique de cette phase, large et diffus, est la signature d'un ordre de type liquide. La position angulaire  $2\theta$  du maximum de ce pic peut être grossièrement reliée à la distance transverse moyenne  $d_m$  entre molécules par la formule:

$$K \lambda = 2d_m \sin\theta$$

formule analogue à la formule de Bragg, avec  $K=1.117$ , [15,18], pour des mésophases, où tous les grands axes moléculaires sont parallèles entre eux. Ainsi la distance moyenne entre molécules est égale à 4.67Å. Elle est du même ordre de grandeur que celle trouvée par Howard [17] dans la phase cristalline stable C4, qui est de 4.3 Å.

Notons qu'aucun pic révélateur de l'ordre longitudinal n'apparaît sur le spectre présenté.

On peut rendre compte du spectre de diffraction par deux lorentziennes. Les résultats de l'affinement sont donnés par le tableau-III-1. Sur la figure-III-8, on note le bon accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée.

En utilisant le modèle du paracristal, ( $\text{\AA}^{-2}$ -2-2), on déduit les longueurs de corrélation, (tableau-III-1).

$$\Delta Q = 2\pi^3 / 6.25 L_R$$

$L_R$  : longueur de corrélation

$\Delta Q$  : largeur à mi-hauteur du pic

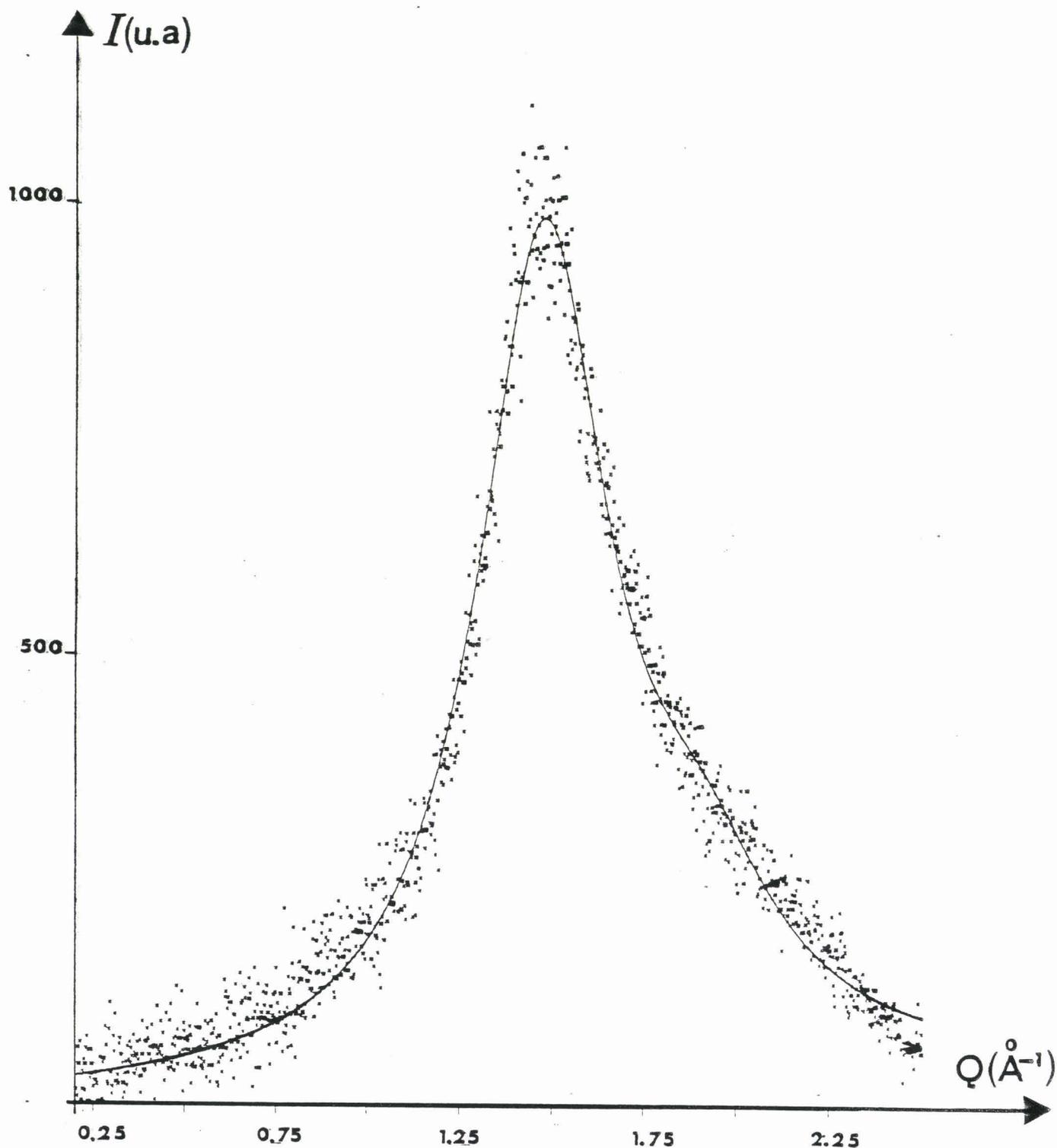


figure-III-8 : spectre de la phase nématique.

..... : points expérimentaux  
----- : spectre calculé

La phase nématique peut être décrite par des domaines "ordonnés" de molécules parallèles dont la taille est au maximum de 25 Å soit environ six molécules.

type	I(u.a.)	Q(Å <sup>-1</sup> )	ΔQ(Å <sup>-1</sup> )	L <sub>R</sub> (Å)
L1	915.19	1.4715	0.4300	23.
L2	163.89	1.9004	0.5049	29.

tableau-III-1 : raies de diffraction de la phase nématique N.

### 3.3.2 Phase C1

Le spectre de la phase C1 est représenté sur la figure-III-9. Cette phase a été obtenue par trempe rapide à partir de la phase nématique. Il est important de noter que cette phase est obtenue quelque soit la vitesse de trempe et la température de trempe  $T_t$ , inférieure à 224K, même en versant de l'azote liquide sur l'échantillon (vitesse de trempe extrêmement élevée).

#### a - Description du spectre de la phase C1.

En comparant le spectre de la phase C1 et celui de la phase nématique, on constate une différence considérable, qui se manifeste par:

- l'apparition d'un pic étroit et intense aux petits angles à  $Q=0.43\text{Å}^{-1}$ , qui n'existait pas dans la phase nématique.
- la division de l'anneau nématique en plusieurs pics, dont les largeurs à mi-hauteur sont beaucoup plus petites que celles de l'anneau.

La phase C1 n'est à l'évidence pas une phase nématique gelée. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Dolganov [7].

Nous présentons sur la figure-III-9, le résultat de l'affinement du spectre de la phase C1. Les caractéristiques des pics les plus significatifs, analysés avec les formules (2-2-2) sont consignées dans le tableau-III-2.

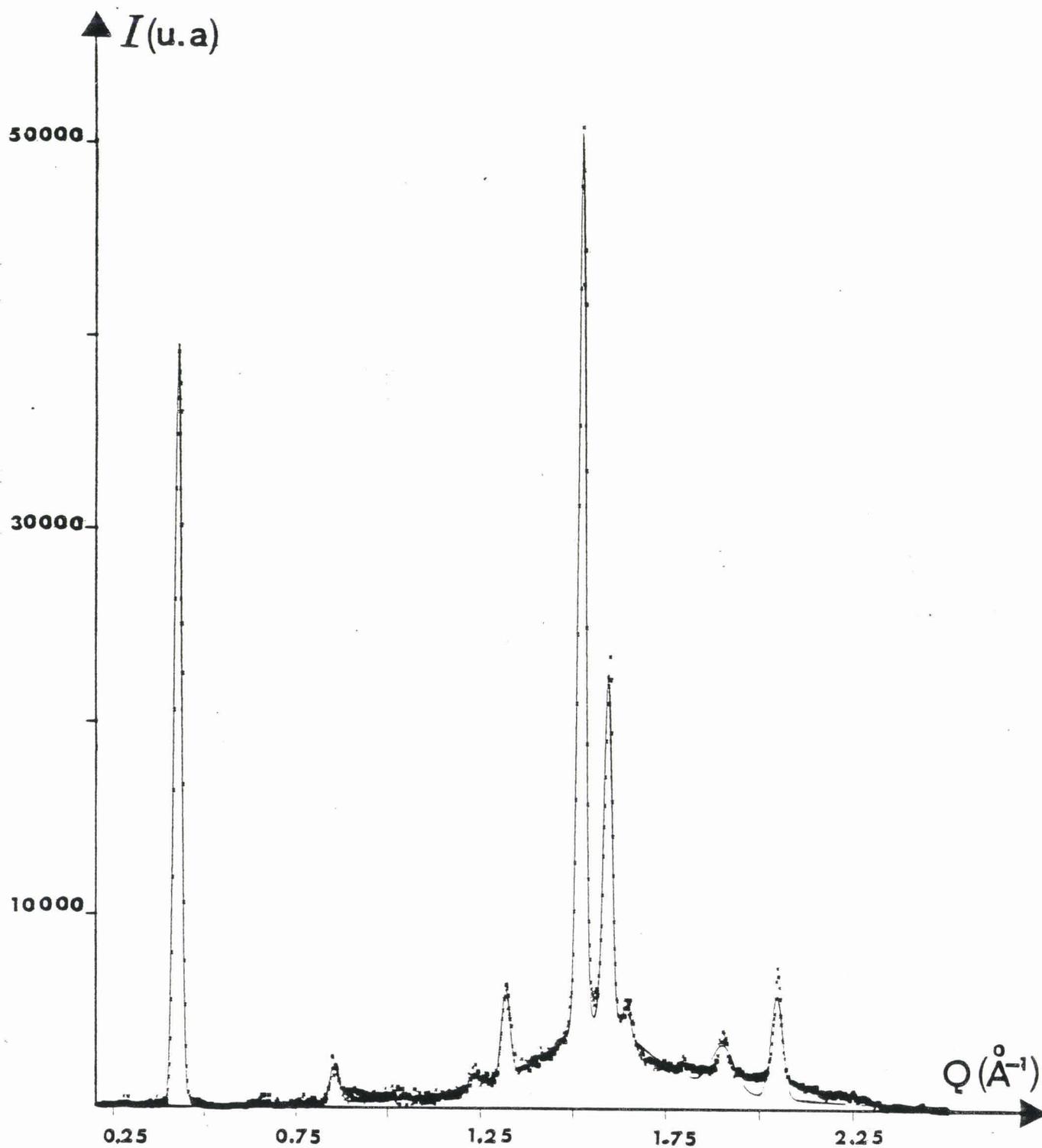


figure-III-9 : spectre de la phase C1 de EBBA.

..... : points expérimentaux

— : spectre calculé

<u>type</u>	<u>I(u.a.)</u>	<u>Q(Å<sup>-1</sup>)</u>	<u>ΔQ(Å<sup>-1</sup>)</u>
G1	39651.28	0.4266	0.0229
G2	1925.94	0.8556	0.0302
G3	736.22	1.2346	0.0336
G4	4592.69	1.3174	0.0274
G5	46029.63	1.5191	0.0229
G6	17950.93	1.5911	0.0229
G7	1649.19	1.6448	0.0212
G8	2279.33	1.9018	0.0716
G9	5286.64	2.0448	0.0369
L1	4639.63	1.5658	0.3651

Tableau-III-2 : raies de diffraction de la phase C1 de EBBA.

Les pics étroits sont affinés par des gaussiennes dont la largeur est égale à la résolution. Néanmoins au niveau de l'anneau liquide, il a été nécessaire d'introduire un pic lorentzien pour rendre compte du fond continu important. La longueur de corrélation correspondante, ( $L_R=27$  Å) est du même ordre de grandeur que dans la phase nématique ( $L_R=23$  Å). L'ordre n'est que partiellement cristallin.

b - Analyse du spectre de diffraction.

Le pic aux petits angles met en évidence la répartition des molécules en couches équidistantes, c'est une réorganisation smectique d'épaisseur  $e=14.9$  Å. Cette épaisseur légèrement inférieure à la longueur de la molécule ( $l=17$  Å), nous pousse à conclure que les molécules sont inclinées à l'intérieur des couches; l'angle  $\alpha$  d'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux couches est de l'ordre de  $29^\circ$ .

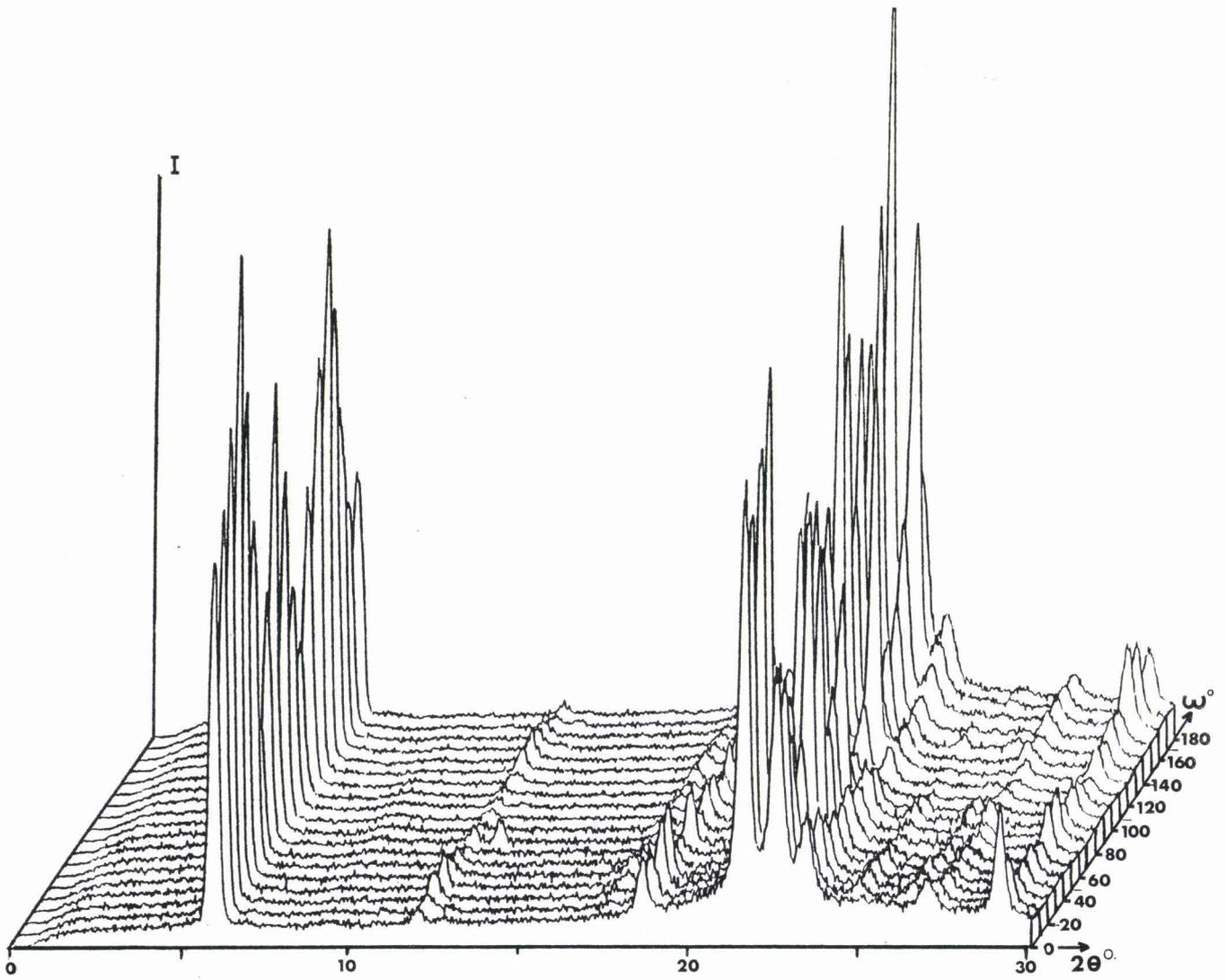


figure III-10 : spectres de la phase C1<sup>H</sup>, enregistrée par pas de 10° en  $2\theta$ .

L'intensité des réflexions de type smectique, conduit à un calcul du paramètre d'ordre  $p$  (2-2-2). Dans l'hypothèse d'une distribution gaussienne  $f(z)$  des centres de gravité moléculaires à l'intérieur des couches, par rapport à leur position moyenne:

$$f(z) = (2\pi p^2)^{-1/2} \exp(-z^2/2p^2)$$

Nous obtenons  $p = 3.35 \text{ \AA}$ .

Le pic gaussien (001) à  $Q=0.43\text{\AA}^{-1}$  a une finesse dans le plan réciproque comparable à celle de la résolution, ceci conduit alors à un ordre à longue portée en couches smectiques. Néanmoins l'importance du paramètre d'ordre  $p$  ( $\approx d/5$ ) prouve l'existence à travers l'échantillon d'une ondulation des plans définis par les centres de gravité.

L'évolution au niveau de l'anneau nématique est marquée par l'apparition de nombreux pics. Comme pour les réflexions sur les plans smectiques, la présence des pics étroits gaussiens au dessus du fond continu prouve que les molécules sont rangées dans chaque couche aux noeuds d'un réseau périodique, la finesse de ces pics indique que cet ordre s'étend à grande distance comme dans un cristal. Cependant la persistance d'un fond continu, mis en évidence par la lorentzienne, montre qu'une partie du désordre nématique est gelée.

Ceci confirme l'absence de raies bien définies dans le spectre Raman basse fréquence, [7]. La phase C1 est bien une phase de type smectique ordonnée avec une partie amorphe non négligeable.

Dans l'espoir d'obtenir plus d'information sur l'ordre smectique, nous avons tenté une expérience sous champ magnétique. La figure-III-10 montre que la phase obtenue n'est pas monodomaine. Les maximums du pic smectique ne sont pas dans la direction du champ ( $\omega=0^\circ$  ou  $\omega=180^\circ$ ), mais à environ ( $\omega \approx 35^\circ$ ). Ceci confirme que les molécules alignées parallèlement au champ ne sont pas perpendiculaires aux couches, la figure-II-10 montre que l'on a pas obtenu de monodomaine.

## c - Structure de la phase C1

### *maille cristalline*

Dans l'hypothèse d'une mésophase assez ordonnée, nous avons essayé de bâtir un réseau pour rendre compte de l'ordre à l'intérieur des couches.

Le paramètre réciproque  $\vec{c}^*$  étant perpendiculaire aux plans des couches et en choisissant le paramètre  $\vec{c}$  parallèle aux grands axes moléculaires, nous avons essayé de rendre compte de l'ordre transverse en choisissant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  dans le plan des couches. Nous avons réussi à indexer tous les pics, avec une maille monoclinique; la longueur de  $\vec{c}$  est égale à celle de la molécule, l'axe  $\vec{b}$  est l'axe binaire et l'angle  $\beta$  représente l'inclinaison des molécules par rapport aux couches ( $\beta = \alpha + 90^\circ$ ).

La valeur des paramètres, calculée par une méthode d'essais et erreurs, à partir des distances interréticulaires expérimentales, est la suivante:

$$\begin{array}{ll} a_1 = 10.82 \text{ \AA} & V = 997.3 \text{ \AA}^3 \\ b_1 = 6.15 \text{ \AA} & Z = 2 \\ c_1 = 16.68 \text{ \AA} & V_{\text{mol}} = 489 \text{ \AA}^3 \\ \beta_1 = 118.30^\circ & \end{array}$$

Ce volume correspond à deux molécules par maille. Le volume occupé par une molécule ( $V_{\text{mol}} = 489 \text{ \AA}^3$ ), est nettement supérieur à celui trouvé dans la phase stable, ( $V_{\text{mol}} = 416 \text{ \AA}^3$ ); ceci pourrait être dû au désordre important des orientations moléculaires dans le plan (a,b), qui se traduit par le fond continu important. Le réseau choisi ne décrit qu'un ordre moyen.

Le tableau-III-3 donne la comparaison entre les distances réticulaires mesurées et calculées à partir des paramètres évalués ci-dessus.

Sur le tableau, il faut noter l'extinction des réflexions caractérisées par  $h+k = 2n+1$ , l'absence de ces taches est due aux faces C centrées. Cette maille monoclinique non primitive pourrait mettre en évidence un arrangement pseudo-hexagonal des molécules dans les couches. En effet, il existe une relation entre le réseau rectangulaire centré de côté b et  $b\sqrt{3}$  et un réseau bidimensionnel hexagonal de côté b, (figure-III-11).

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>d<sub>cal</sub>(Å)</u>	<u>d<sub>mes</sub>(Å)</u>
0	0	1	14.64	14.72
0	0	2	7.34	7.34
1	1	0	5.17	5.07
2	0	0	4.76	4.77
-1	1	3	4.12	4.13
-2	0	4	3.95	3.95
1	1	2	3.79	3.81
-2	0	5	3.29	3.30
-3	1	3	3.07	3.07

Tableau-III-3 : distances réticulaires mesurées

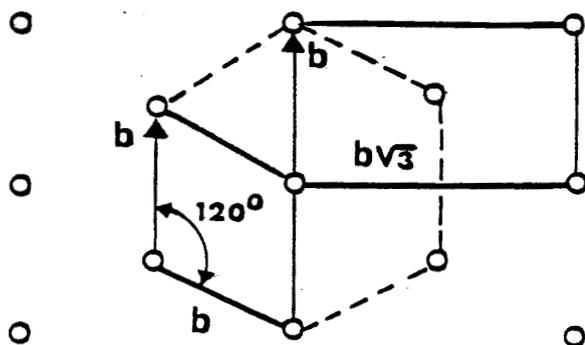


figure-III-11 : maille pseudo-hexagonale

On déduit alors que l'arrangement des centres de gravité des molécules dans les plans des couches est pseudo-hexagonal. La phase C1 de EBBA peut être décrite comme une phase smectique ordonnée de type B. Un schéma de la maille montrant son orientation par rapport aux couches smectiques et aux molécules est donné figure-III-12.

*modèle d'empilement des molécules dans la maille*

Nous avons vu, ( $\sqrt{3}-1-2$ ), que dans les phases métastables les deux cycles benzéniques sont coplanaires. En associant aux atomes leurs rayons de Van der Waals, l'épaisseur d'un cycle benzénique est voisine de 3.7Å et sa largeur de 6.7Å. Le volume schématisé occupé par une molécule est un cylindre allongé suivant le grand axe moléculaire dont la section est une ellipse d'axes ayant des valeurs de 6.7 et 3.7Å, figure-III-13.

Nous avons choisi a priori les grands axes moléculaires suivant c, reste à déterminer l'empilement latéral. Vu la section elliptique du cylindre et les valeurs des paramètres de la maille dans les plans des couches, l'empilement pseudo-hexagonal le plus simple est celui présenté sur la figure-III-14.

*conclusion*

La phase C1 peut donc être décrite par un ordre moyen bidimensionnel, pseudo-hexagonal dans le plan des couches. La présence des réflexions ayant leurs trois indices non nuls, prouve que ces couches sont corrélées entre elles, c'est à dire qu'il existe également un ordre tridimensionnel.

La structure de la phase C1, caractérisée par un ordre smectique, pourrait être due à un réarrangement longitudinal des molécules à partir d'une phase nématique gelée C0 hypothétique.

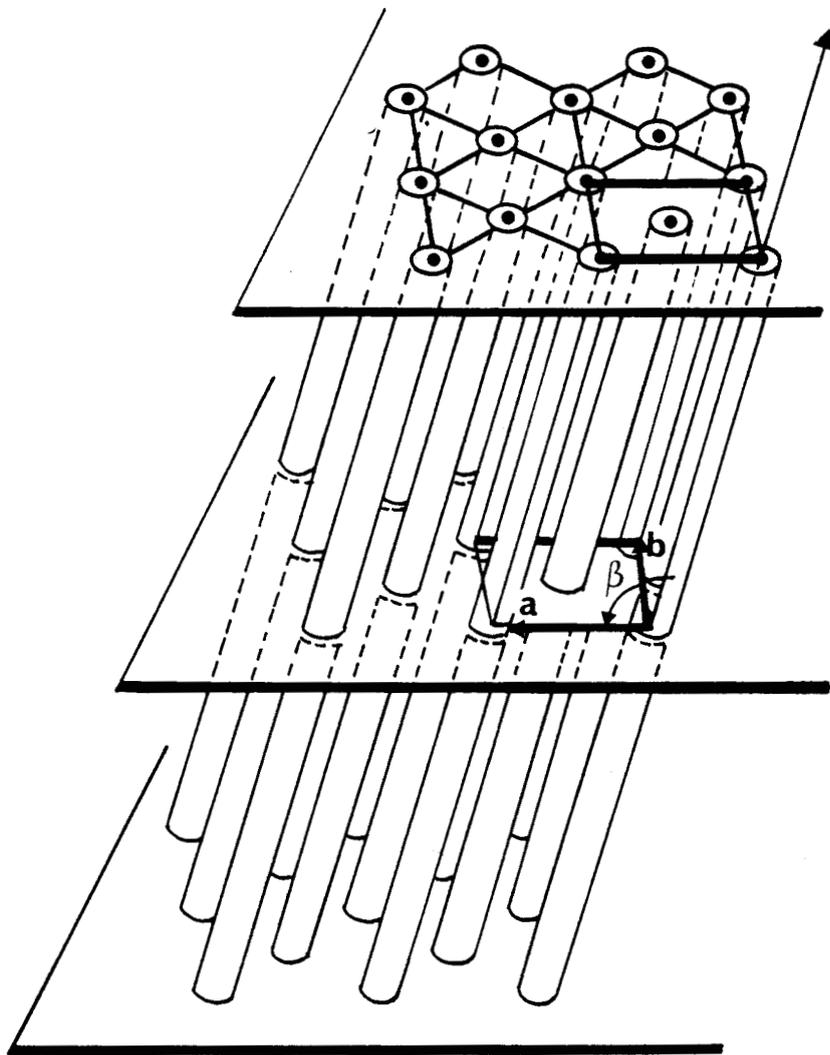


figure-III-12 : schéma de la structure de la phase C1 de EBBA, chaque molécule est représentée par un cylindre

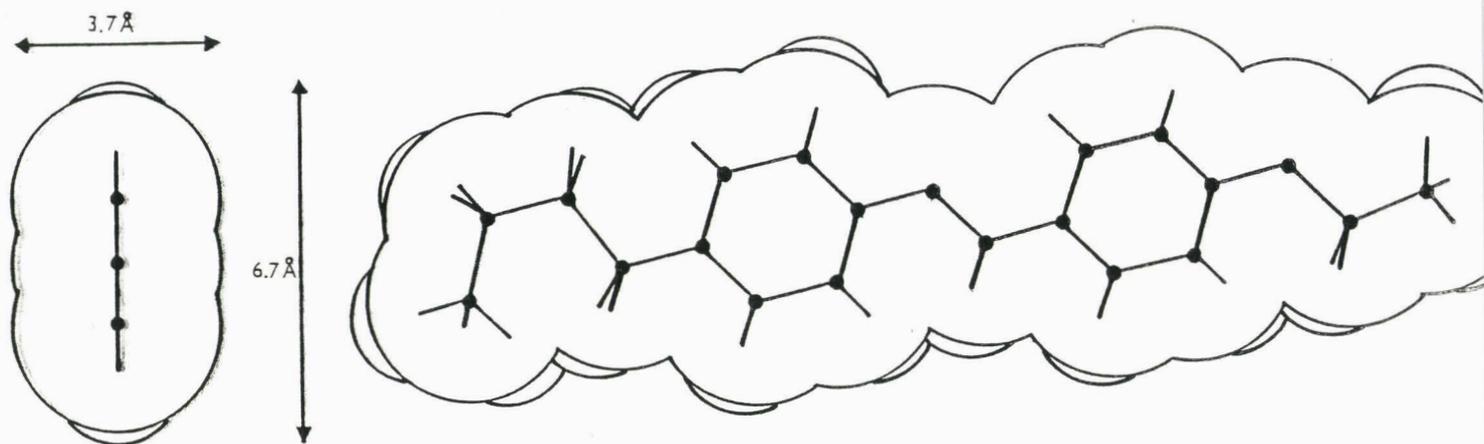


figure-III-13 : schéma du volume occupé par la molécule de EBBA.

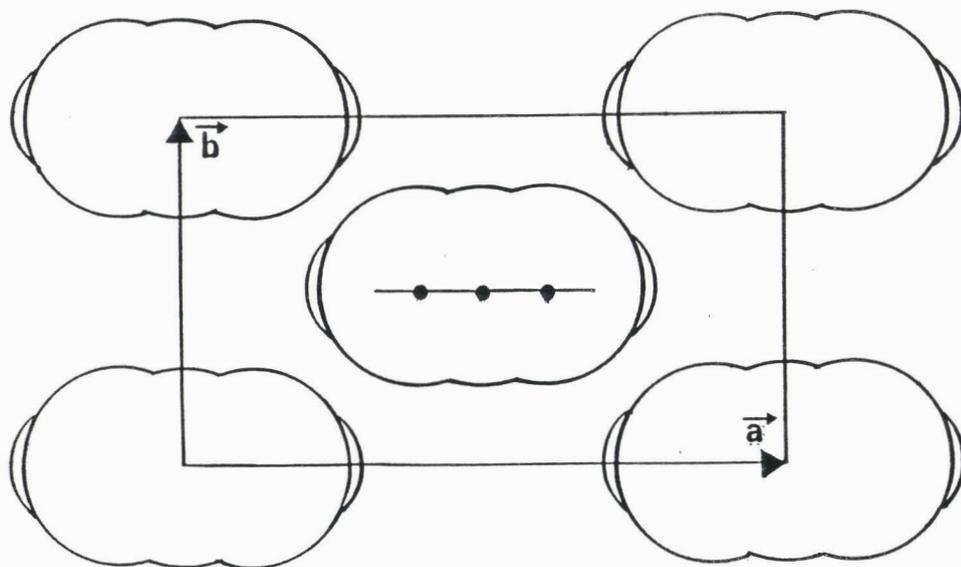


figure-III-14 : empilement des sections moléculaires dans le plans (a,b) suivant le grand axe moléculaire dont la section est une ellipse d'axes ayant des valeurs de 6.7Å et 3.7Å, figure-III-13.

### 3.3.3 Phase C2

#### a - Description du spectre de rayons X

Sur la figure-III-15, nous reportons le diagramme de diffraction de la phase C2, obtenue en réchauffant la phase C1. Les spectres des deux phases C1 et C2, nous montrent clairement que la transformation de la phase C1 vers la phase C2 résulte d'un changement important:

- le pic smectique de la phase C1 disparaît complètement dans la phase C2, (nous avons suivi l'évolution de ce pic au cours de la transformation de la phase C1 vers la phase C2; le résultat de cette étude cinétique sera détaillé par la suite).

- il y a apparition d'un nombre important de raies de Bragg étroites, elles sont réparties dans un intervalle angulaire plus étendu, ceci traduit une diminution du désordre en phase C2. De plus, le fond continu qui existait dans la phase C1 conserve la même largeur, mais s'est réduit en grande partie, par conséquent le degré d'ordre est relativement élevé.

Le spectre de la phase C2 a été traité comme celui de la phase C1. Les spectres observé et calculé sont en bon accord. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau-III-4. Mis à part, le pic large du fond continu au niveau de l'anneau nématique, ajusté par une lorentzienne, tous les autres pics de diffraction sont ajustés par des gaussiennes étroites.

Le grand nombre de pics gaussiens est en faveur de l'hypothèse d'une phase cristalline. Néanmoins la persistance d'un fond continu de faible intensité, montre qu'un désordre partiel subsiste dans C2. La phase C2 serait une phase cristalline désordonnée ou bien une phase partiellement cristallisée avec une certaine proportion d'amorphe.

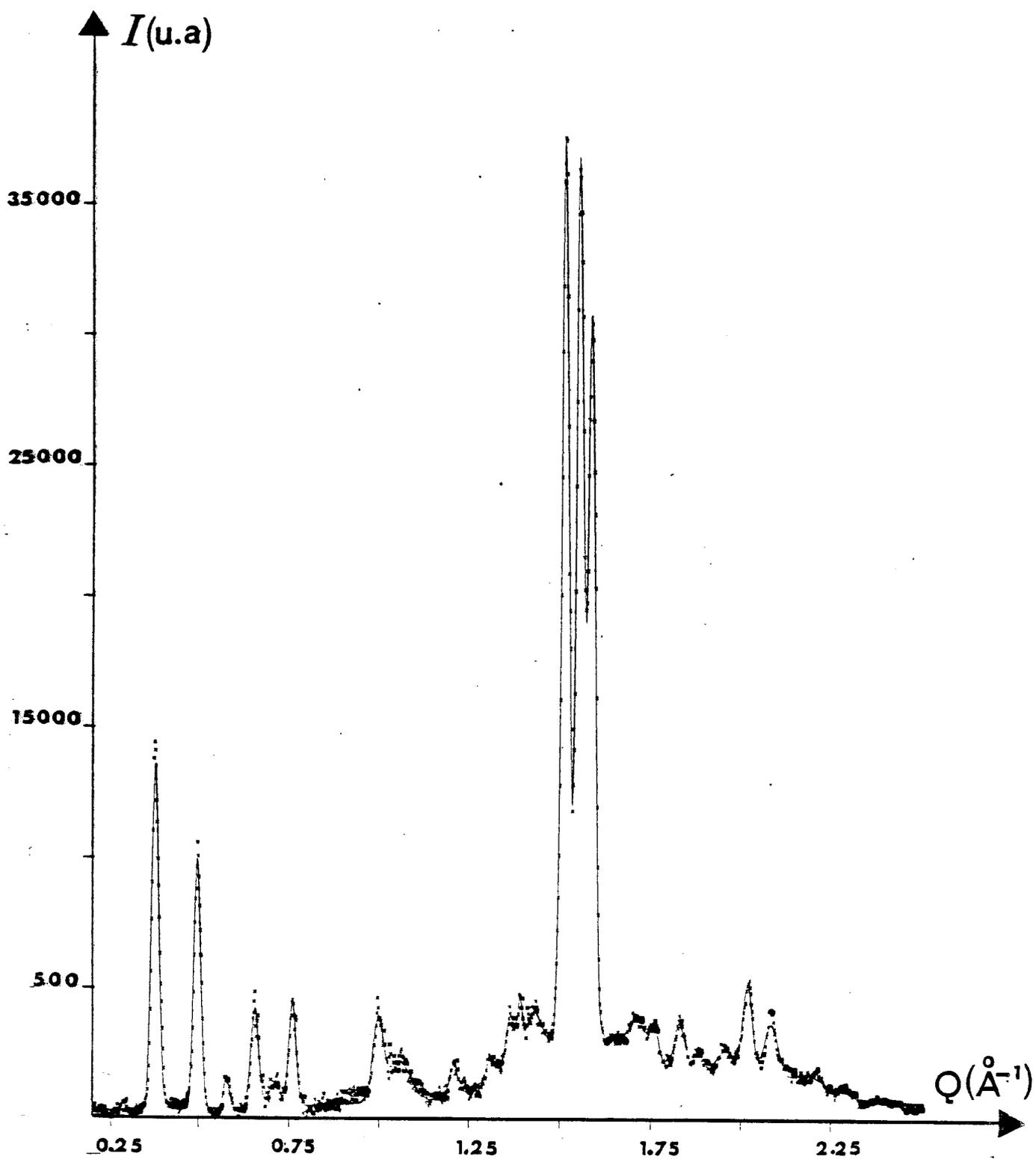


figure-III-15 : spectre de la phase C2

..... : points expérimentaux

———— : spectre calculé

type	I(u.a.)	$Q(\text{\AA}^{-1})$	$\Delta Q(\text{\AA}^{-1})$
G1	13333.56	0.3740	0.0243
G2	9622.28	0.4968	0.0237
G3	1259.25	0.5802	0.0177
G4	3815.75	0.6559	0.0242
G5	958.79	0.7095	0.0329
G6	3976.61	0.7593	0.0242
G7	3029.24	0.9959	0.0325
G8	1497.05	1.0518	0.0704
G9	1137.44	1.2067	0.0216
G10	910.95	1.3100	0.0251
G11	2080.01	1.3630	0.0286
G12	2023.01	1.3902	0.0163
G13	1759.18	1.4261	0.0485
G14	34184.29	1.5127	0.0234
G15	33162.36	1.5533	0.0236
G16	27231.62	1.5863	0.0235
G17	1529.24	1.7126	0.0534
G18	1470.03	1.7604	0.0304
G19	2163.90	1.8297	0.0376
G20	1208.15	1.8824	0.0380
G21	1208.15	1.9588	0.0769
G22	3872.87	2.0190	0.0330
G23	2547.02	2.0821	0.0511
G24	969.75	2.1785	0.1302
G25	355.89	2.2887	0.0413
L1	3049.69	1.5652	0.3951

TABLEAU-III-4 : raies de diffraction de la phase C2 de EBBA

## b - Structure de la phase C2.

### *maille cristalline*

En choisissant comme pour la phase C1, les molécules parallèles à l'axe c, nous avons pu indexer toutes les raies au moyen d'une maille monoclinique. Les paramètres de cette maille calculés par une méthode d'essais et erreurs sont les suivants:

$$\begin{array}{ll} a_2 = 10.88 \text{ \AA} & V = 2315 \text{ \AA}^3 \\ b_2 = 12.66 \text{ \AA} & Z = 4 \\ c_2 = 16.92 \text{ \AA} & V_{\text{mol}} = 579 \text{ \AA}^3 \\ \beta_2 = 96.56^\circ & \end{array}$$

Le tableau-III-5 permet de comparer les valeurs, calculées et mesurées des distances réticulaires correspondantes.

Aucune condition d'extinction ne permet de détecter la présence d'éléments de symétries. Le grand nombre de raies de type hkl indique que l'ordre est fortement tridimensionnel.

### *modèle d'empilement*

Si la phase C2 est cristalline, il est difficile à partir des seuls paramètres de maille de bâtir un modèle structural. Mais la comparaison de la maille de la phase C1 et celle de la phase C2 nous permet quelques suggestions:

- si on considère que le paramètre  $\vec{c}$  conserve la même valeur, on peut supposer que les axes moléculaires restent allongés suivant c.
- le doublement du paramètre  $\vec{b}$  (6.15Å dans C1 et 12.66Å dans C2) explique la perte de la face C centrée. Mais la conservation des valeurs de a et b montre que la position des centres de gravité est peu modifiée.
- le changement le plus important concerne certainement l'angle  $\beta$ ; les axes moléculaires se réorienteraient par rapport au plan des centres de masse. Cette variation importante gouvernerait le changement de phase.

*conclusion*

Dans la phase C2, la variation du fond continu au niveau de l'anneau nématique, accompagnée de l'augmentation du nombre de pics, indique un ordre cristallin. L'ordre transverse, toujours caractérisé par l'empilement quasi-parallèle, augmenterait notablement. La transformation serait gouvernée par la forte modification de l'angle  $\beta$ .

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>dcal(Å)</u>	<u>dmes(Å)</u>
0	0	1	16.80	16.81
0	1	0	12.66	12.64
1	0	0	10.81	10.82
-1	0	1	9.61	9.59
1	0	1	8.65	8.83
1	1	0	8.22	8.27
1	0	2	6.29	6.31
0	2	1	5.97	5.92
-1	0	3	5.22	5.21
-2	0	2	4.80	4.81
2	1	1	4.64	4.61
-2	1	2	4.49	4.52
1	1	3	4.45	4.40
-2	0	3	4.13	4.15
-1	2	3	4.03	4.04
0	1	4	3.98	3.96
2	0	3	3.68	3.67
2	2	2	3.57	3.57
-1	2	4	3.42	3.43
-3	1	1	3.48	3.47
-3	1	2	3.34	3.34
-1	1	5	3.21	3.21
0	4	1	3.11	3.11
1	1	5	3.02	3.02

Tableau-III-5 :distances réticulaires calculées et mesurées de la phase C2 de EBBA

### 3.3.4 Cinétique de transformation de phase C1 vers C2.

La métastabilité des phases C1 et C2 nous a contraints à observer la transformation de C1 vers C2 à température constante, pour bien identifier chacune des phases. Cette étude a permis de suivre l'évolution temporelle de cette transformation.

#### a - Conditions expérimentales.

Les expériences de l'étude cinétique ont été effectuées sur des échantillons trempés à 173K, à partir de la phase liquide isotrope. Afin d'éviter tout problème d'orientations préférentielles perpendiculaires à l'axe, l'échantillon était en rotation autour de l'axe vertical, les intensités étaient ainsi uniformisées.

Les cinétiques ont été examinées aux températures constantes, 225K, 223K et 221K dans les mêmes conditions expérimentales; avant d'atteindre ces températures, les échantillons ont subi le même traitement thermique. En effet, après trempe de la phase nématique, qui donne naissance à la phase C1, les températures, citées ci-dessus, ont été atteintes avec des vitesses rapides. Durant la remontée en température, la phase C1 ne subit aucune transformation.

Le choix de ces températures a été conditionné par la durée totale de la cinétique. En effet l'intervention manuelle de l'opérateur à chaque acquisition, nous a contraints à limiter le temps de chacune des expériences et donc à choisir des températures où les transformations ne sont pas trop lentes. Dans le futur, il serait intéressant de réaliser des mesures à plus basse température et d'obtenir ainsi des informations complémentaires.

Une autre procédure aurait été de tremper aux températures ci-dessus. Nous avons préféré la première méthode qui assure une trempe plus profonde et donc plus rapide et dans les mêmes conditions, et qui évite toute transformation en phase C2 au cours de la descente.

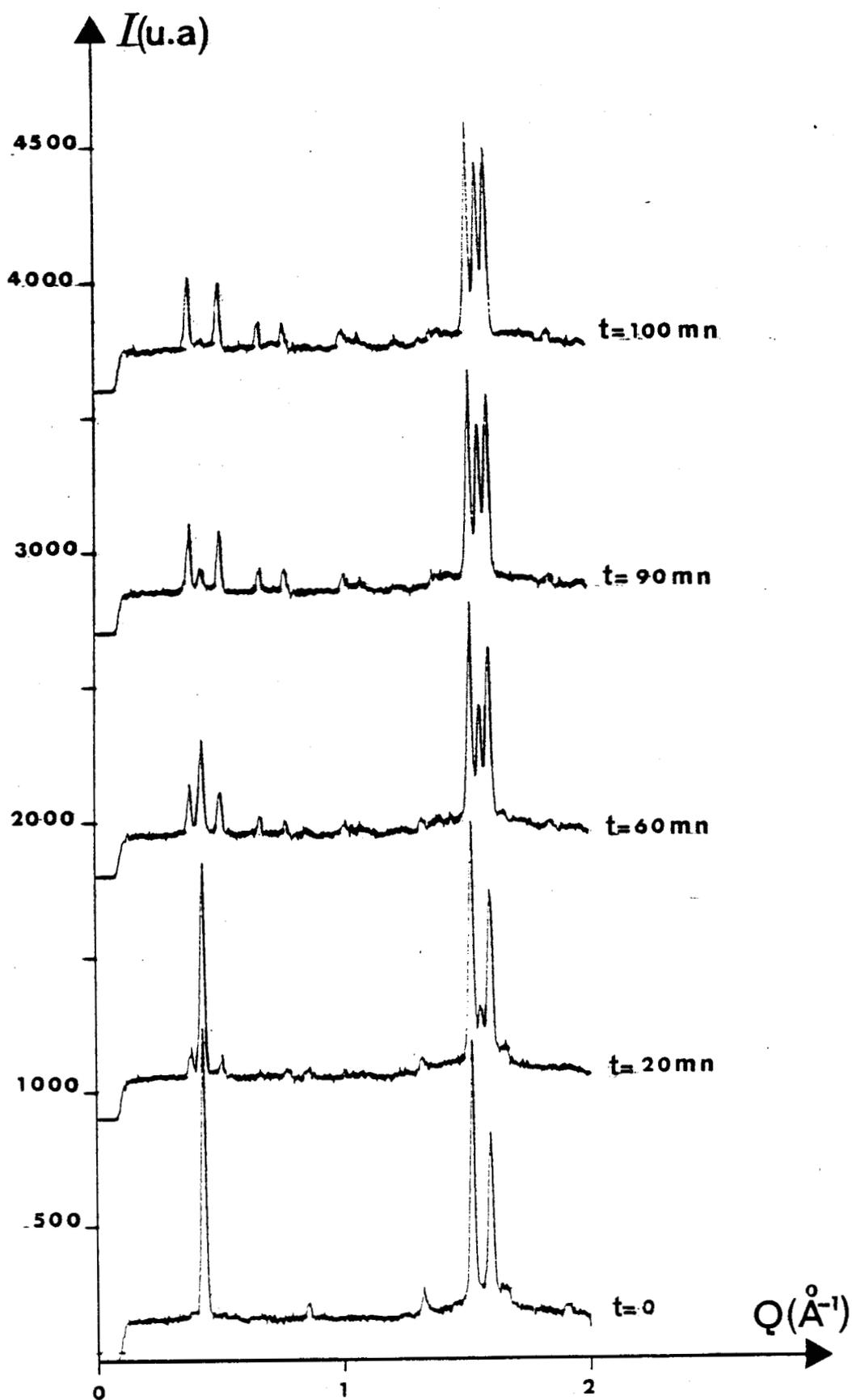


figure-III-16 : Spectres enregistrés à différents instants pendant la transformation de C1 vers C2, à  $T= 225\text{K}$

A chaque température ( 225K, 223K, 221K), dès que celle-ci était atteinte, nous avons enregistré à intervalles réguliers les spectres, et ceci jusqu'à l'obtention totale de la phase C2, quand l'intensité des pics devenait stationnaire. Les cinétiques de C1 vers C2 à ces températures sont relativement rapides (de l'ordre de 100 minutes). Il a donc été nécessaire de limiter la durée de l'enregistrement successifs à 5 minutes. Ce temps est nécessaire pour rendre compte, avec une bonne précision de l'allure de la cinétique, l'erreur statistique sur les intensités n'est donc pas négligeable.

La figure-III-16 représente la transformation à différents instants, elle met en évidence la décroissance du pic (001) de la phase C1 et l'apparition des nombreux pics appartenant à la phase C2. Seuls les pics aux petits angles sont suffisamment séparés pour éviter tout problème de déconvolution des raies. L'évolution du pic smectique (001) de C1 et celle des pics voisins de C2 sont similaires. Nous nous sommes donc limités à l'étude du pic (001) de C1; son intensité importante en début de cinétique réduit les problèmes liés à la statistique.

Pour calculer l'intensité intégrée, nous avons affiné les spectres successifs; la largeur à mi-hauteur de ce pic gaussien n'évolue pas au cours du temps et reste égale à la résolution. De ce fait l'étude cinétique a été faite sur l'intensité au maximum du pic.

#### b - Evolution de la fraction de volume transformé

Afin de comparer les résultats aux différentes températures, nous avons normalisé les intensités en utilisant la fraction de volume transformé, définie par:

$$X(t) = \frac{I(\infty) - I(t)}{I(\infty) - I(0)}$$

$I(t)$  : intensité à l'instant t

$I(\infty)$  : intensité à la fin de la cinétique

$I(0)$  : intensité à l'instant initial

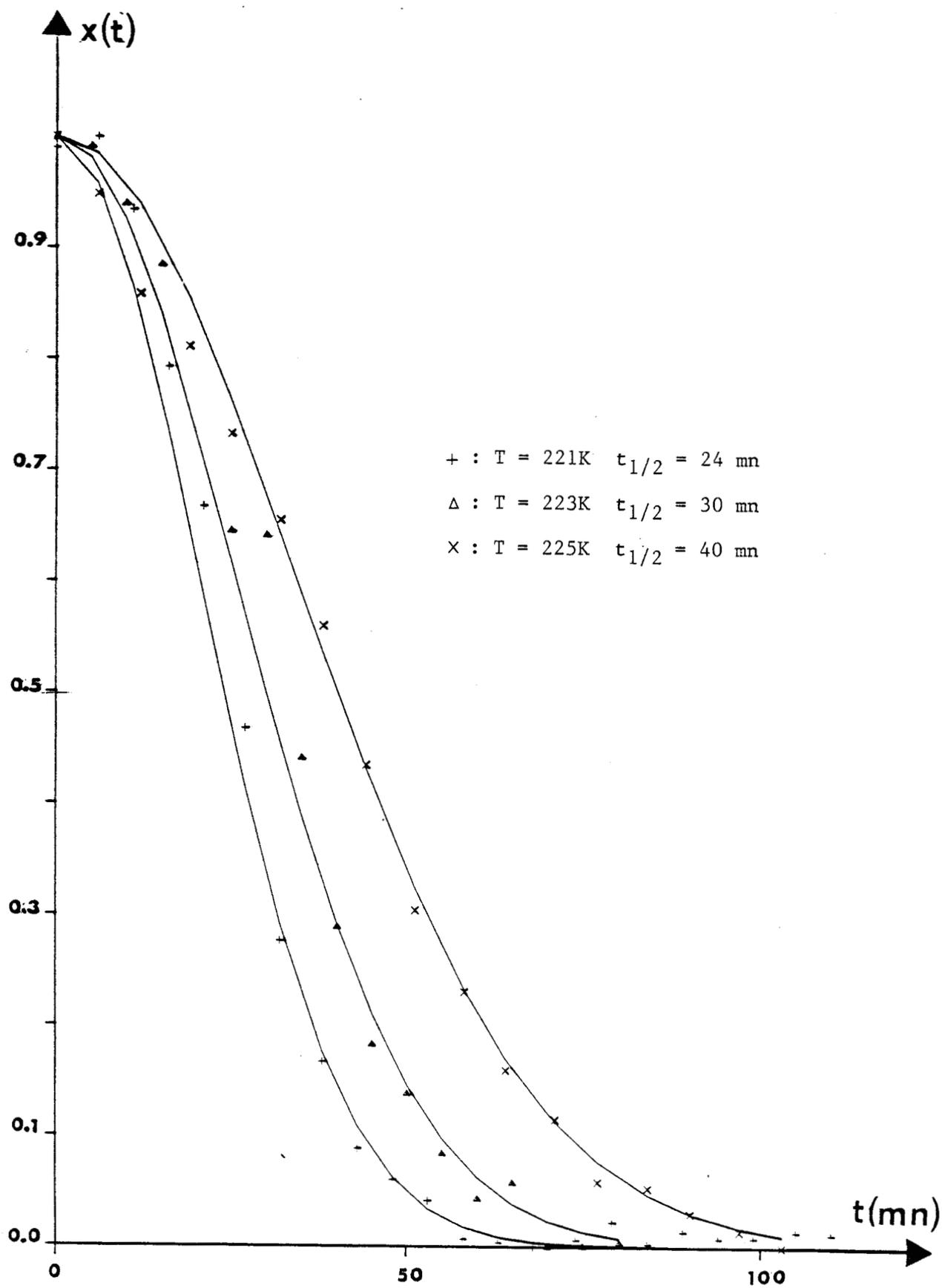


figure-III-17 : cinétiques de l'évolution de l'intensité au pic smectique de la phase C1, au cours de la transformation de C1 vers C2. On observe que la vitesse de l'évolution décroît quand la température augmente. (—: courbe calculée).

Les évolutions de  $X(t)$  à 225K, 223K, 221K sont données sur la figure-III-17.

L'intensité du pic smectique subit d'abord une chute importante. Après une évolution complète de l'ordre de 100 minutes, il disparaît totalement, et son intensité devient celle du bruit de fond.

La figure-III-17 montre clairement le ralentissement de la transformation C1 vers C2 avec l'augmentation de la température. En particulier, plus la température est élevée plus le temps de demi-transformation  $t_{1/2}$ , ( $X(t_{1/2}) = 0.5$ ), augmente.

La transformation de C1 vers C2 aux températures 225K, 223K, 221K donne une courbe  $X(t)$  en forme de S inversé, la fraction transformée  $X(t)$  a une dépendance temporelle sigmoïdale. Une telle évolution est caractéristique d'un processus de nucléation croissance.

Pour des transitions du premier ordre, lorsque la température est différente de la température de transition à l'équilibre, des noyaux de la phase la plus stable sont produits de façon aléatoire à l'intérieur de l'échantillon. Les noyaux ainsi formés croissent avec une vitesse constante  $v$  de déplacement des parois de domaines. Le développement spatial de ces noyaux peut se faire à une, deux ou trois dimensions. Pour une croissance tridimensionnelle, c'est à dire pour une vitesse  $v$ , isotrope dans l'espace, les grains sont sphériques. Dans le cas où la vitesse  $v$  est beaucoup plus faible dans une direction, les grains se développent sous forme de disques. Dans le cas où une direction est privilégiée, la croissance est unidimensionnelle et les grains sont cylindriques.

Aux temps longs, les domaines transformés commencent à se heurter et cessent finalement de croître.

#### c - Modèle d'Avrami de nucléation-croissance

Une expression explicite de la fraction de volume transformé  $X(t)$  est donnée par Avrami, [19].

Le volume occupé par un grain libre (un de ceux qui ne heurte pas les grains voisins) à l'instant  $t$  après la nucléation qui se produit à l'instant  $t_1$  est:

$$V(t_1) = D v^d (t-t_1)^d$$

$d$  : dimension des domaines.

$D$  : facteur géométrique,  $D = 2, \pi, 4\pi/3$ , resp.  $d = 1, 2, 3$ .

D'autre part, si  $\Gamma$  est la vitesse de nucléation par unité de volume, le nombre de domaines formés entre les temps  $t_1$  et  $t_1+dt_1$  est:

$$dn = \Gamma (1-X(t))dt_1$$

Le nombre de noyaux, qui seraient apparus dans le volume transformé, serait  $\Gamma X(t).dt_1$ . Le nombre total des domaines, y compris ces derniers est donc:

$$dn_1 = \Gamma dt_1$$

La fraction de volume transformé serait alors:

$$X(t) = 1 - \exp(-W(t))$$

où  $W(t)$  est le volume des domaines qui auraient nucléé dans les régions transformées.  $W(t)$  s'exprime en fonction de la vitesse de croissance et la vitesse de nucléation par:

$$W(t) = D v^d \int_0^t (t-t_1)^d \Gamma dt_1$$

Deux processus de nucléation sont possibles: la nucléation thermique et la nucléation athermique.

*nucléation thermique*

La vitesse de nucléation  $\Gamma$  est constante, figure-III-18-a, le volume  $W(t)$  devient:

$$W(t) = (D/d+1) \Gamma v^d t^{d+1}$$

et  $X(t)$  s'écrit:

$$X(t) = 1 - \exp\{-(D/d+1) \Gamma v^d t^{d+1}\}$$

qui est l'équation de Johnson-Mehl avec  $n=d+1$

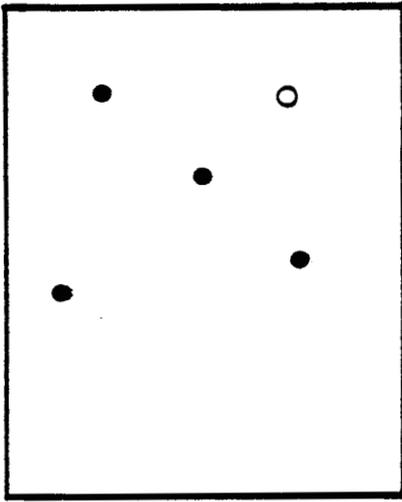
Ce processus est caractérisé par les deux paramètres  $\Gamma$  et  $v$ , il en résulte qu'il existe un seul temps d'échelle caractéristique:

$$t_0 = (\Gamma v^d)^{-1/d+1}$$

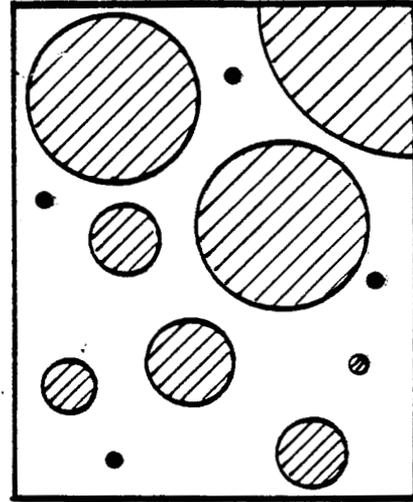
L'évolution temporelle de  $X(t)$  est universelle, quand elle s'exprime en fonction du temps réduit  $\tau = t/t_0$ :

$$X(\tau) = 1 - \exp\{-(D/d+1) \tau^{d+1}\}$$

Dans ce processus, la cinétique et donc le temps de demi-transformation sont gouvernés par la nucléation et la croissance, (figure-III-19).

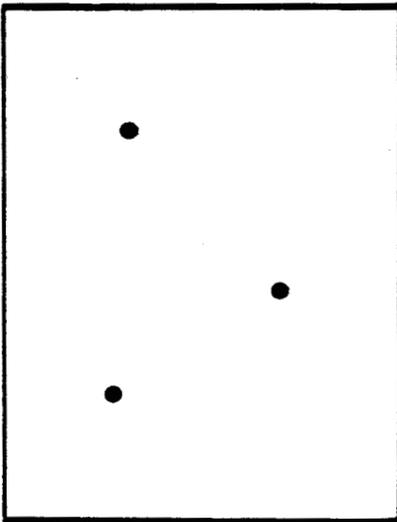


$t = \epsilon$

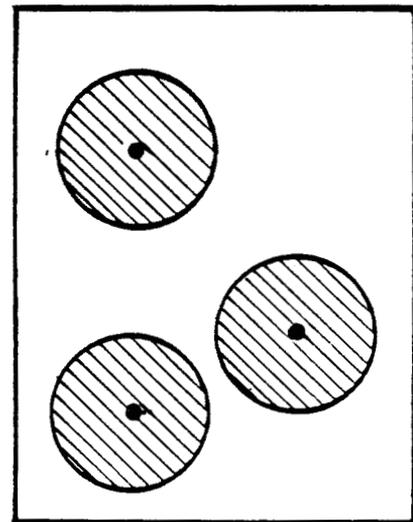


$t$

a) nucléation thermique



$t = 0$



$t$

b) nucléation athermique

figure-III-18 : Schéma de croissance

a) d'une nucléation thermique b) d'une nucléation athermique.

Dans le diagramme T.T.T., (température, temps, taux de transformation) [21], la courbe ascendante montre que le temps de demi-transformation est inversement proportionnel à la vitesse de nucléation  $\Gamma$ , avec:

$$\Gamma \approx \exp(-\Delta G^*/kT)$$

et  $\Delta G^*$  :  $1/\Delta T^2$  est l'énergie d'activation pour la nucléation.

La courbe descendante montre que le temps de demi-transformation est inversement proportionnel au coefficient de croissance  $D_1$ :

$$D_1 = D_0 \exp(-E_A/kT)$$

$D_0$ : facteur d'échelle

$E_A$ : énergie d'activation pour la croissance

La combinaison de ces deux courbes donne, la dépendance totale du temps de demi-transformation.

#### *nucléation athermique*

C'est une germination instantanée,  $N$  grains sont formés au temps  $t=0$  et aucun autre ensuite, figure-III-18-b, l'expression devient:

$$W(t) = D (vt)^d N$$

$N$  : nombre de noyaux par unité de volume.

et  $X(t)$  s'écrit comme suit:

$$X(t) = 1 - \exp(-DNv^d t^d)$$

C'est l'équation de Johnson-Mehl avec  $n=d$ .

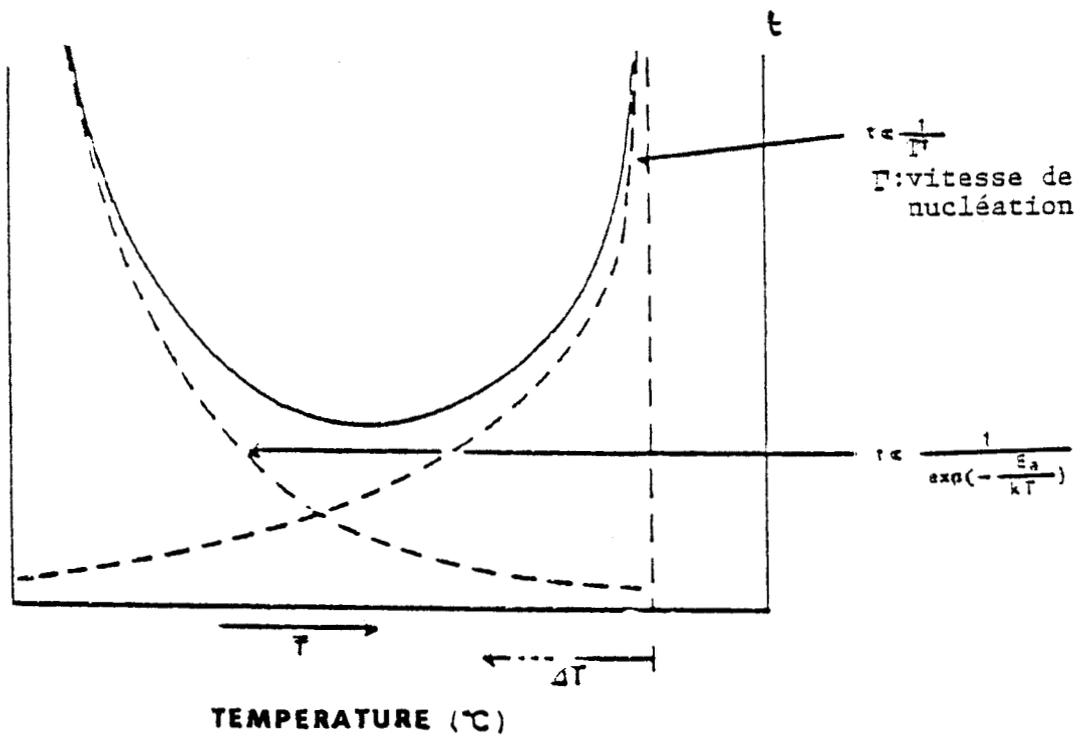


figure-III-19 : Diagramme schématique T.T.T d'après [21].

Cette germination est caractérisée par les paramètres  $N$  et  $v$ , le temps caractéristique est  $t_0$ ,

$$t_0 = (Nv^d)^{-1/d}$$

L'évolution temporelle de  $X(t)$  est universelle quand elle s'exprime en fonction du temps réduit  $\tau = t/t_0$ .

$$X(\tau) = 1 - \exp(-\tau^d)$$

$t_{1/2}$  serait gouverné par la vitesse de croissance, (courbe descendante).

Dans les processus de nucléation thermique (resp. athermique),  $t_0$  et  $t_{1/2}$ , obtenus à partir de  $X(t_{1/2}) = 0.5$ , sont proportionnels. La valeur de  $t_{1/2}$  observée peut par conséquent être interprétée comme une mesure de  $\Gamma v^d$  (resp.  $Nv^d$ ).

#### d - Résultats et discussion.

Les résultats de l'affinement sont regroupés figure-III-17. On note le bon accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique. Aux températures 225K, 223K, 221K, l'intensité au maximum du pic obéit au cours du temps à une loi exponentielle:

$$X(t) = \exp(-At^B) \quad , \quad \text{avec } B = 2$$

la valeur de ce paramètre conduit:

- soit à une nucléation thermique de dimension  $d=1$
- soit à une nucléation athermique de dimension  $d=2$

Les informations obtenues par diffraction des rayons X sur les phases C1 et C2 ne nous permettent pas de trouver avec certitude un schéma de croissance. Néanmoins, dans l'hypothèse des deux mailles proposées, il est clair que la transformation de C1 vers C2 est gouvernée par la variation brutale de l'angle  $\beta$ .

Si l'on considère la variation brutale de  $\beta$ , la transformation semble due à un basculement des molécules dans le plan (a,c), la section elliptique moléculaire dans le plan (a,b) s'est légèrement réduite.

Dans l'hypothèse d'une nucléation athermique ( $d=2$ ), la croissance serait bidimensionnelle. La réorientation d'une seule molécule affecterait les premières voisines à l'intérieur des couches. Ce schéma de croissance conserverait le caractère smectique dans la phase C2.

Si l'on suppose une nucléation thermique ( $d=1$ ), la croissance serait donc unidimensionnelle. Dans la mesure où la transformation affecte peu les positions des centres de gravité dans les plans des couches, la croissance s'effectuerait le long de la normale  $c^*$  aux couches. Elle détruirait la structure en couches, par une mise en ordre dans la direction normale aux couches. On retrouverait le caractère tridimensionnel de la phase C2.

L'information donnée par les spectres de diffraction de chacune des phases est insuffisante pour trancher entre ces deux hypothèses. Par contre, le temps de demi-transformation est clairement une fonction croissante de la température. Les  $t_{1/2}(T_1)$  mesurés se placent donc sur la courbe croissante, (figure-III-19): la cinétique dépend de la vitesse de nucléation, variable avec la température. Nous avons donc un processus thermique.

Dans ce cas, la forme universelle  $X(\tau)$  de la fraction de volume transformé serait:

$$X(\tau) = \exp(-\tau^2)$$

Pour chacune des températures  $T_1$ , les points expérimentaux  $X(t)$  ont été exprimés en fonction du temps réduit universelle  $\tau_1 = t/t_0(T_1)$ , avec  $t_0(T_1)$  proportionnel aux temps de demi-transformation  $t_{1/2}(T_1)$ . Ces points ont été reportés sur la figure-III-20. La courbe théorique, calculée par l'équation:

$$X(\tau) = \exp(-\tau^2)$$

est en parfait accord avec l'évolution temporelle de la fraction transformée  $X(t)$ , mise à l'échelle.

La description et l'étude cinétique conduisent à un processus thermique de transformation. La transformation de phase serait gouvernée par un glissement des molécules le long de  $c$ . La mise en ordre sauvegarderait l'empilement quasi-parallèle et perturberait peu le réseau (a,b) des centres de masse.

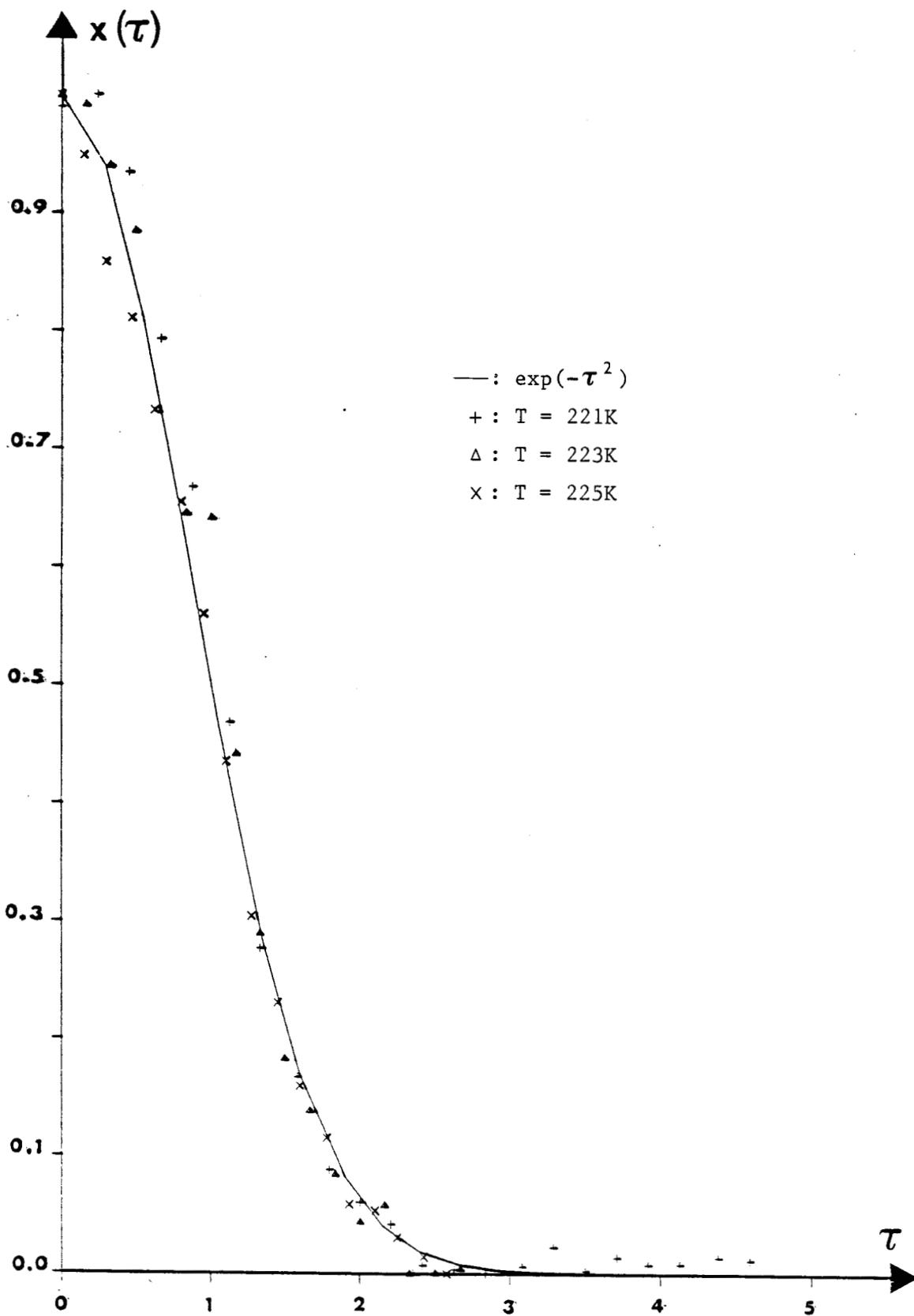


figure-III-20 : Evolution de l'intensité au pic smectique de la phase C1 en fonction du temps d'échelle  $\tau=t/t_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$ : temps de demi-transformation.

### 3.3.5 Phase métastable C3.

La phase C3 a été obtenue par réchauffement de la phase C2, elle existe jusqu'à la température ambiante.

#### a - Description du spectre de diffraction X

Le diagramme de rayons X de la phase C3 est présenté sur la figure-III-21. La transformation de la phase C2 vers la phase C3 se manifeste par la disparition totale du fond continu au niveau de l'anneau nématique. D'autre part les raies de Bragg semblent moins nombreuses, la symétrie augmenterait.

L'affinement du spectre de la phase C3, (figure-III-21), montre un bon accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée. Tous les pics sont gaussiens, leur largeur à mi-hauteur est comparable à la résolution. Les résultats de l'analyse sont donnés tableau-III-6.

#### b - Structure de la phase C3.

##### *maille cristalline*

Les distances réticulaires mesurées nous ont permis, par une méthode d'essais et erreurs, d'indexer tous les pics de cette phase à l'aide d'une maille monoclinique. L'axe b est l'axe binaire. Les paramètres de cette maille sont les suivants:

$$\begin{array}{ll} a_3 = 7.84 \text{ \AA} & V = 1289 \text{ \AA}^3 \\ b_3 = 11.03 \text{ \AA} & Z = 4 \\ c_3 = 14.92 \text{ \AA} & V_{\text{mol}} = 322 \text{ \AA}^3 \\ \beta_3 = 92.86^\circ & \end{array}$$

Dans le tableau-III-7 sont regroupés les distances réticulaires mesurées et calculées à partir des paramètres donnés ci-dessus. Aucune condition d'extinction n'apparaît sur le tableau, on ne peut donc pas détecter la présence d'élément de symétrie.

type	I(u.a.)	Q( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\Delta Q(\text{\AA}^{-1})$
G1	196644.52	0.5671	0.0217
G2	13893.38	0.8017	0.0214
G3	17642.75	0.8431	0.0231
G4	9975.04	0.8870	0.0217
G5	19661.23	0.9312	0.0312
G6	23906.83	1.0277	0.0235
G7	51242.19	1.0989	0.0259
G8	26874.36	1.1385	0.0229
G9	16818.27	1.2913	0.0478
G10	17068.98	1.4275	0.0123
G11	32245.93	1.4420	0.0666
G12	45125.86	1.5050	0.0225
G13	226011.00	1.5346	0.0236
G14	760954.56	1.5627	0.0189
G15	20485.61	1.6252	0.0967
G16	90940.40	1.6761	0.0193
G17	34722.22	1.7011	0.0222
G18	11271.64	1.7514	0.0459
G19	12589.42	1.8140	0.1246
G20	10624.92	2.0026	0.1368
G21	26642.20	2.0798	0.0254
G22	23591.70	2.1147	0.0238
G23	2364.53	2.1479	0.0360
G24	30220.75	2.1694	0.0440
G25	8937.56	2.2978	0.0498

Tableau-III-6 : Raies de diffraction de la phase C3 de EBBA.

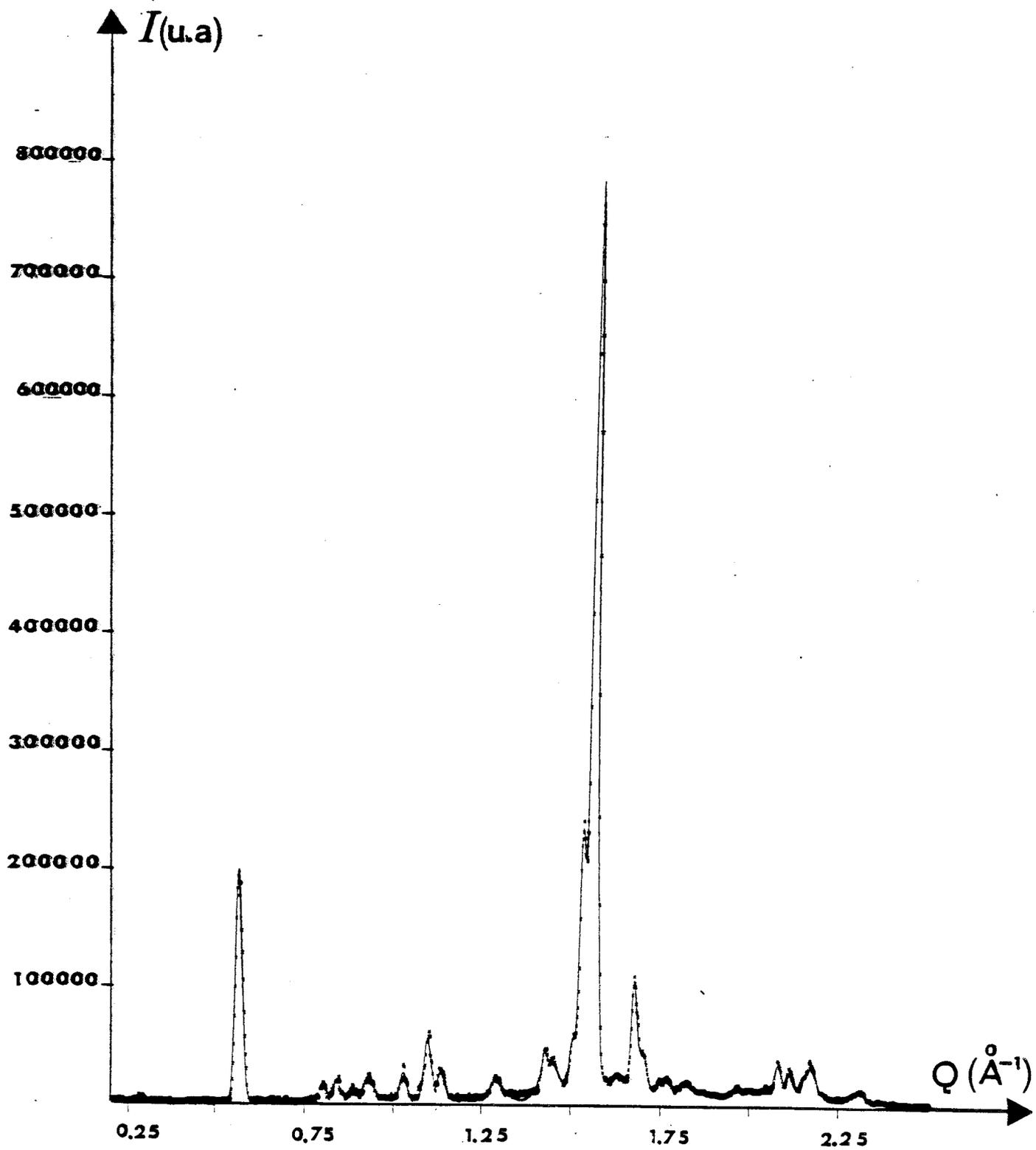


figure-III-21 : Spectre de la phase C3

(.....) points expérimentaux, (—) spectre calculé.

### *modèle d'empilement des molécules*

Comme la phase C3 est "stable" dans le même domaine de température que la phase C4 stable, nous avons supposé que leur structure pouvait être voisine. Nous nous sommes inspirés de la maille de la phase C4 pour choisir les paramètres de la phase C3 compatibles avec les distances réticulaires mesurées.

Les paramètres de la phase C3, donnés plus haut, sont de ce fait, liés simplement à ceux de la phase C4:

$$b_3 = 2b_4$$

$$a_3 = a_4$$

$$\beta_3 = \beta_4$$

seul le paramètre  $\vec{c}$  est différent ( $c_3=14.9\text{\AA}$  et  $c_4/2=18.7\text{\AA}$ )

Dans le plan (a,c) l'orientation des molécules par rapport aux directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  ( $a_3//a_4$ ,  $c_3//c_4$ ) resterait la même. Comme la valeur de  $c_3$  est inférieure à celle de  $c_4$ , les molécules se trouvent le long de la diagonale (a<sub>3</sub>,c<sub>3</sub>) ( $\vec{a}_3+\vec{c}_3 = 17\text{\AA}$ ) et plus proches les unes des autres.

Si l'on veut retrouver la même disposition moléculaire dans la phase C3 que dans la phase C1 et C2, il faut supposer que  $\vec{c}_2$  est parallèle à  $\vec{a}_3+\vec{c}_3$ . Les molécules resteraient toujours parallèles entre elles mais la modification de l'ordre transverse est difficile à décrire.

h	k	l	dcal(Å)	dmes(Å)
0	1	0	11.03	11.07
1	0	0	7.83	7.83
0	0	2	7.45	7.45
-1	0	1	6.79	6.74
0	1	2	6.17	6.11
1	1	1	5.79	5.71
0	2	0	5.51	5.52
-1	1	2	4.94	4.86
0	2	2	4.43	4.40
-1	2	1	4.35	4.35
1	2	1	4.28	4.17
1	0	3	4.10	4.09
-1	1	3	3.99	3.86
2	0	1	3.74	3.75
2	1	0	3.69	3.69
0	3	1	3.57	3.58
-1	0	4	3.43	3.46
-2	2	1	3.15	3.14
1	3	2	3.02	3.02
-2	2	2	2.98	2.97
-1	2	4	2.91	2.92
2	2	2	2.89	2.89

Tableau-III-4 : Distances réticulaires calculées et mesurées

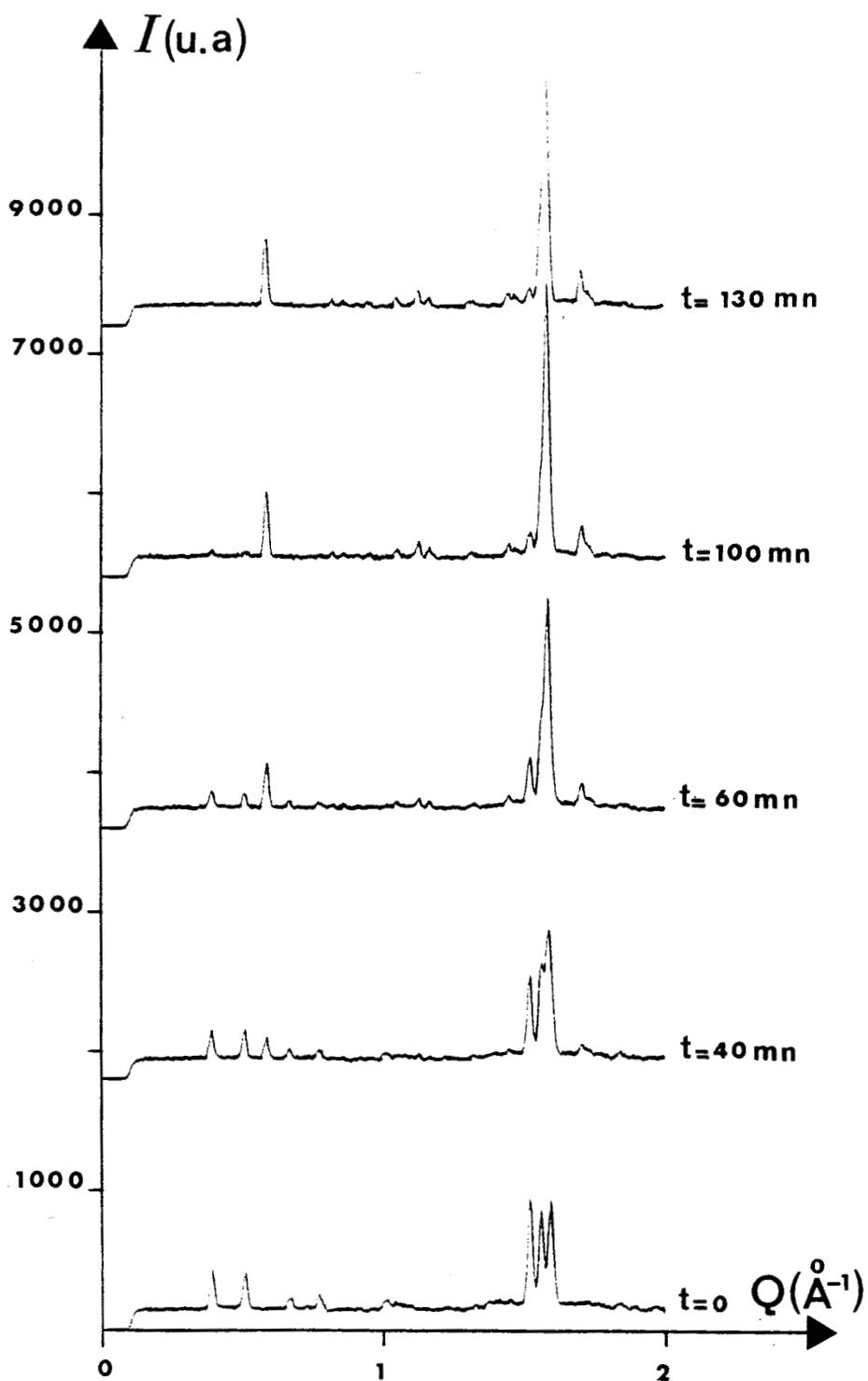


figure-III-22 : Spectres enregistrés à différents instants pendant la transformation de C2 vers C3 à  $T= 238\text{K}$ .

### 3.3.6 Cinétique de transformation de phase C2 vers C3

Après le réchauffement de la phase C2, nous avons suivi la cinétique de transformation C2 vers C3 aux températures constantes 238K et 235K. A chacune de ces températures, nous avons enregistré toutes les 5 minutes l'évolution des spectres, jusqu'à l'obtention d'un spectre stationnaire en intensité, figure-III-22.

L'évolution de  $(1-X(t))$  des deux pics de la phase C2 ( $Q=0.37\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=0.50\text{\AA}^{-1}$ ) est similaire à celle de  $X(t)$  du pic de la phase C3 ( $Q=0.57\text{\AA}^{-1}$ ), comme lors de la transformation de C1 vers C2, l'affinement des spectres successifs par des gaussiennes, ne montre pas de variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. La fraction transformée a donc été calculée à partir de l'intensité au maximum du pic de C3 ( $Q=0.57\text{\AA}^{-1}$ ) figure-III-23.

#### *mécanisme de nucléation-croissance*

La loi exponentielle,  $X(t)=1-\exp(-At^B)$ , permet d'ajuster les points expérimentaux et conduit à  $B=2$ .

Rappelons que la valeur du paramètre B détermine la dimension de la croissance:

- soit  $d=1$  si la nucléation est thermique
- soit  $d=2$  si la nucléation est athermique

Dans l'hypothèse d'une nucléation athermique la croissance serait bidimensionnelle. Et dans l'hypothèse d'une nucléation thermique la croissance serait unidimensionnelle.

Le caractère thermique de la transformation de C1 vers C2 est en faveur d'une nucléation thermique pour la transformation C2 vers C3. On pourrait supposer que dans ce cas la croissance unidimensionnelle s'effectue dans la direction des axes longs moléculaires comme pour la transformation C1 vers C2. La forme universelle de  $X(t)$  sera  $X(\tau)=1-\exp(-\tau^2)$ .

Pour comparer ce modèle avec nos résultats expérimentaux, les courbes de croissance aux températures 238K et 235K (figure-III-24), sont tracées en fonction du temps d'échelle  $\tau$ . On note le bon accord entre la courbe théorique et les points expérimentaux.

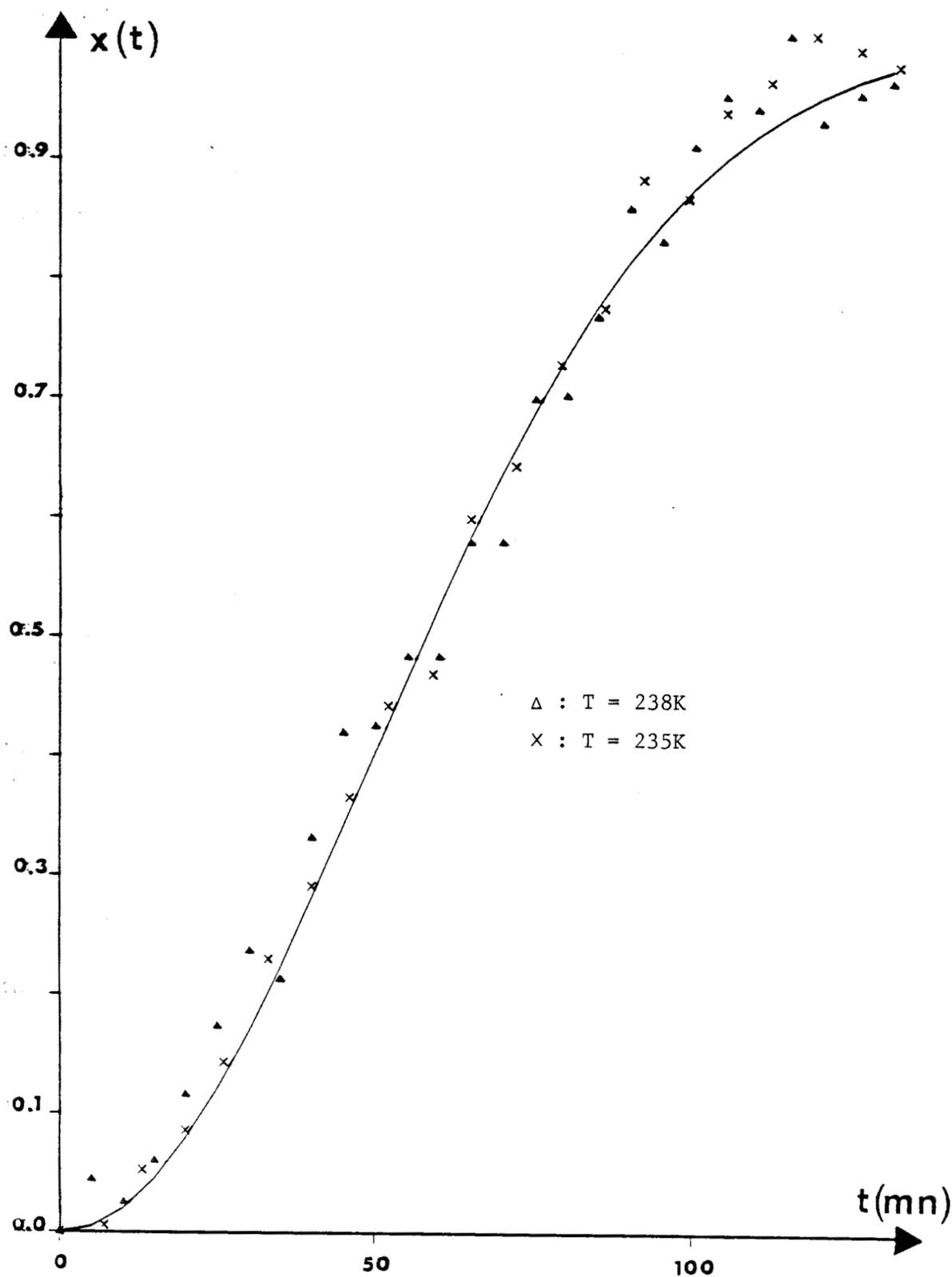


figure-III-23 : Cinétiques de l'évolution de l'intensité au pic à  $Q=0.57\text{\AA}^{-1}$  de la phase C3, au cours de la transformation de C2 vers C3. (—) courbe calculée.

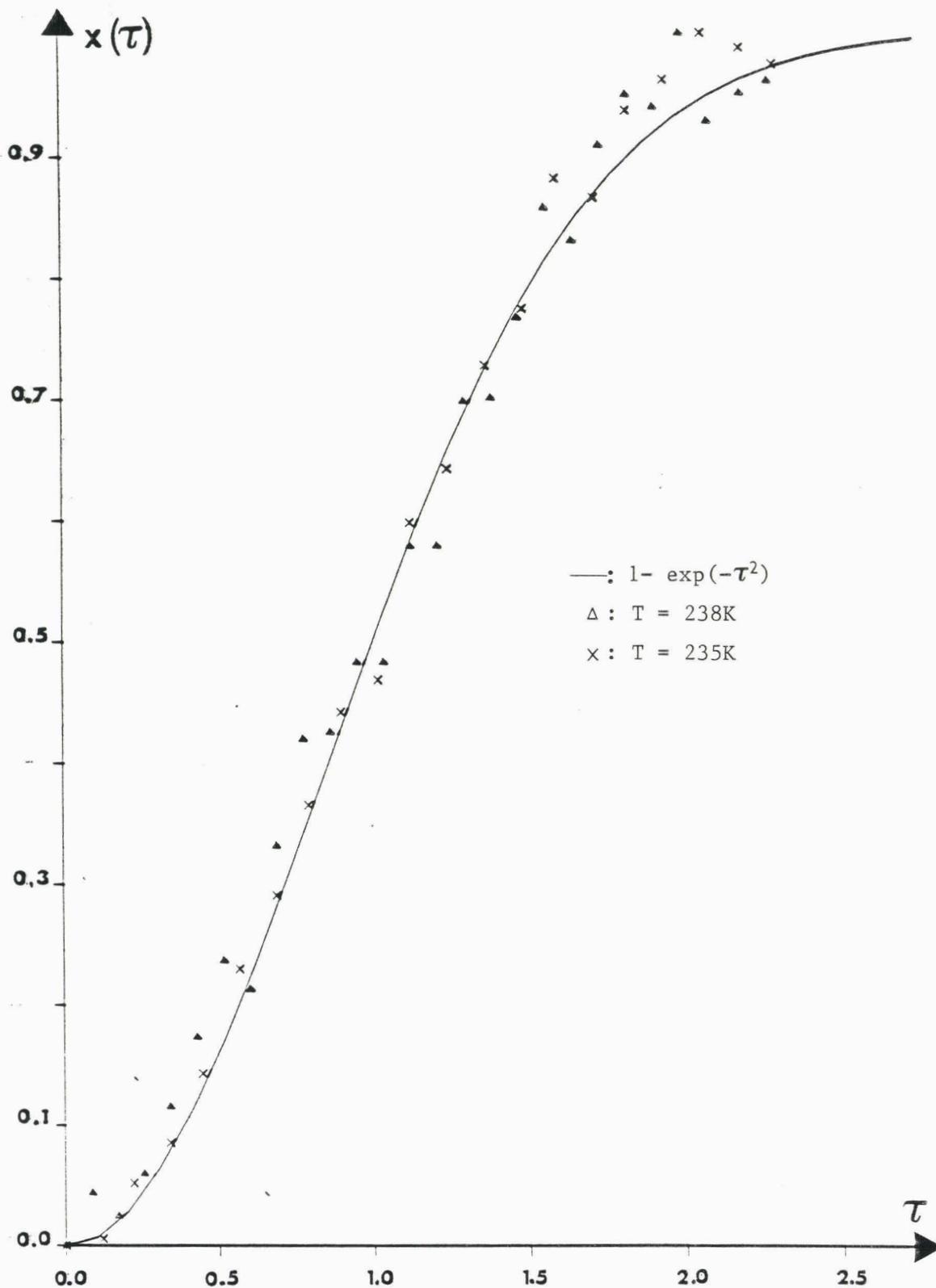


figure-III-24 : Evolution de l'intensité au pic à  $Q=0.57\text{\AA}^{-1}$  de la phase C3, en fonction du temps d'échelle  $\tau=t_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$  : temps de demi-transformation.

### 3.3.7 Phase cristalline stable C4.

Le spectre de rayons X, figure-II-25, a été obtenu à partir d'une poudre recristallisée après dissolution de EBBA dans le méthanol. Un spectre similaire a été trouvé par réchauffement de la phase C2', obtenue par refroidissement lent de la phase nématique.

En s'appuyant sur les paramètres publiés par J. Howard et coll. [17], nous avons indexé les raies de diffraction par une maille monoclinique, dont les paramètres sont les suivants.

$$\begin{aligned}a_4 &= 7.74 \text{ \AA} \\b_4 &= 5.94 \text{ \AA} \\c_4 &= 36.59 \text{ \AA} \\\beta_4 &= 91.5^\circ \\Z &= 4\end{aligned}$$

Malgré des recuits de plusieurs jours de la phase C3, à la température ambiante, nous n'avons jamais observé de transition C3 vers C4.

Si l'on admet notre description de la phase C3, la différence entre C3 et C4 réside dans les points suivants:

- seuls les paramètres  $\overset{*}{c}$  de C3 et de C4 sont modifiés
- nous n'avons pas décelé d'éléments de symétrie dans C3

On peut supposer que la transition C3 vers C4 est liée au changement de conformation moléculaire, qui accroîtrait la distance intermoléculaire.

Si l'on considère que les phases C3 et C4 coexistent dans un large domaine de température, que le temps de relaxation de la transition est long et que l'ordre dans ces deux phases est relativement similaire, on peut conclure que la phase C3 est une phase concurrente de la phase C4.

## CONCLUSION

Les principales conclusions auxquelles nous avons abouti à partir de l'examen des diagrammes de rayons X sont les suivantes:

- la phase C1 est une phase smectique de type B, les molécules s'ordonnent dans une maille monoclinique à faces C centrées. Les molécules parallèles à l'axe c sont inclinées de  $29^\circ$  par rapport à la normale aux couches. Les sections moléculaires elliptiques sont disposées parallèlement entre elles dans le réseau pseudo-hexagonal (a,b) des centres de gravité.

- la phase cristalline désordonnée C2 diffère de la phase C1 par la perte de symétrie dans le plan (a,b) et la réduction de l'angle d'inclinaison des molécules.

- la phase cristalline C3, caractérisée par une mise en ordre transverse, présente un stade intermédiaire dans la cristallisation de EBBA.

- les cinétiques de transformations de phases C1 vers C2 et C2 vers C3 obéissent à un régime de nucléation thermique.

- la trempe de la phase nématique de EBBA ne conduit pas à une phase nématique gelée. Le réchauffement de la phase trempée jusqu'à l'ambiante fait apparaître une mésophase solide C1, deux phases cristallines métastables C2 et C3, l'ordre augmente progressivement au réchauffement de la phase trempée.

- la séquence de phases observées peut être comparée à celle que l'on obtient dans les mésophases liquides par refroidissement lent (nématique vers smectique vers cristal).

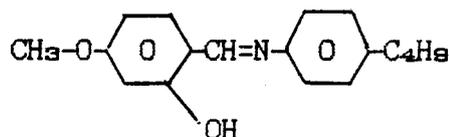


Chapitre 4

**ETUDE DE OHMBBA**

## 4.1 Etudes antérieures.

La formule structurale de la molécule de OHMBBA (N-2-hydroxy-4-methoxy-benzylidène-4'-butylaniline) s'écrit:



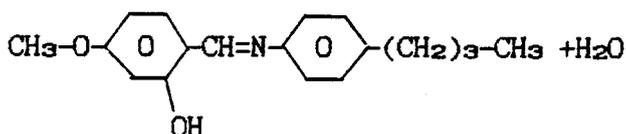
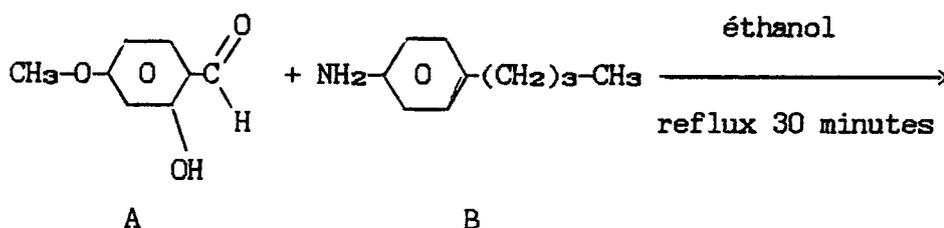
Les deux noyaux benzéniques forment le "coeur" de la molécule, les chaînes terminales sont des chaînes méthoxy et butyle courtes et très mobiles.

Deux types d'échantillon ont été utilisés, l'un fourni par Sorai et l'autre synthétisé par D.Prévoist au laboratoire.

### 4.1.1 Synthèse de OHMBBA

La synthèse de OHMBBA est une réaction de condensation dans l'éthanol de la 4 butylaniline avec l'aldéhyde correspondant, la 2 hydroxy 4 méthoxy benzaldéhyde.

La réaction chimique est la suivante:



Dans un tricol, on introduit les deux composés A et B en quantité stoechiométrique, puis on couvre ce mélange mécanique avec de l'alcool

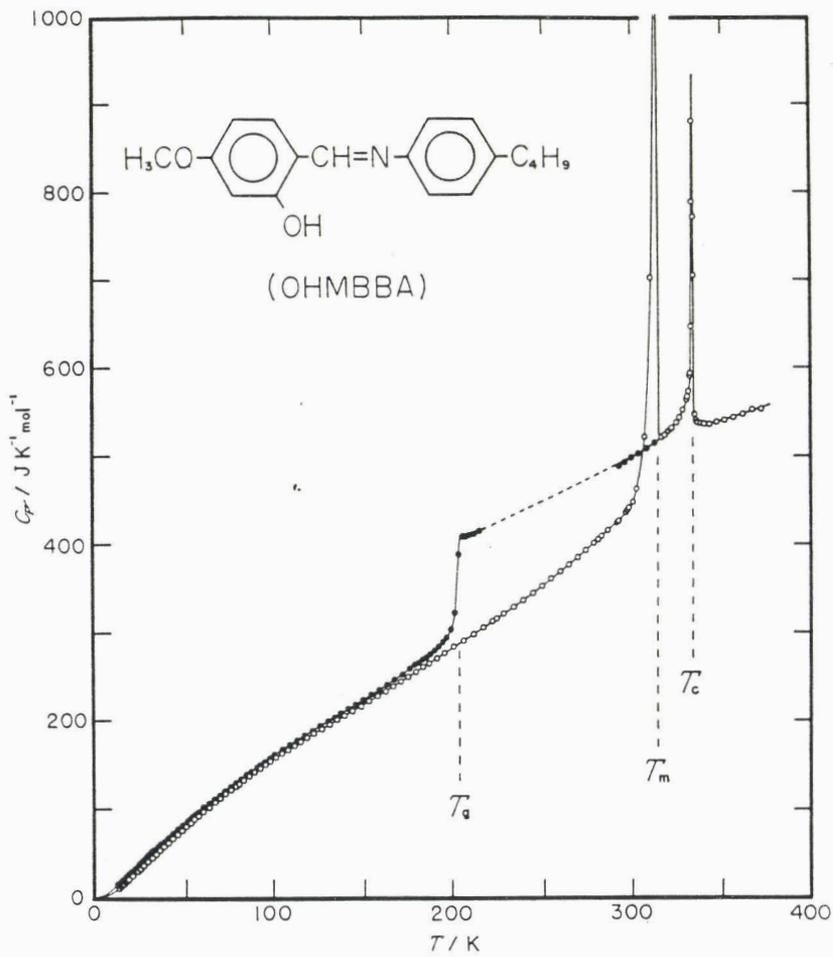


figure IV-1: Capacité calorifique  $C_p$  de OHMBBA [22]

o: cristal-nématique et nématique-liquide isotrope

•: cristal-liquide vitreux et cristal-liquide sursuffroidi de la phase nématique

éthylrique absolu, sous agitation vive, on porte le milieu réactionnel à reflux durant 30 minutes.

Après refroidissement, la solution obtenue est versée dans un cristallisateur à 0°C où OHMBBA précipite rapidement en paillettes jaunes d'or.

Les deux types d'échantillon ont été purifiés par des recristallisations dans l'alcool éthylique ou l'hexane. Les cristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles jaunâtres.

Pour éviter tout risque de dégradation, OHMBBA est conservé à une température inférieure à 4°C et dans l'obscurité.

#### 4.1.2 Analyse thermique

Les résultats résumés dans ce paragraphe ont été établis par Sorai et coll [22]. La phase cristalline stable, obtenue à température ambiante transite en phase nématique à 314K, puis en phase isotrope à 334K. Quelque soit la vitesse de refroidissement, la transition liquide isotrope vers la phase nématique a toujours lieu à 334K, cette phase persiste jusqu'à 281K. De 314K à 281K la phase nématique est surrefroidie, (figure-IV-1).

La trempe de l'échantillon, effectuée par Sorai et coll [22], à une vitesse de 12.2K/minute, à partir du liquide isotrope, fait apparaître une phase vitreuse. Le réchauffement de la phase gelée met en évidence un saut de capacité calorifique  $C_p$  à 204K, correspondant à la température de transition vitreuse  $T_g$ . Ces auteurs interprètent cette transition vitreuse, comme le passage du nématique gelé au nématique surrefroidi. Ils notent qu'au réchauffement, lorsque la température atteint 220K, il se produit une transformation irréversible vers une phase métastable cristalline.

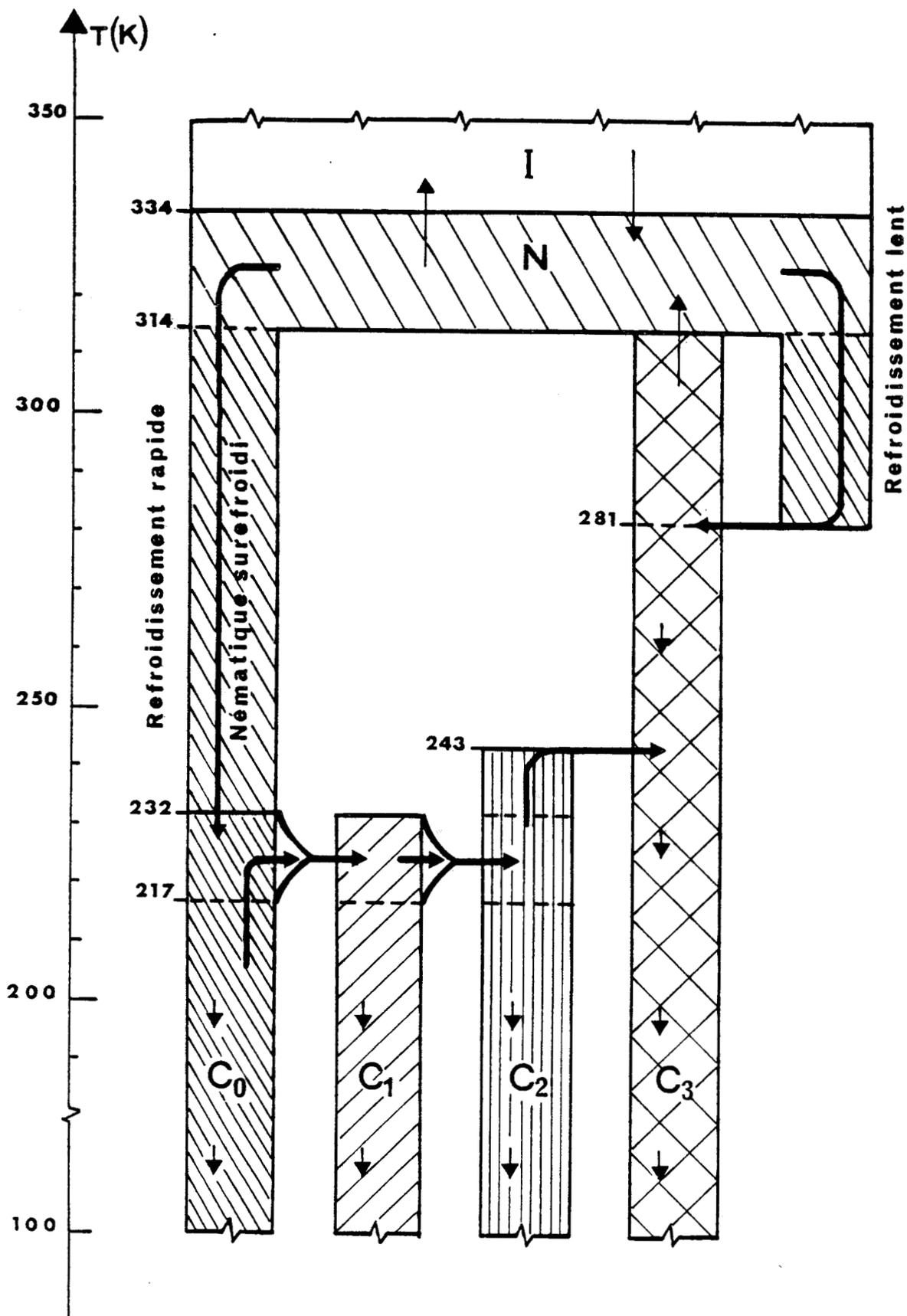


figure-IV-2: traitements thermiques et séquences de phases dans OHMBBA.

## 4.2 Séquences de transformations de phases.

La figure-IV-2 donne l'ensemble des transformations que nous avons observées à partir de OHMBBA par refroidissement lent ou rapide et réchauffement, [12,23]. Il est bien évident que le processus de la succession des phases dépend plus particulièrement de la vitesse de refroidissement de la phase nématique et de la vitesse de remontée en température à partir de la phase trempée. Nous avons retrouvé les résultats décrits par Sorai et coll [22]. Le refroidissement lent de la phase nématique conduit à la phase cristalline stable, notée C3. La trempe de la phase nématique, puis la remontée en température font apparaître la séquence des transformations irréversibles entre trois phases métastables notées C0, C1, C2 puis la phase C3.

### 4.2.1 Refroidissement lent de la phase nématique.

Le refroidissement lent de la phase isotrope aboutit d'abord à la phase nématique à 334K. Ensuite, la phase nématique peut être surrefroidie jusqu'à 281K, température où la cristallisation en phase C3 a lieu. Cette température est bien inférieure à la température d'équilibre entre la phase nématique et la phase cristalline stable trouvée par Sorai à  $T_m=314K$ .

### 4.2.2 Comportement thermique après trempe.

#### a- trempe de la phase nématique.

La trempe à 100K donne une phase nématique gelée, notée C0. La "stabilité" de cette phase dépend plus particulièrement de la vitesse de refroidissement de la phase nématique, plus celle-ci est grande, plus la phase C0 est "stable". Le domaine d'observation de cette phase, tel que nous l'avons mesuré, semble plus vaste que celui annoncé par Sorai et coll [22]. En effet, quelque soit la température de trempe  $T_{tr}$  ( $77K < T_{tr} < 232K$ ) le spectre de rayons X est toujours identique, de plus nous n'avons pas observé de différences dans les spectres de rayons X obtenus en dessous ou au dessus de  $T_g=204K$ . De ce fait, la transition vitreuse entre une phase nématique gelée et une phase nématique surrefroidie n'a pu être mise en évidence.

En conclusion, nous avons vu apparaître la phase CO par trempe de 77K à 232K.

b- Succession des phases CO, C1, C2, C3.

Par remontée en température à partir de la phase trempée, et par recuits à des températures fixes dans l'intervalle [217K,232K], la phase CO transite irréversiblement en une phase C1. A ces températures, le temps de vie de la phase C1 est petit et devient de plus en plus court au fur et à mesure que la température augmente. De ce fait, l'étude détaillée de la phase C1 nécessite la trempe de cette phase à basse température, 100K par exemple. Dans ce même intervalle de température [217K,232K], la phase C1 se transforme en une autre phase C2. La cohabitation dans un même domaine de température des deux phases C1 et C2 peut masquer, en première analyse, la transformation de CO vers C1. Dans un premier temps, il nous avait été difficile d'identifier clairement la phase C1. La transformation de la phase C2 vers la phase cristalline stable C3 a été observée dans l'intervalle [243K,314K]. Le domaine d'observation en température de la phase C2 serait au moins de 71K. Comme la transformation C1 vers C2 est irréversible, l'étude de la phase C2 a été effectuée par trempe à 100K de cette dernière.

En conclusion, OHMBBA présente une phase cristalline stable C3, deux phases métastables C1 et C2, une phase nématique N, une phase nématique gelée CO et une phase isotrope liquide L.

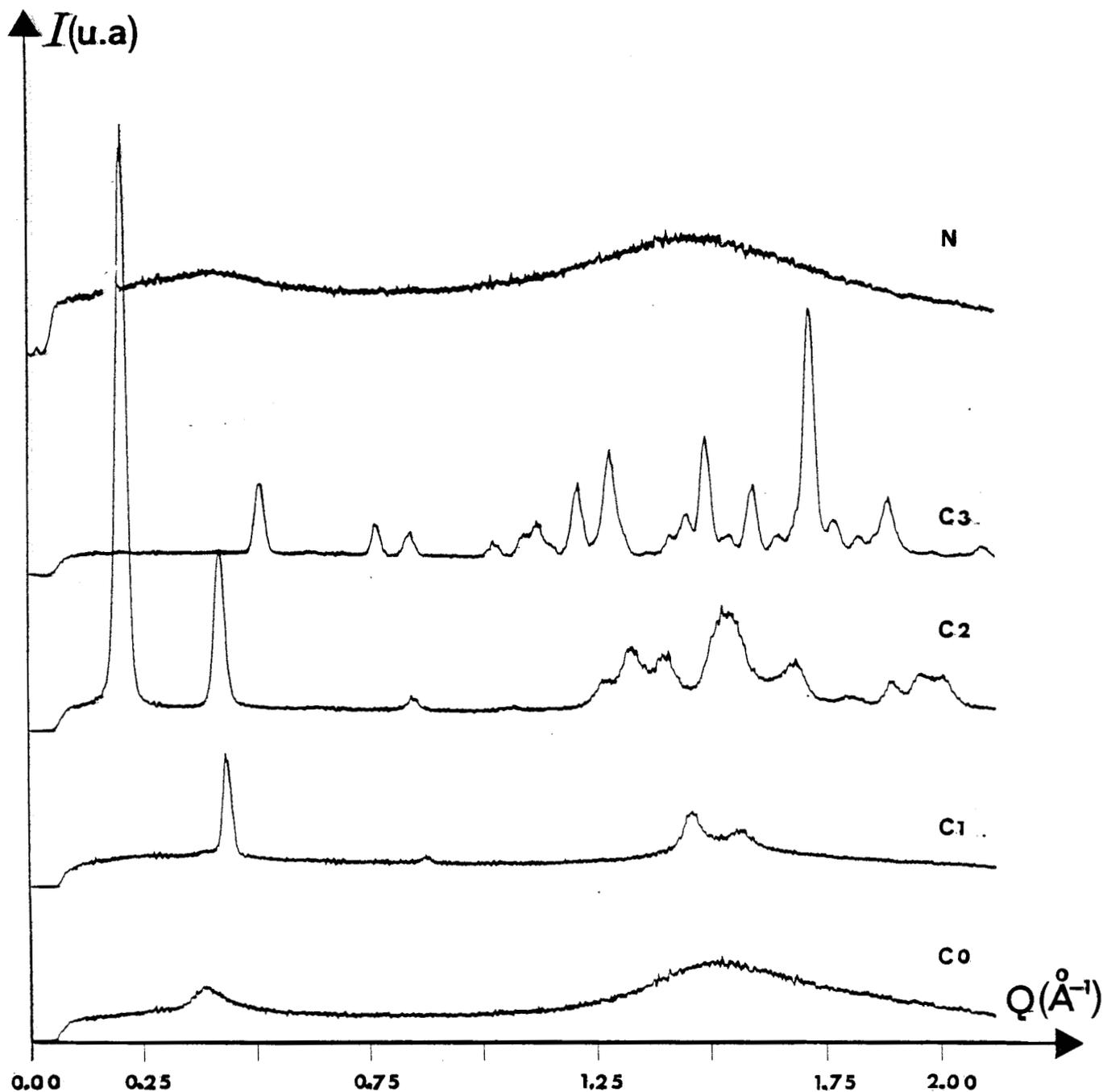


figure-IV-3: spectres de diffraction de la phase nématique N, de la phase nématique gelée C0, et des phases C1,C2,C3 obtenues par chauffage de la phase C0.

### 4.3 Etude des mésophases.

Dans l'étude qui suit pour évaluer l'encombrement stérique, nous avons assimilé la molécule à un cylindre de section elliptique (figure-IV-4), en associant aux atomes leur rayon de Van der Waals et en supposant les cycles benzéniques coplanaires.

#### 4.3.1 Phases nématique et nématique gelée.

Le spectre de rayons X de la phase nématique (figure-IV-4) obtenu à  $T=320K$  et celui de la phase CO (figure-IV-5), enregistré à  $100K$ , sont qualitativement analogues.

##### a- Description des diagrammes.

On distingue une raie large au voisinage de  $Q=0.4\text{\AA}^{-1}$ , une autre raie encore plus large et plus intense à  $Q=1.5\text{\AA}^{-1}$ . Cette dernière paraît dissymétrique et présente un épaulement significatif.

La diffusion par l'air a été traitée par soustraction comme pour EBBA. L'affinement de ces deux spectres à partir des fonctions décrites au (2-B-2) fait apparaître des différences quantitatives, quant à la position et à la largeur de ces deux pics (tableau-IV-1) les pics lorentziens à  $Q=1.5\text{\AA}^{-1}$ , témoins de l'ordre transverse, montrent un léger déplacement dû à la température. D'autre part leurs largeurs diminuent de manière notable dans CO. Par contre le pic lorentzien aux petits angles garde la même position dans les deux phases.

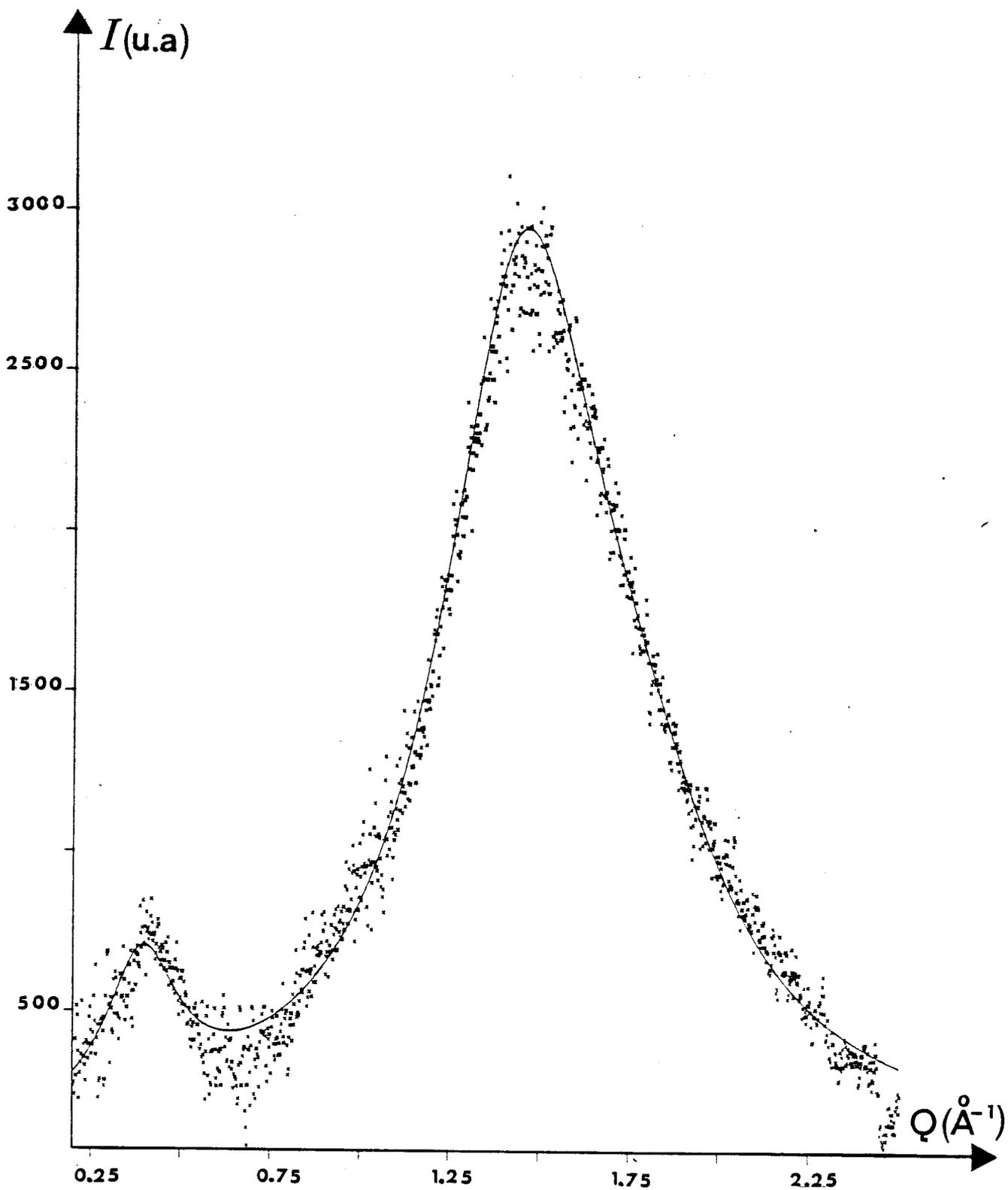


figure IV-4: spectre de la phase nématique de OHMBBA.

..... points expérimentaux

— spectre calculé

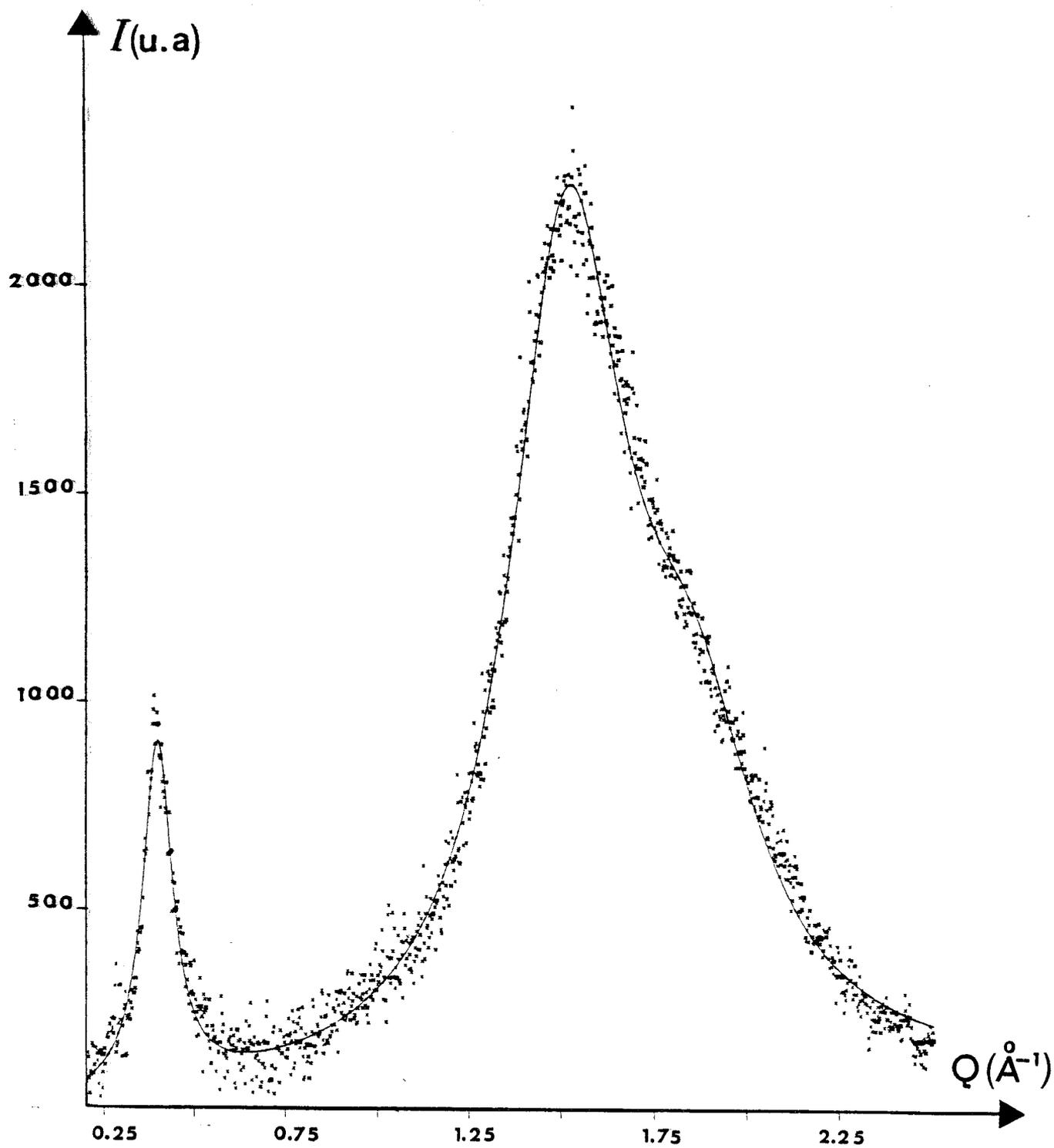


figure IV-5: spectre de la phase nématique gelée CO de OHMBBA.

..... points expérimentaux

— spectre calculé

a: OHMBBA nématique

type	I (u.a.)	Q (Å <sup>-1</sup> )	ΔQ (Å <sup>-1</sup> )	d(Å)	L <sub>R</sub> (Å)
L1	486.09	0.3908	0.2480	16.11	40.00
L2	2617.85	1.4533	0.5528	4.85	17.95
L3	541.40	1.7737	0.6127	3.96	16.19

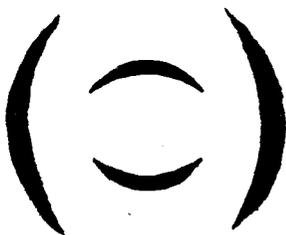
b: OHMBBA nématique gelée

type	I (u.a.)	Q (Å <sup>-1</sup> )	ΔQ (Å <sup>-1</sup> )	d(Å)	L <sub>R</sub> (Å)
L1	836.37	0.3975	0.0986	15.71	100.6
L2	1986.13	1.5146	0.3806	4.64	26.07
L3	685.48	1.8498	0.4327	3.79	22.93

tableau IV-1: raies de diffraction dans la phase nématique et dans la phase nématique gelée CO de OHMBBA.

b- Discussion.

Un diagramme de rayons X d'une phase liquide nématique présente une symétrie cylindrique par rapport au directeur moyen  $n$  [24]. Dans un plan perpendiculaire au faisceau de rayons X, qui contiendrait  $n$ , la figure de diffraction bidimensionnelle pourrait être représentée comme suit:



a) directeur vertical



b) directeur incliné

Elle présente en général deux croissants larges aux grands angles, d'intensité maximale dans la direction perpendiculaire à  $n$ , et deux croissants aux petits angles, moins intenses et moins larges, d'intensité maximale dans la direction de  $n$ . Dans OHMBBA, ces deux pics sont observés dans le plan équatorial, en phase nématique et en phase CO. Il en résulte d'une part que la phase nématique est peu orientée et d'autre part que le directeur moyen est incliné par rapport à l'axe vertical. Rappelons de plus que les mesures de diffraction ont été faites sur des échantillons en rotation.

Le pic diffus aux grands angles à  $Q=1.5\text{\AA}^{-1}$  est caractéristique de l'ordre transverse. La position angulaire  $2\theta_m$  du maximum de celui-ci est reliée à la distance moyenne transverse entre les molécules par la relation [15]:

$$K\lambda = 2d_m \sin\theta_m$$

avec  $K=1.117$

Les valeurs des distances moyennes entre les axes moléculaires dans la phase nématique et dans la phase CO sont compatibles avec les dimensions de la section perpendiculaire à l'axe long de la molécule qui en moyenne peut être considérée comme une ellipse d'axe 3.7Å et 6.7Å (tableau-IV-1).

Une première différence entre la phase nématique et la phase nématique gelée se manifeste par la variation des largeurs des raies et par conséquent par celle des longueurs de corrélation  $L_R$  donnée par:

$$L_R = 2\pi^3 / 6.25 \Delta Q$$

formule dérivant du modèle du paracristal.

Le raccourcissement des distances moyennes et l'augmentation des longueurs de corrélation dans la phase nématique gelée traduisent une augmentation de l'ordre transverse, qui s'étend sur 3 molécules dans la phase nématique et sur 5 molécules dans la phase CO.

Le deuxième anneau diffus, situé aux petits angles de diffraction, correspond à l'ordre longitudinal. La position angulaire du maximum de celui-ci, identique dans les deux phases, est reliée à une distance de l'ordre de 16Å, comparable à la longueur moléculaire.

L'hypothèse d'une "périodicité" le long de files de molécules semble vérifiée. Les largeurs de raies ont été analysées par le modèle du paracristal, (tableau-IV-1). L'ordre s'étend à plus longue portée dans la phase CO (5 molécules) que dans la phase nématique N.

La trempe de la phase nématique augmente de manière similaire l'ordre transverse et l'ordre longitudinal. Mais la similitude des spectres de ces deux phases prouve à l'évidence que la phase CO correspond bien au gel de la phase nématique.

## 4.3.2 Phases smectiques.

### a- Phase smectique C1.

La phase C1 a été obtenue par remontée en température à partir de la phase C0 et un recuit de l'ordre de 500 minutes à  $T=217K$ . Le spectre a été enregistré après une descente rapide à  $T=100K$ , afin d'éviter toute transformation vers la phase C2.

### description du spectre de la phase C1.

La phase C1 est caractérisée par un pic étroit et intense aux petits angles, situé à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$ , et son harmonique deux à  $Q=0.88\text{\AA}^{-1}$  d'intensité plus faible.

Aux grands angles l'anneau nématique se divise en deux pics à  $Q=1.46\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=1.56\text{\AA}^{-1}$ , l'épaulement subsiste à une position similaire à celle que l'on trouve dans la phase C0.

L'affinement du spectre de la phase C1 par les fonctions décrites en (2-B-2) donne un bon résultat. En effet, la figure-IV-6 montre le bon accord entre les points expérimentaux et les points calculés. Les caractéristiques des différentes raies observées sont données dans le tableau-IV-2.

<u>type</u>	<u>I(u.a.)</u>	<u>Q(<math>\text{\AA}^{-1}</math>)</u>	<u><math>\Delta Q(\text{\AA}^{-1})</math></u>
G1	10158.11	0.4415	0.0237
G2	581.44	0.8779	0.0297
L1	4334.35	1.4618	0.0555
L2	2225.59	1.5636	0.0746
L3	1735.71	1.6702	0.6729

tableau IV-2: raies de diffraction dans la phase smectique C1 de OHMBBA.

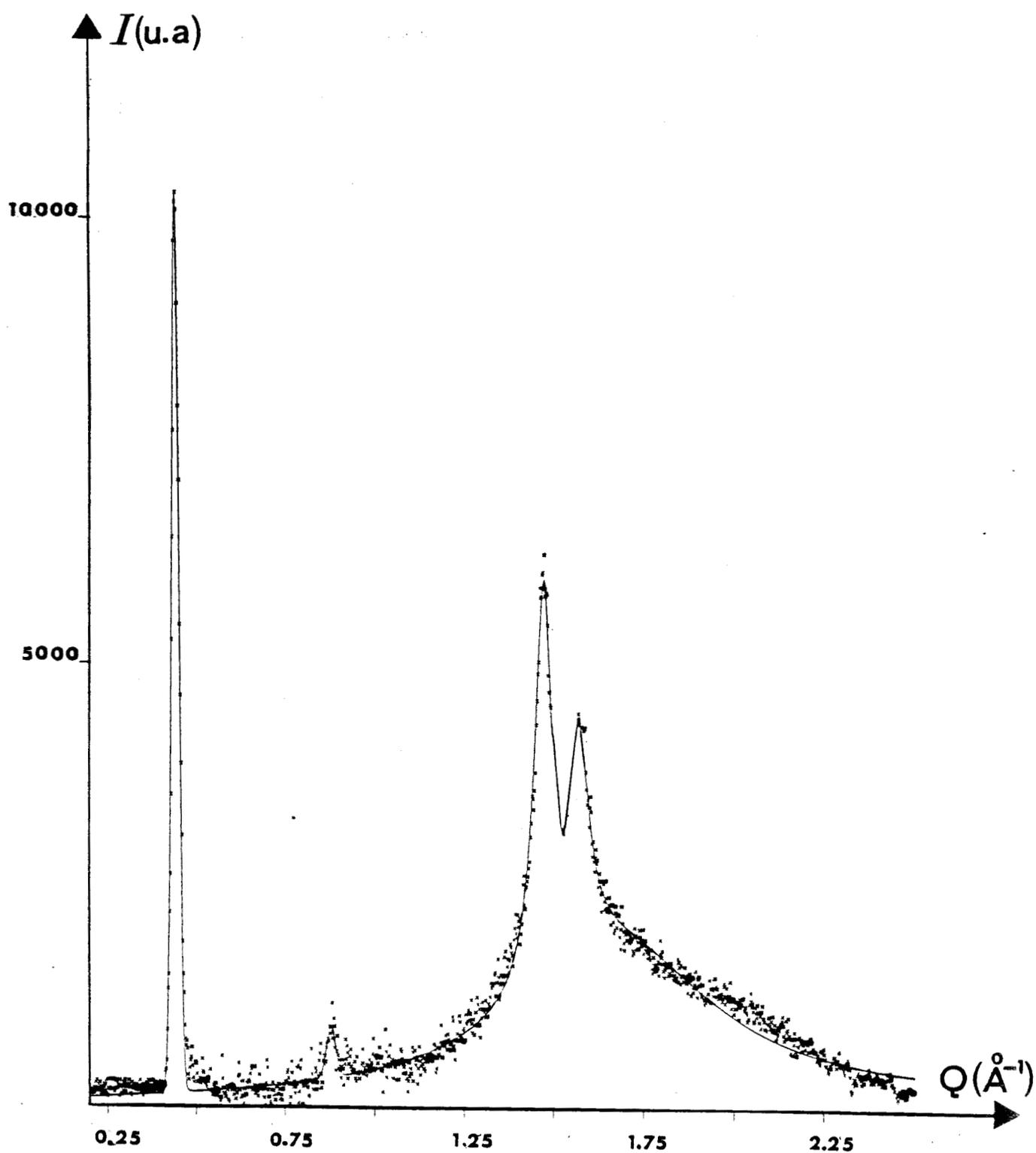


figure IV-6: spectre de la phase C1 de OHMBBA.

..... points expérimentaux

spectre calculé

### discussion.

Les pics gaussiens à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=0.88\text{\AA}^{-1}$  sont les deux premiers ordres de diffraction sur une famille de plans réticulaires distants d'environ  $14\text{\AA}$ . Ces plans correspondent à une mise en ordre de type smectique, d'épaisseur  $e=14\text{\AA}$ . La largeur du pic d'ordre un est du même ordre de grandeur que la résolution de l'appareil. L'ordre smectique s'étend à longue portée. L'intensité du pic d'ordre deux non négligeable (6 fois le bruit de fond) reste faible et ne permet pas d'extraire la fonction de distribution  $f(z)$  des centres de gravité moléculaires à l'intérieur des couches.

Les pics lorentziens aux grands angles qui dérivent de l'anneau nématique ont des largeurs à mi-hauteur nettement plus faibles que dans la phase CO. L'ordre smectique transverse s'étend à plus longue portée que l'ordre nématique correspondant. On obtient grâce à la formule précédente (2-B-2), les longueurs de corrélations,  $179\text{\AA}$ ,  $133\text{\AA}$ .

L'épaulement présent en phase CO subsiste à  $Q=1.67\text{\AA}^{-1}$ . Il est décrit par une lorentzienne très mal définie, d'intensité faible et de largeur très importante. Sa présence traduirait un désordre de type nématique.

### maille cristalline.

La phase C1, franchement désordonnée, peut être décrite par un réseau cristallin moyen qui rend compte de l'ordre local dans les domaines que l'on suppose ordonnés.

Si on admet que les molécules restent allongées. L'épaisseur  $e=14\text{\AA}$  des couches smectiques comparée à la longueur moléculaire prouve que les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches d'un angle  $\alpha=32^\circ$ .

Si on choisit une maille monoclinique dont l'axe  $c$  est parallèle aux axes moléculaires et les paramètres  $a$  et  $b$  dans le plan des couches. Alors  $c=17\text{\AA}$  et  $\beta=122^\circ$ .

Les valeurs des paramètres  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  ont été choisies afin d'obtenir d'une part des indices h,k,l les plus petits possibles, d'autre part un réseau (a,b) compatible avec la section moléculaire. Ces choix conduisent aux paramètres suivants:

$$\begin{aligned} a_1 &= 5.10\text{\AA} \\ b_1 &= 11.10\text{\AA} \\ c_1 &= 17.00\text{\AA} \\ \beta_1 &= 122^\circ \\ Z &= 2 \end{aligned}$$

Le tableau-IV-3 compare les valeurs des distances réticulaires mesurées et calculées.

L'arrangement dans le plan (a,b) serait du même type que dans EBBA (figure-IV-7). Les raies de Bragg observées correspondraient à des plans denses (figure-IV-9).

Vu le faible nombre de raies et le caractère désordonné de cette phase, il est évident que d'autres solutions auraient pu être adoptées.

h	k	l	d(calculées)(Å)	d(mesurées)(Å)
0	0	1	14.417	14.64
0	0	2	7.208	7.31
1	0	0	4.325	4.33
1	1	0	4.023	4.07

tableau IV-3: distances réticulaires mesurées et calculées dans la phase C1 de OHMBBA.

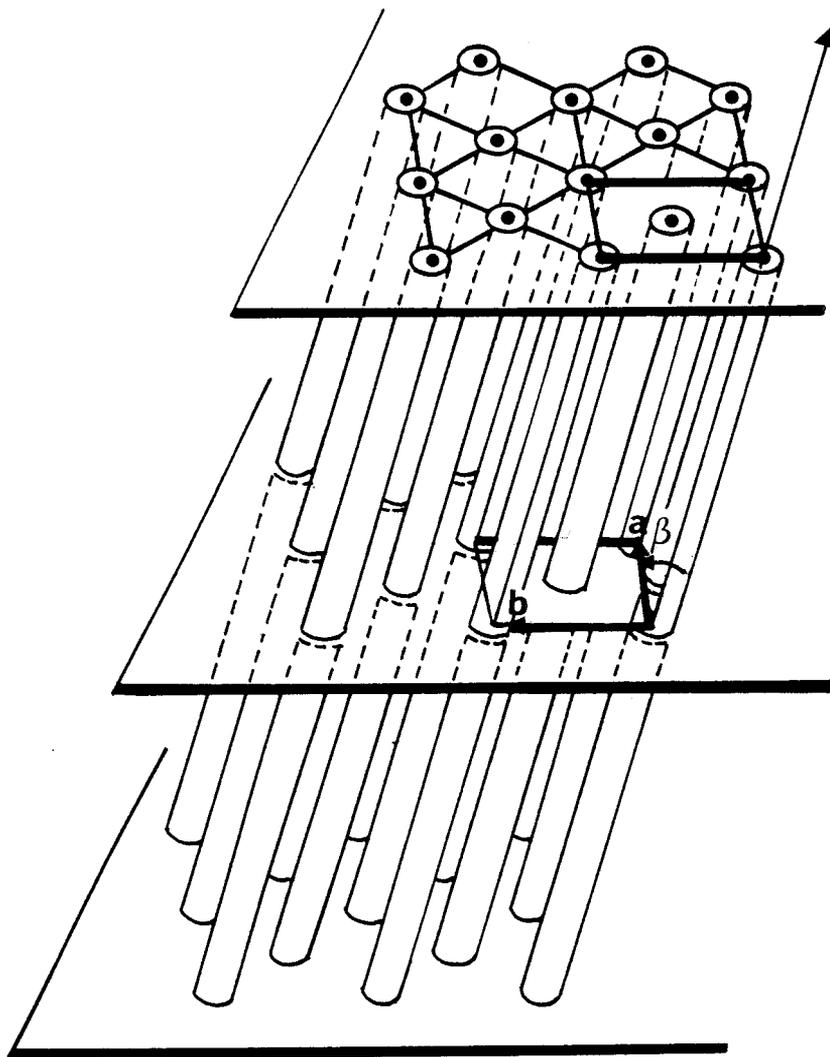


figure IV-7: schéma de la structure de la phase C1 de OHMBBA, chaque molécule est représentée par un cylindre.

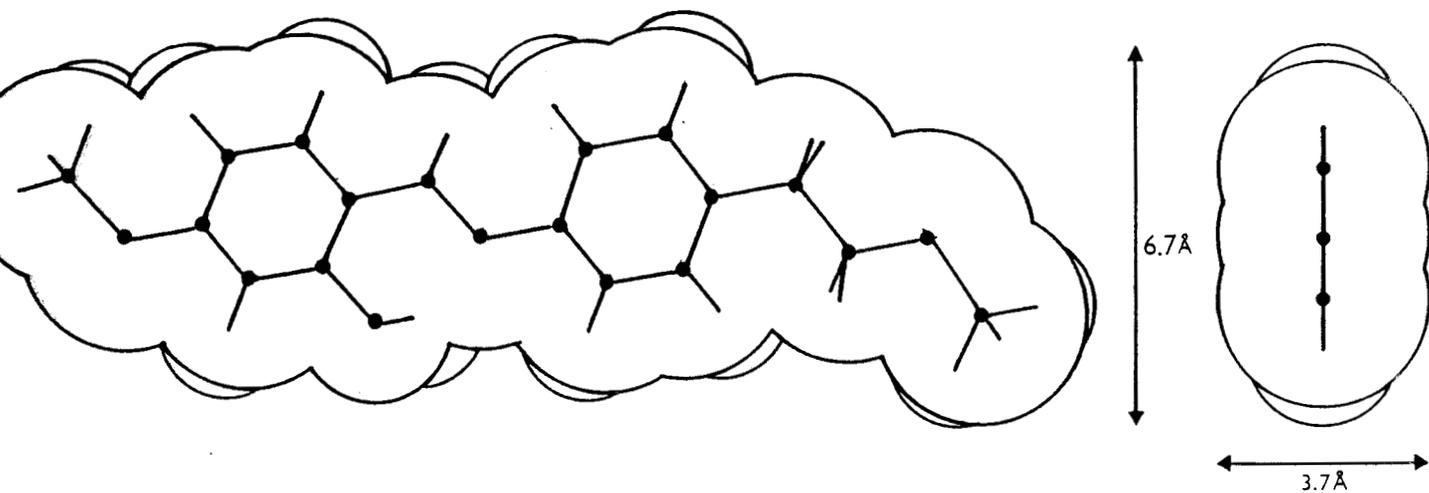


figure IV-8: schéma du volume occupé par la molécule de OHMBBA.

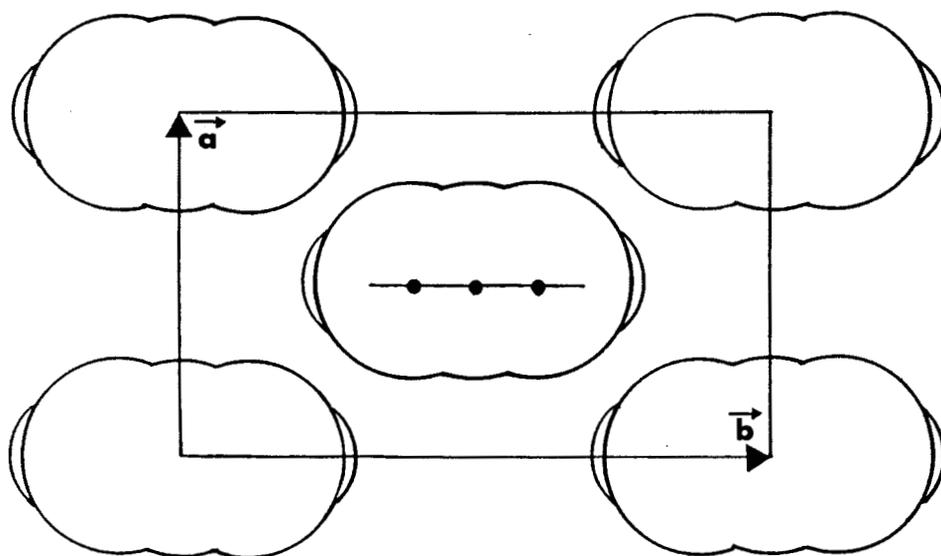


figure IV-9: empilement des sections moléculaires dans le plan (a,b)

b- Phase métastable C2.

La phase C2 s'obtient par réchauffement de la phase C1. Les spectres de cette phase ont été enregistrés à basse température.

diagramme sur un échantillon non orienté.

La phase C2 diffère beaucoup de la phase C1, le pic caractéristique de la phase C1 à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  disparaît et donne naissance à trois pics étroits à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$ ,  $Q=0.43\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=0.85\text{\AA}^{-1}$ . Leur intensité diminue en fonction de  $Q$ . Au niveau de l'anneau nématique, de nombreux pics larges apparaissent dans un domaine angulaire étroit et isolé de celui contenant les trois pics cités précédemment.

L'affinement du spectre de la phase C2 par des fonctions décrites en (2-B-2) indique que les trois pics aux petits angles sont gaussiens, tandis que ceux au niveau de l'anneau nématique sont lorentziens (figure-IV-10, tableau-IV-4).

Les pics de Bragg à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$ ,  $Q=0.43\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=0.85\text{\AA}^{-1}$  sont les premiers ordres de diffraction sur une famille de plans réticulaires distants de  $30\text{\AA}$ .

<u>type</u>	<u>I(u.a.)</u>	<u>Q(<math>\text{\AA}^{-1}</math>)</u>	<u><math>\Delta Q(\text{\AA}^{-1})</math></u>
G1	58182.29	0.2112	0.0273
G2	16066.14	0.4262	0.0271
G3	1147.23	0.8509	0.0262
L1	1900.00	1.2708	0.0370
L2	5807.62	1.3303	0.0548
L3	4548.59	1.4021	0.0461
L4	10524.53	1.5404	0.0835
L5	4391.08	1.6814	0.0671
L6	1065.44	1.8059	0.0512
L7	2225.00	1.8969	0.0258
L8	4211.91	1.9818	0.1024
L9	96.56	2.3323	0.5925

tableau IV-4: raies de diffraction dans la phase smectique C2 de OHMBBA.

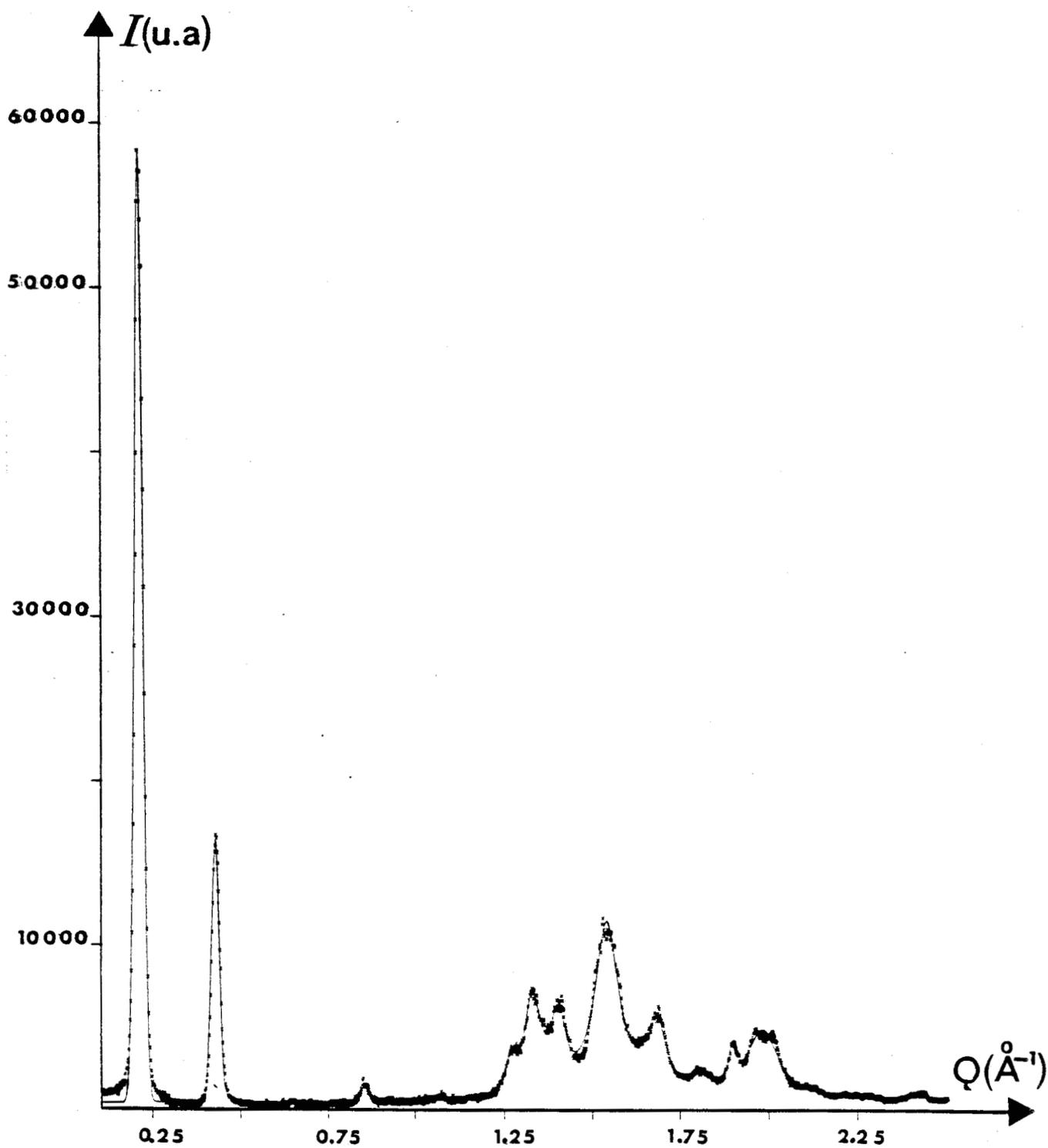
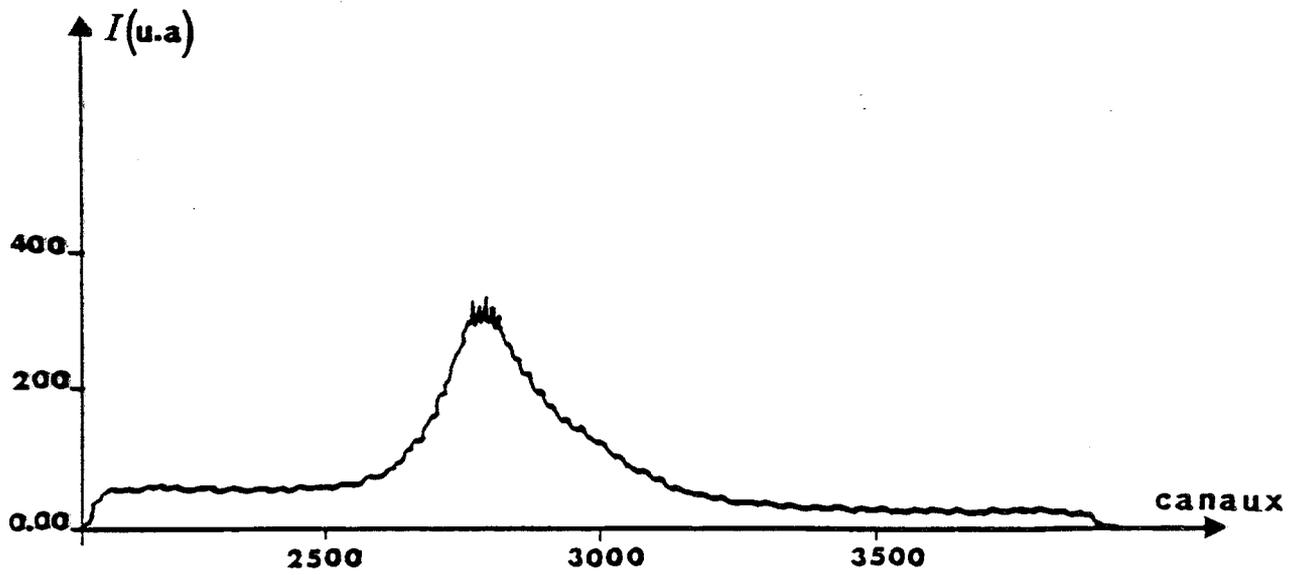


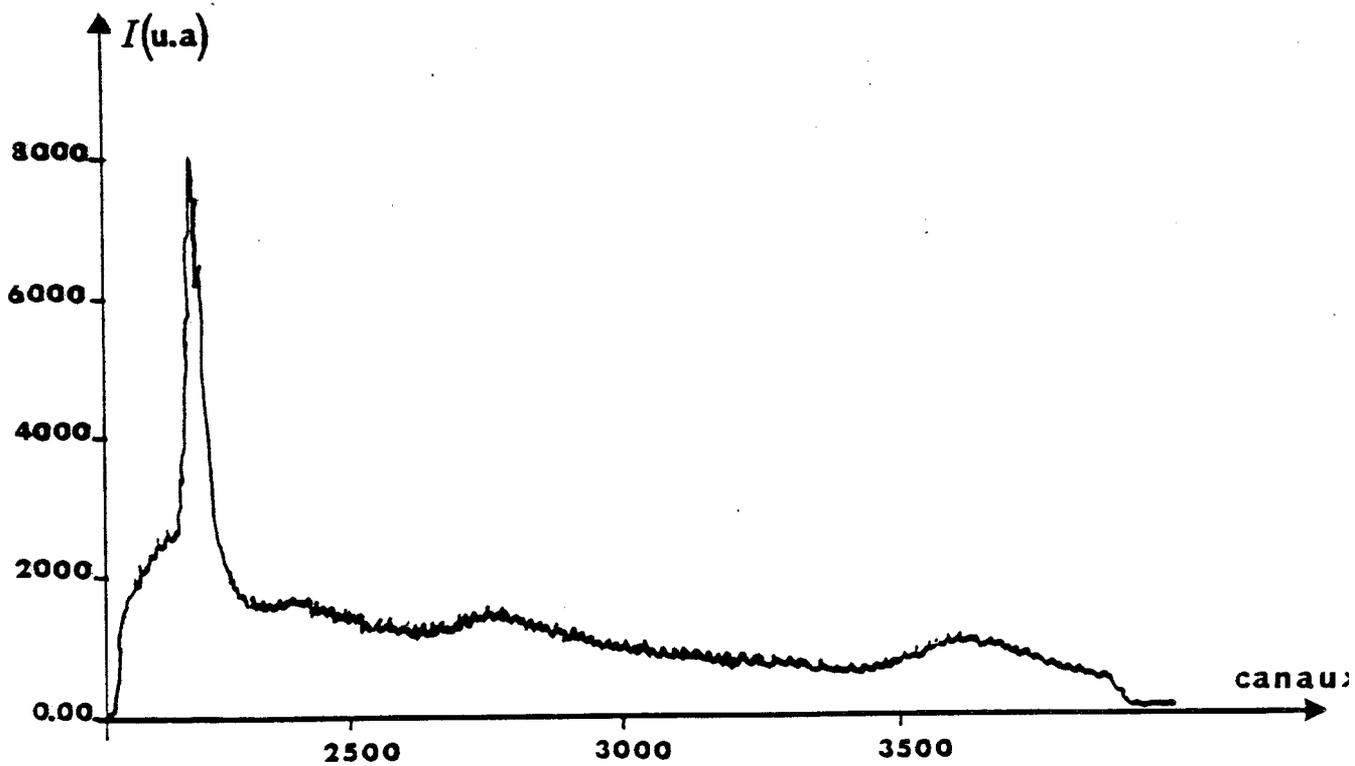
figure-IV-11: spectre de la phase C2 de OHMBBA.

..... points expérimentaux

— spectre calculé



a- $\omega=90^\circ$  : anneau liquide



b- $\omega=0^\circ$  : pics longitudinaux

figure-IV-11: phase nématique orientée sous champ magnétique.

### étude sous champ.

Afin de mieux décrire l'ordre smectique, nous avons entrepris une étude sous champ magnétique.

La phase nématique a été orientée pendant environ vingt heures, par un champ magnétique dirigé dans le plan horizontal, perpendiculairement aux rayons X (figure-IV-11).

Le renforcement du pic caractéristique de l'ordre longitudinal et la forte diminution de l'anneau nématique, montrent que les molécules s'alignent parallèlement au champ.

La trempe rapide à  $-115^{\circ}\text{C}$  de la phase nématique orientée donne une phase nématique gelée orientée notée  $\text{CO}^{\text{H}}$ . En présence du champ, la phase  $\text{CO}^{\text{H}}$  se transforme presque instantanément en phase  $\text{C2}^{\text{H}}$ , similaire à la phase C2. La phase  $\text{C1}^{\text{H}}$  n'a pu être observée, malgré des expériences répétées dans les mêmes conditions. Le montage dont nous disposons, ne permet d'explorer que le plan horizontal. Après avoir supprimé le champ magnétique, nous avons enregistré le spectre de la phase  $\text{C2}^{\text{H}}$  par pas de  $10^{\circ}$  en  $\omega$ , angle de rotation de l'échantillon autour d'un axe vertical.

Les figures-IV-12 et -IV-13 montrent clairement que les pics smectiques aux petits angles ont leur maximum à  $\omega=0^{\circ}$  et que ceux situés aux grands angles, au niveau de l'anneau nématique, atteignent leurs maximums au voisinage de  $90^{\circ}$ . Par la rotation  $\omega$  autour de l'axe vertical, on retrouve une figure de diffraction "bidimensionnelle", comme celle décrite précédemment. La direction  $\omega=90^{\circ}$  correspondrait au plan équatorial et la direction  $\omega=0^{\circ}$  à la direction méridienne, figure IV-12, b.

La position en des maximums des différents pics permet de préciser l'indexation de ces pics dans une maille monoclinique d'axe c binaire. Les pics smectiques, maximums à  $\omega=0^{\circ}$ , sont indexés  $00l$ . Les pics aux grands angles qui ont un maximum à  $\omega=90^{\circ}$  s'indexent donc  $hk0$ , ceux qui présentent deux maximums aux voisinages de  $90^{\circ}$  s'indexent  $hkl$ .

L'alignement des molécules parallèlement au champ magnétique et le maximum des pics smectiques à  $\omega=0^{\circ}$  (direction du champ magnétique indiquent que les axes moléculaires s'ordonnent

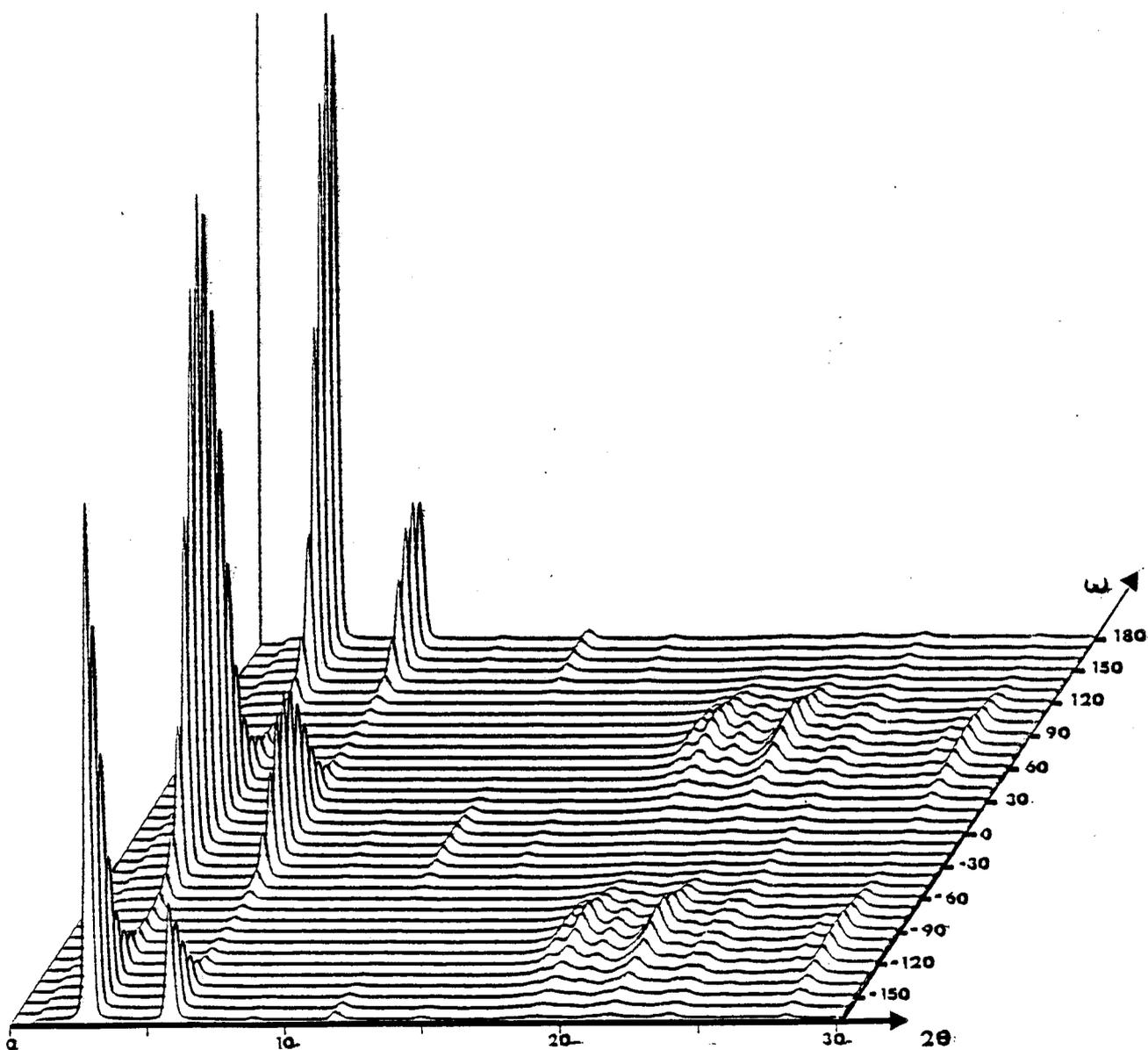


figure IV-12-a: spectres de la phase C<sub>2</sub>H enregistrés par pas de  $\omega=10^\circ$ .

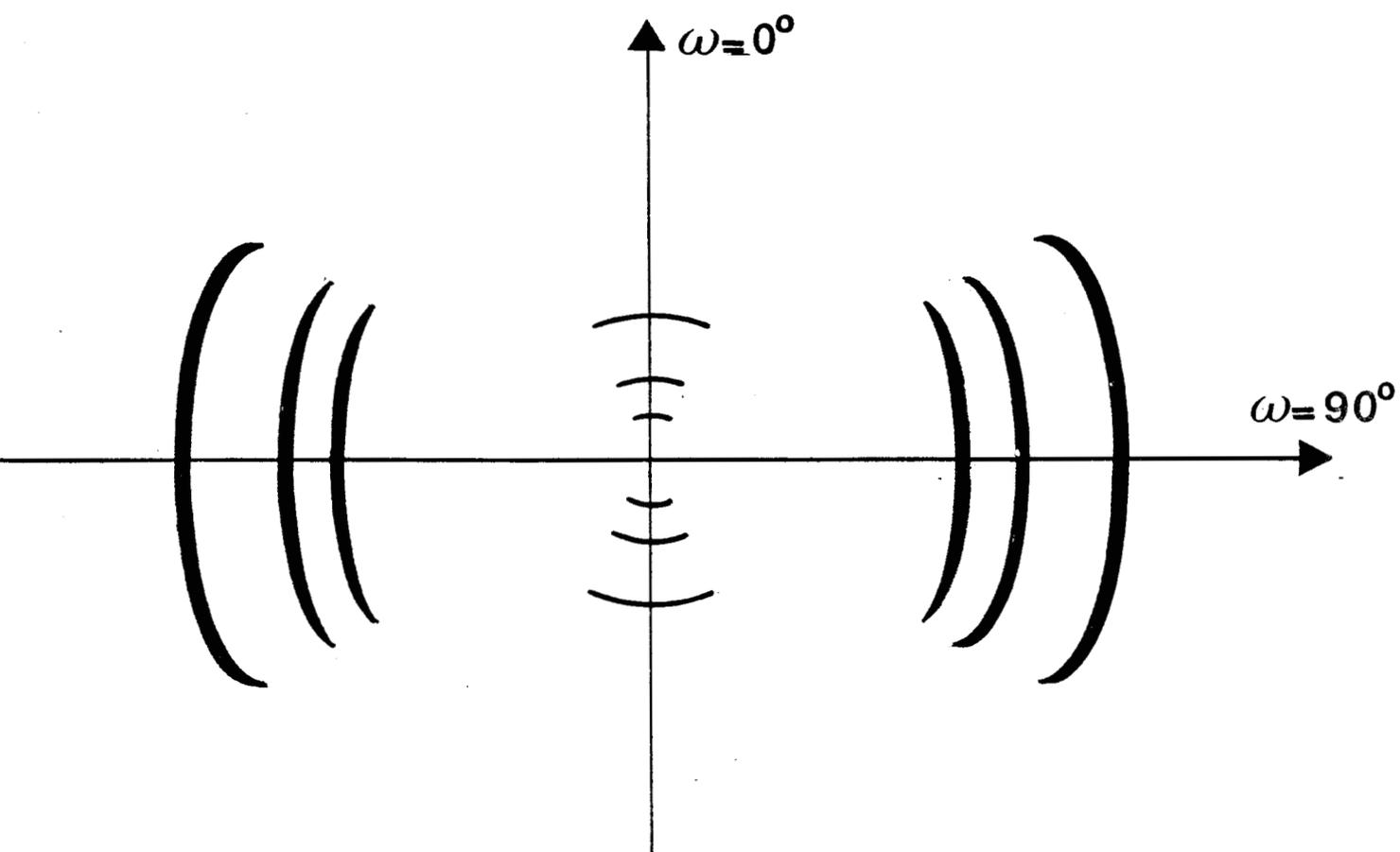


figure IV-12-b: schéma bidimensionnel du spectre de la phase C2H.

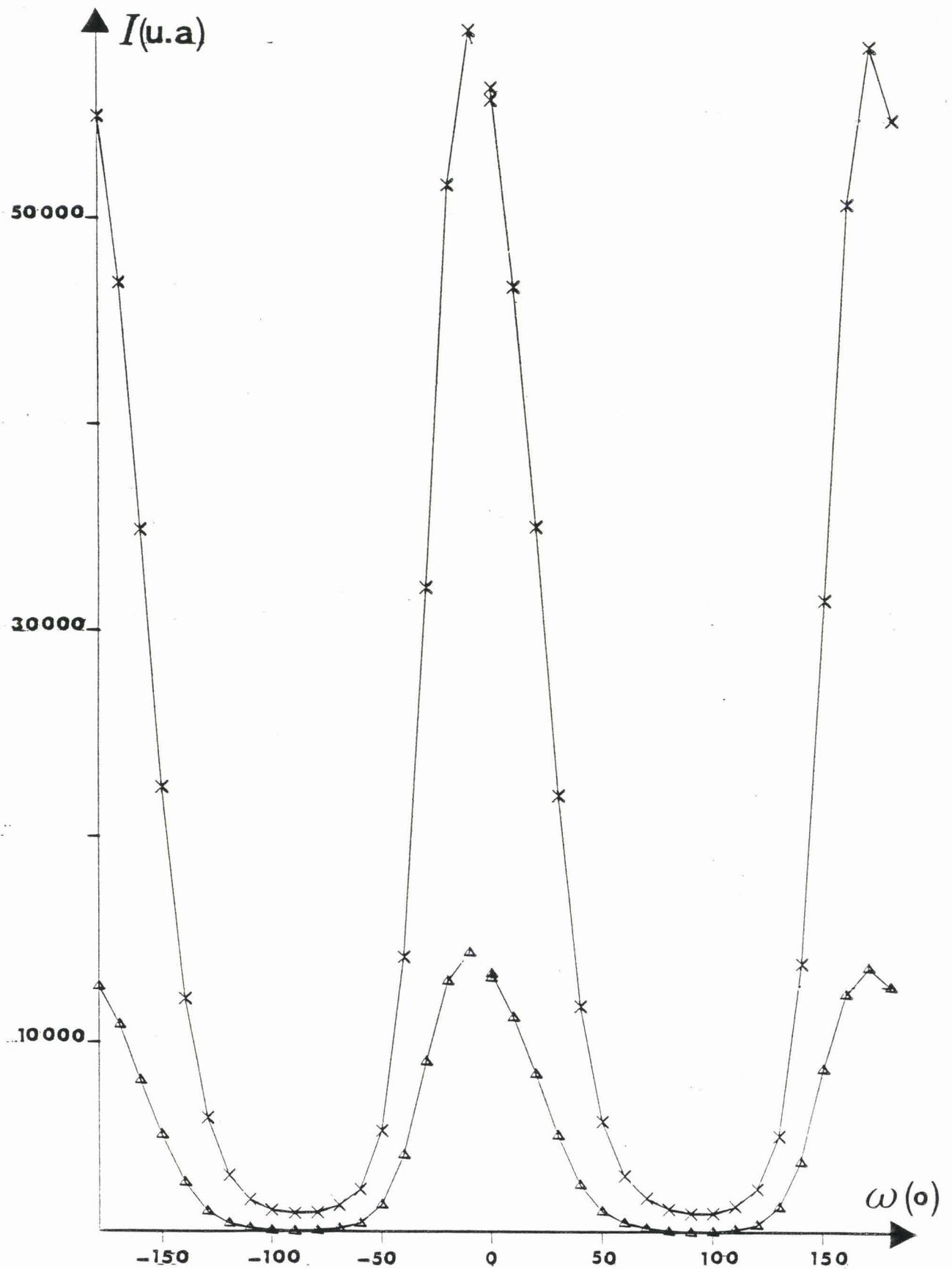


figure-IV-13-a: intensités des pics smectiques en fonction de  $\omega$  (angle de rotation de l'échantillon autour d'un axe vertical).

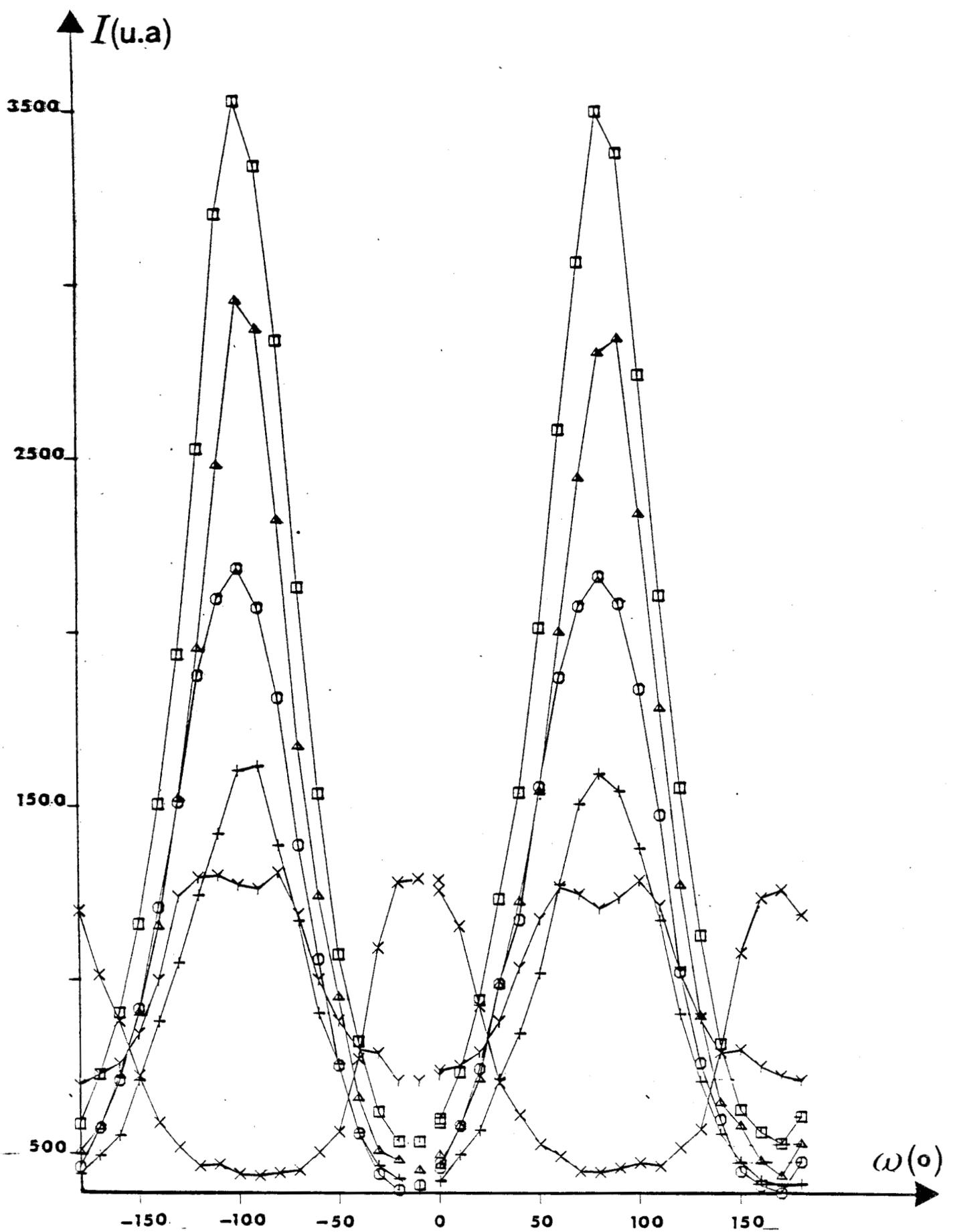


figure-IV-13-b: intensités des pics transverses en fonction de  $\omega$  (angle de rotation de l'échantillon autour d'un axe vertical).

perpendiculairement au plan des couches. Le paramètre  $c$  choisi parallèlement aux molécules est donc perpendiculaire aux couches.

Les valeurs des paramètres qui rendent compte de ces résultats, calculées par la méthode d'essais et erreurs sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a_2 &= 10.11\text{\AA} \\ b_2 &= 10.65\text{\AA} \\ c_2 &= 29.93\text{\AA} \\ \gamma_2 &= 92.32^\circ \\ Z &= 4 \end{aligned}$$

Le tableau-IV-5 montre le bon accord entre les valeurs des distances interréticulaires mesurées et calculées.

hypothèse d'empilement.

La comparaison de la longueur moléculaire  $l=17\text{\AA}$  et de l'épaisseur des couches  $30\text{\AA}$  montre que l'arrangement des molécules perpendiculairement aux couches se fait par paires.

Si l'on supposait les molécules l'une au dessus de l'autre dans la direction  $c$ , la paire de molécules occuperait une longueur  $2l (=34\text{\AA})$ . On peut supposer que cette différence de  $4\text{\AA}$  est due à un "accrochage" des molécules par leur groupe terminal.

<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>d(calculées)(\AA)</u>	<u>d(mesurées)(\AA)</u>
0	0	1	29.93	29.91
0	0	2	14.96	14.89
0	0	4	7.48	7.48
-1	2	0	4.79	4.76
2	1	0	4.49	4.48
-2	2	0	3.74	3.76
2	2	0	3.59	3.50
1	1	8	3.32	3.32
3	1	0	3.17	3.20

tableau IV-5: distances réticulaires mesurées et calculées dans la phase C2 de OHMBBA.

c- Transformations de phase C0 vers C1 et C1 vers C2.

transformation de phase C0 vers C1.

On peut décrire une phase nématique par des microdomaines à l'intérieur desquels les molécules seraient parallèles entre elles, mais où les centres de gravité seraient répartis au hasard. Si l'on décrit la phase smectique C1 par des molécules parallèles dont les centres de gravité présentent un ordre local de translation dans le plan des couches, la transformation de la phase nématique gelée C0 en phase smectique solide C1 correspondrait à la mise en ordre des centres de gravité par glissement des molécules dans la direction des axes moléculaires. L'évolution de l'ordre transverse apparaît également aux grands angles. En effet le pic intense caractéristique de la phase C0 à  $Q_0=1.51\text{\AA}^{-1}$  se divise en deux pics à  $Q_1=1.56\text{\AA}^{-1}$  et  $Q_2=1.46\text{\AA}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur plus petite ( $\Delta Q_0=0.38\text{\AA}^{-1}$ ,  $\Delta Q_1=0.07\text{\AA}^{-1}$ ,  $\Delta Q_2=0.06\text{\AA}^{-1}$ ). L'accroissement des longueurs de corrélation ( $L_{R0}=26\text{\AA}$ ,  $L_{R1}=133\text{\AA}$ ,  $L_{R2}=179\text{\AA}$ ) montre que l'ordre transverse de translation s'étend à plus longue portée.

transformation de phase C1 vers C2.

La transformation de phase C1 vers C2 correspond à un accroissement notable de l'ordre à l'intérieur des couches qui se traduit par l'apparition d'un nombre important de pics au niveau de l'anneau nématique. Les molécules se réordonnent par paires perpendiculairement aux plans des couches.

#### 4.4 Cinétique de transformations de phases C0 vers C1 vers C2.

##### a- introduction.

La coexistence des phases smectiques C1 et C2 dans un même domaine de température nous a contraint à suivre à une même température la cinétique de transformation C0 vers C1 et la cinétique de transformation de C1 vers C2. Comme pour EBBA, nous avons étudié ces cinétiques à 215K et 219K en suivant l'évolution de l'intensité au pic smectique 001 de la phase C1 ( $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$ ) et celle au pic smectique 001 de la phase C2 ( $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$ ). La variation de leur intensité au cours du temps est reportée sur les figures-IV-15 et -IV-16.

A ces températures la transformation n'est perceptible qu'après un temps d'incubation de 200 minutes à 215K et de 58 minutes à 219K, pendant lequel le spectre de la phase C0 n'évolue pas. Cet état stationnaire est suivi par l'apparition du pic smectique à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  et des pics qui remplacent l'anneau nématique. L'intensité du pic smectique augmente rapidement. Après une évolution de 200 minutes (resp. 91 minutes) à  $T=215\text{K}$  (resp.  $219\text{K}$ ), l'intensité au pic atteint 5 fois l'intensité du bruit de fond que l'on observe pendant le temps d'incubation. Ensuite l'intensité reste constante à 5 % pendant un plateau de 200 minutes à 215K (163 minutes à 219K). Puis la valeur de l'intensité au pic décroît pour atteindre une nouvelle valeur constante. A la fin de la cinétique le pic suivi s'est légèrement déplacé à  $Q=0.42\text{\AA}^{-1}$ .

La période d'incubation du pic 001 de la phase C2 est beaucoup plus importante que celui à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$ . Son intensité reste quasi-stationnaire pendant 500 minutes pour  $T=215\text{K}$  et de 292 minutes pour  $T=219\text{K}$ , où elle a augmenté de 3 %. Après ce temps d'incubation, l'intensité évolue lentement et atteint la saturation au bout de 2025 minutes pour  $T=215\text{K}$ , (1209 minutes pour  $T=219\text{K}$ ).

La décroissance du pic à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  coïncide avec la fin de la période d'incubation du pic à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$ . La croissance du pic à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$  jusqu'à sa saturation ne correspond pas à la disparition totale du pic à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$ . Ce dernier garde une intensité nettement supérieure à celle du bruit de fond.

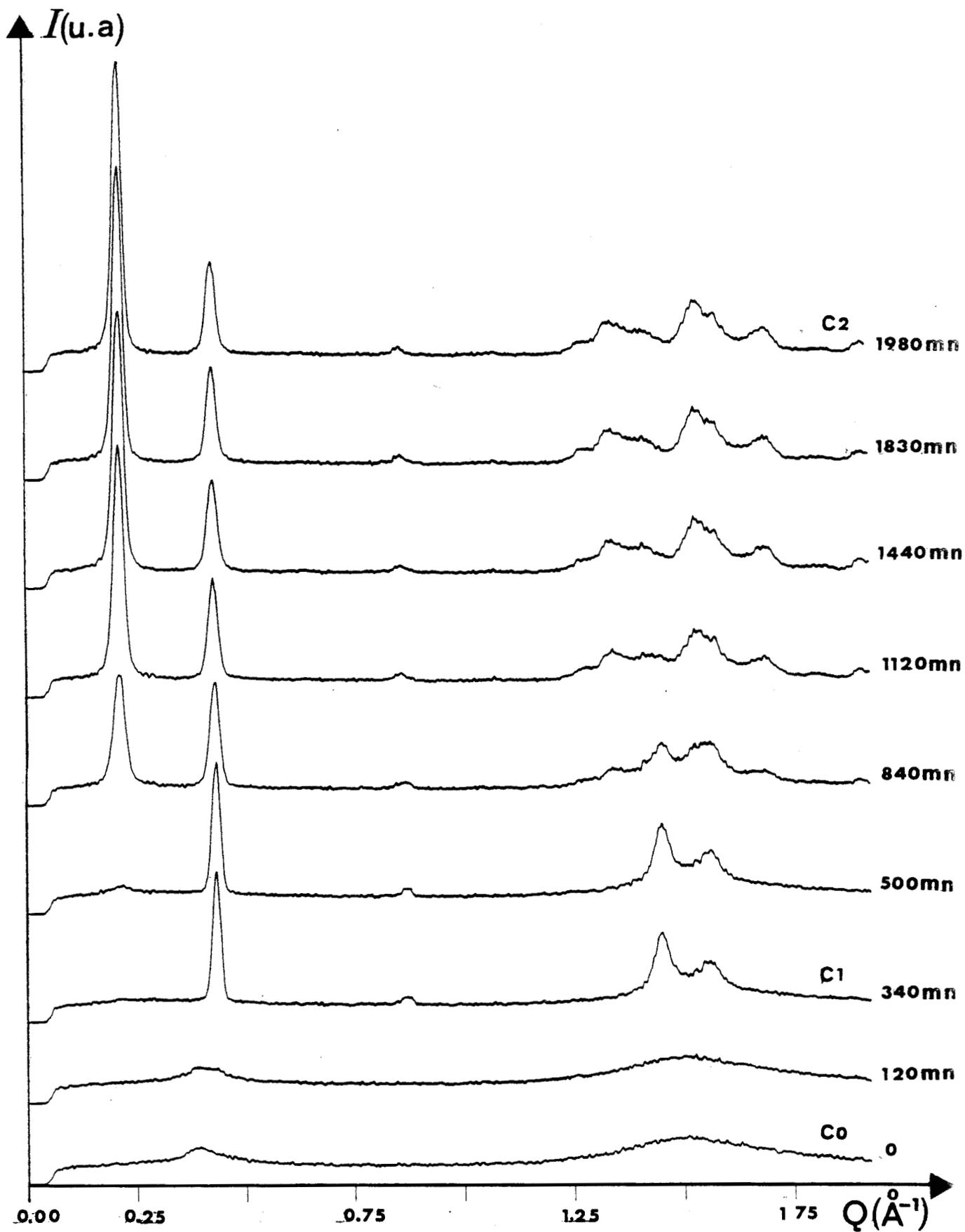


figure-IV-14: spectres enregistrés à différents instants pendant la transformation C0 vers C1 vers C2 à T=215K.

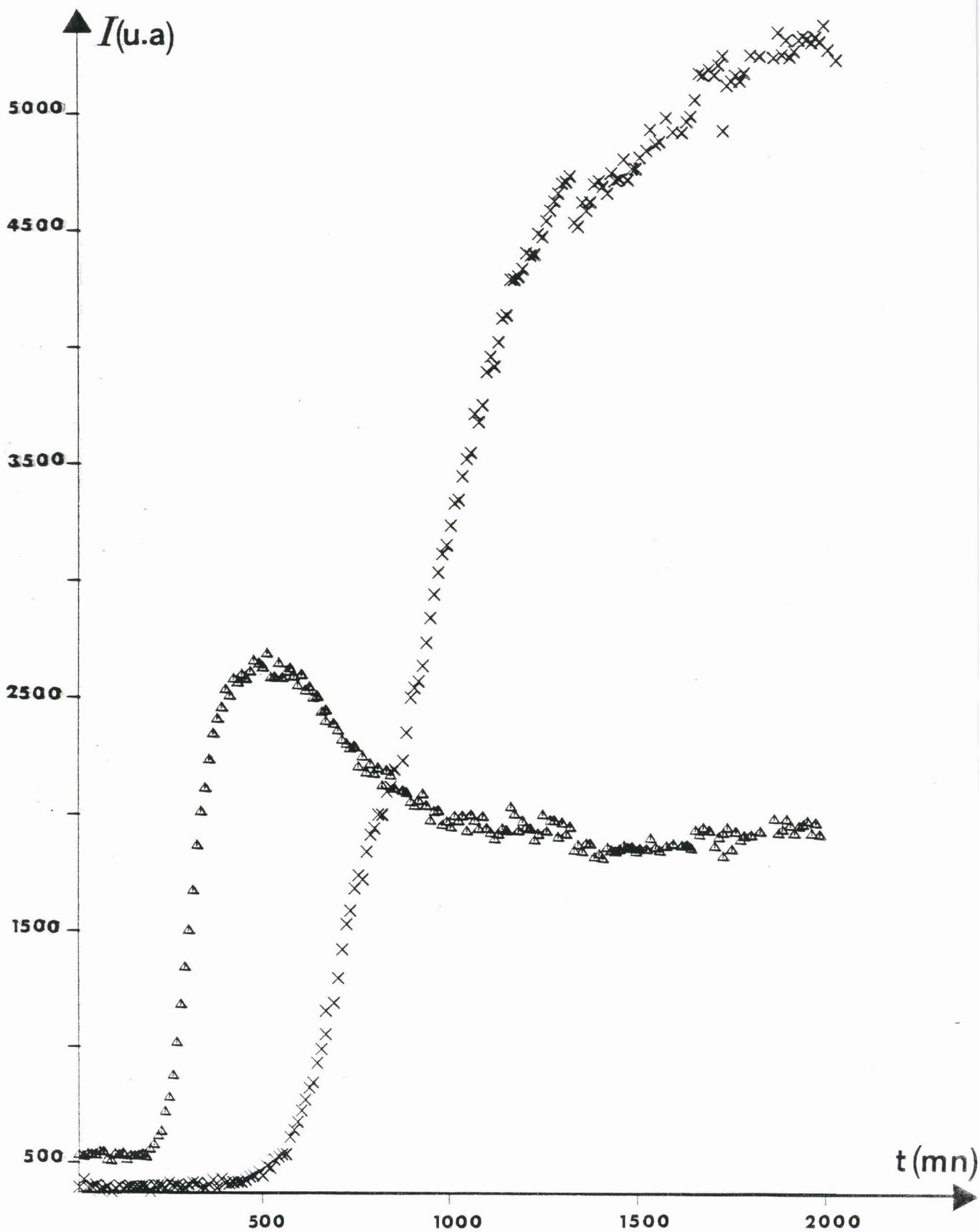


figure IV-15: cinétique de l'évolution de l'intensité mesurée aux pics à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  ( $\Delta$ ) et à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$  ( $\times$ ) au cours de la transformation CO vers C1 vers C2 à  $T=215\text{K}$ .

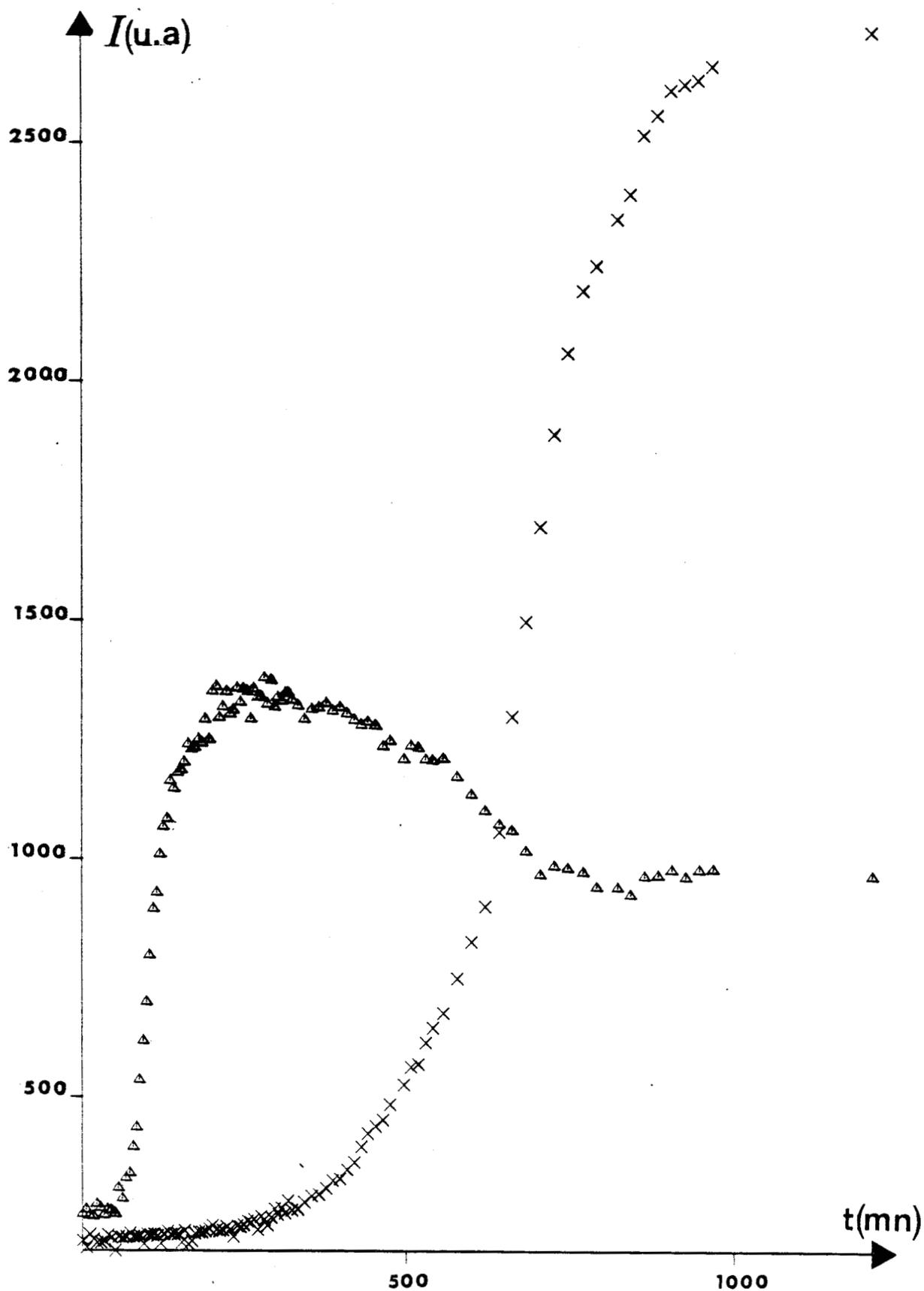


figure IV-16: cinétique de l'évolution de l'intensité mesurée aux pics à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  ( $\Delta$ ) et à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$  ( $\times$ ) au cours de la transformation CO vers C1 vers C2 à  $T=219\text{K}$ .

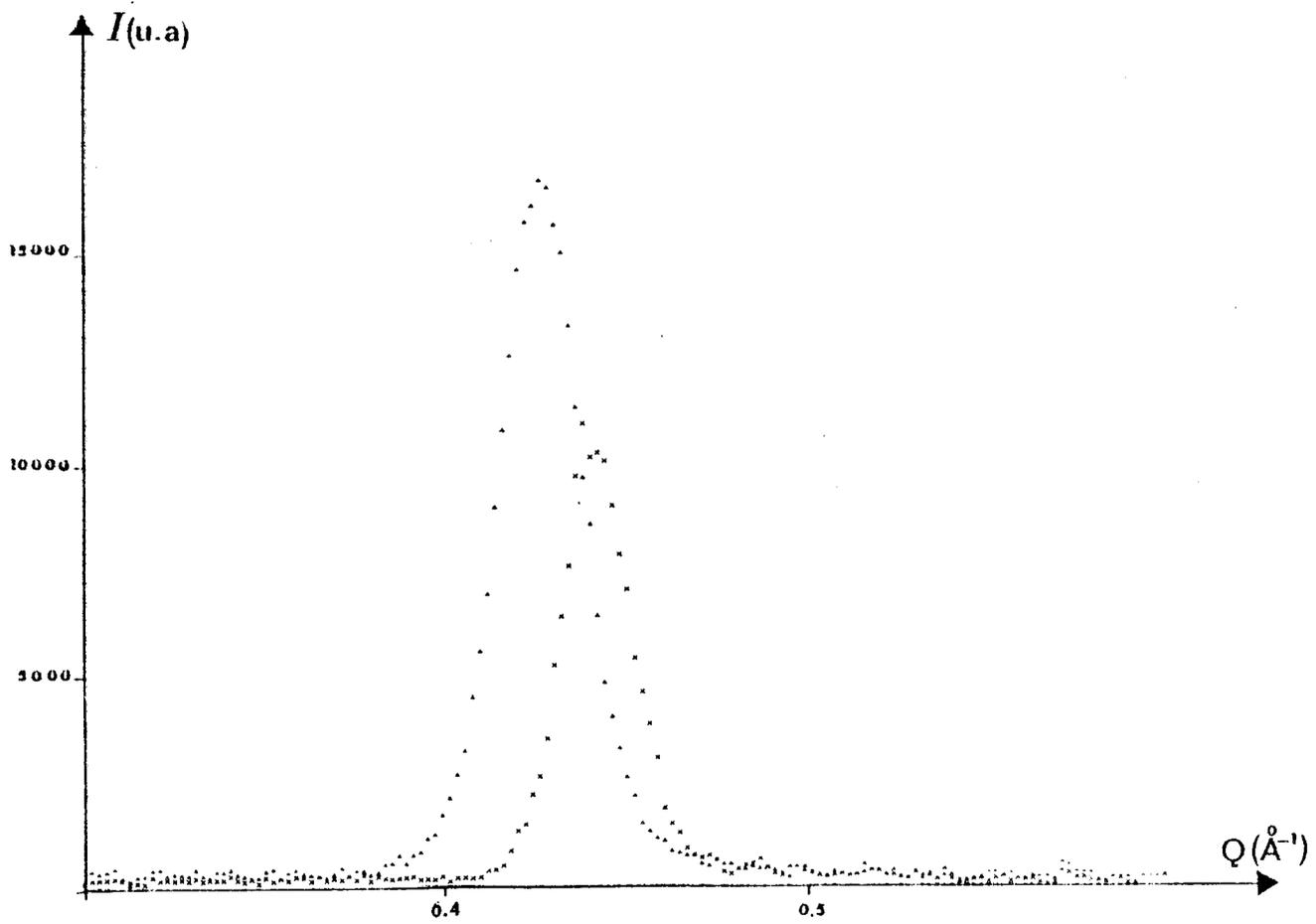


figure-IV-17--pics (001) de C1 et (002) de C2

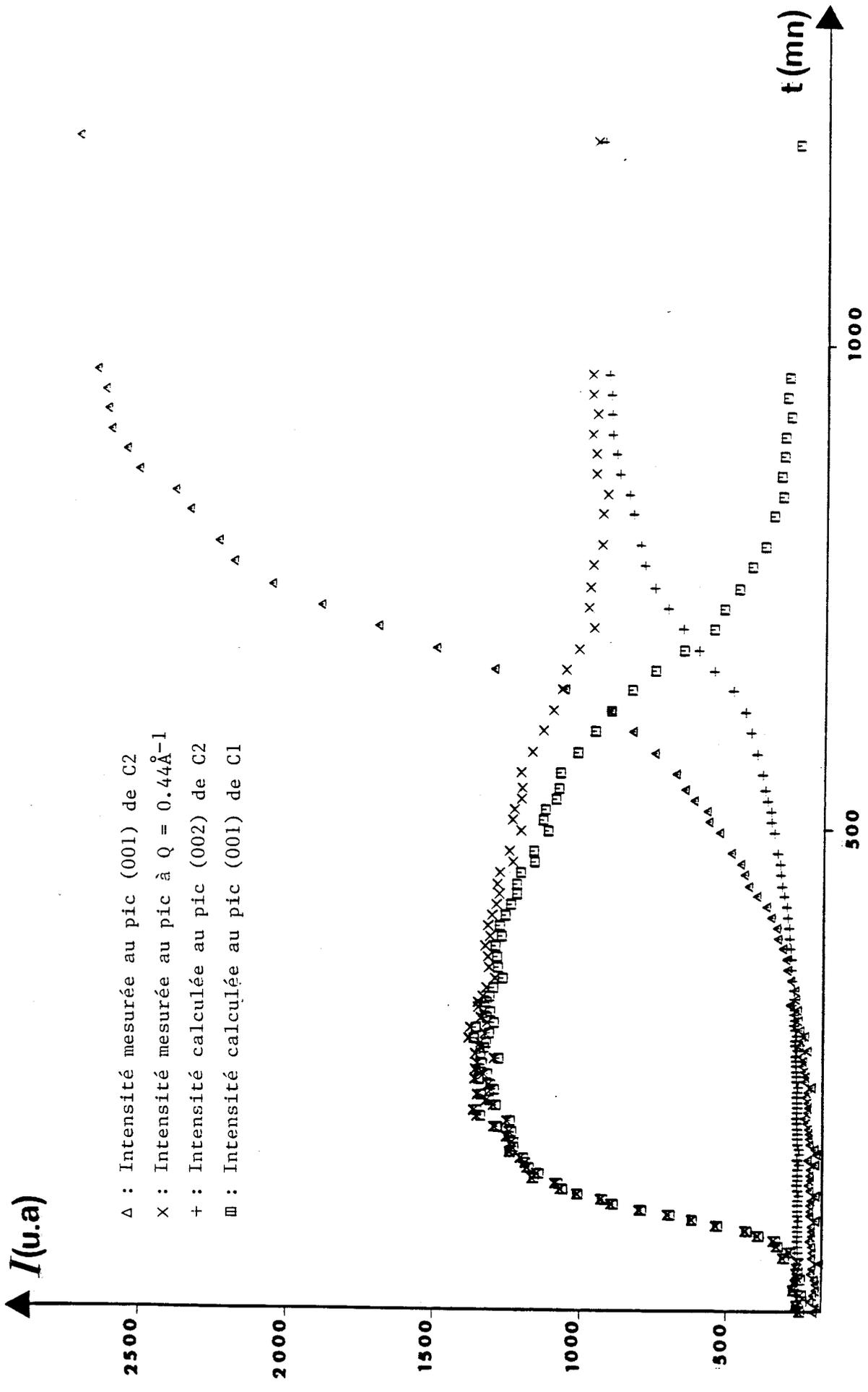


figure IV-18- : Calcul de l'intensité au pic (001) de C1 à 219K

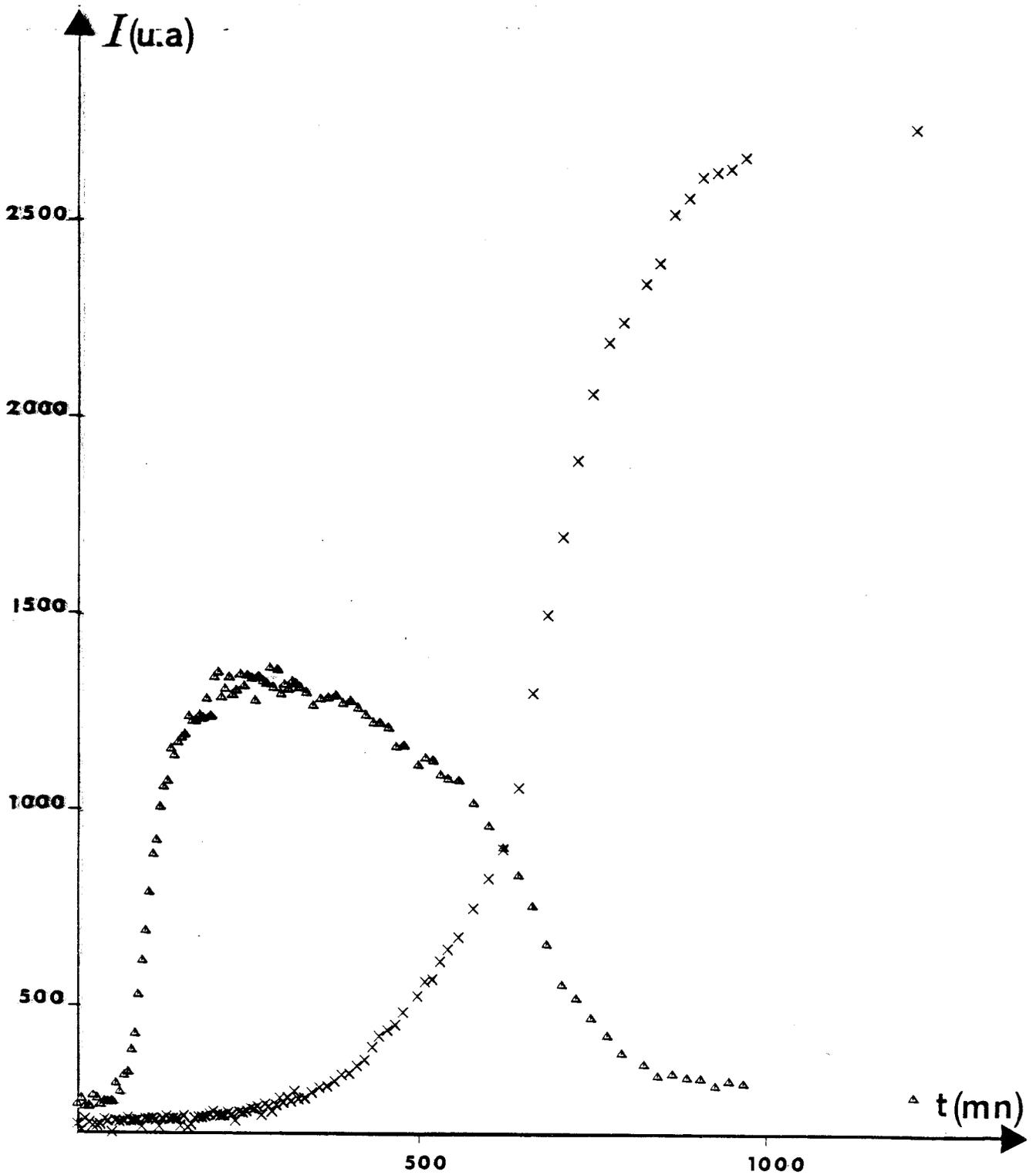


figure IV-18-b: cinétique de l'évolution de l'intensité calculée au pic (001 de C1) $\Delta$  et celle mesurée au pic (001 de C2) $\times$  au cours de la transformation CO vers C1 vers C2 à T=219K.

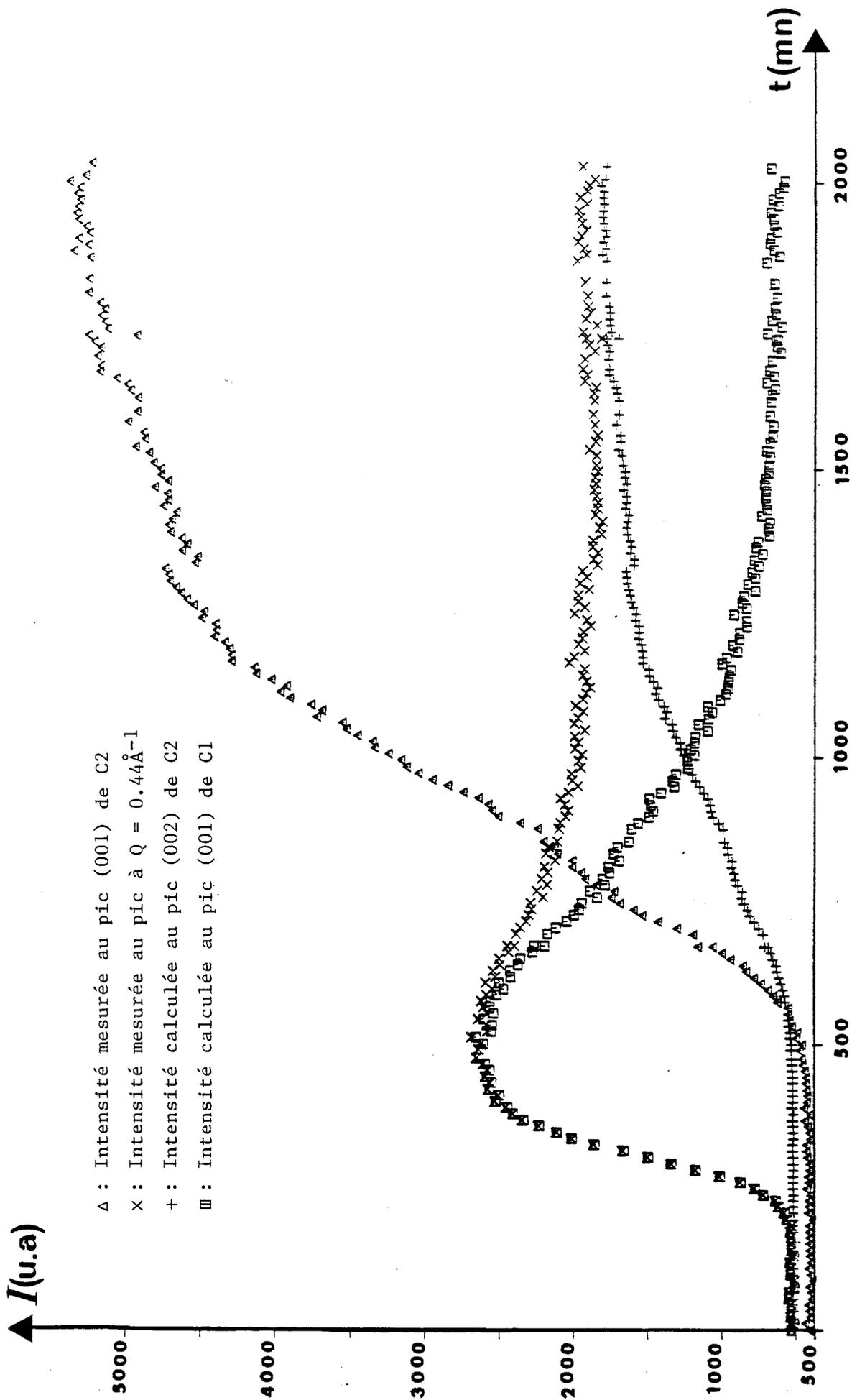


figure IV-19- : Calcul de l'intensité du pic (001) de C1 à 215K

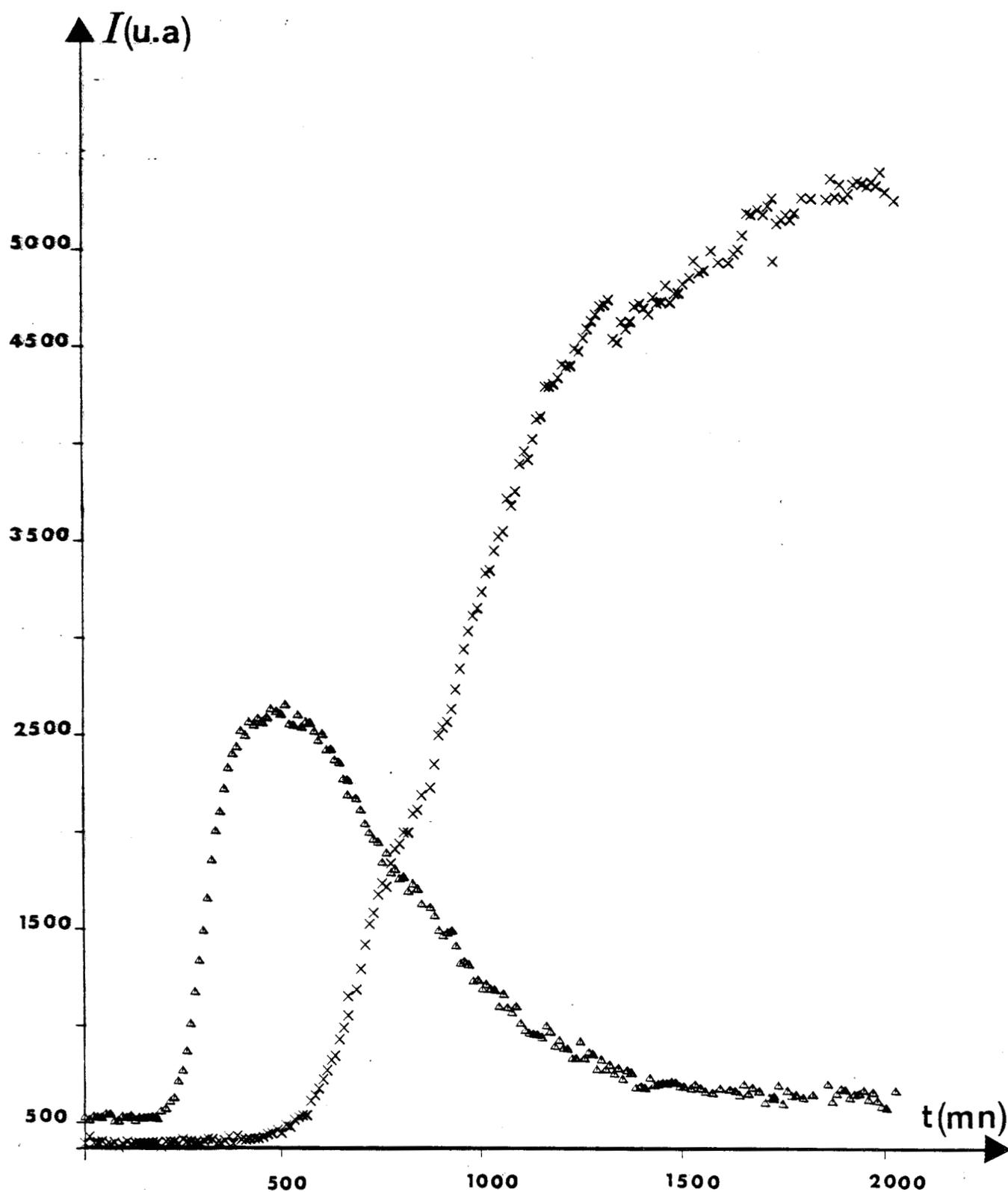


figure IV-19-b: cinétique de l'évolution de l'intensité calculée au pic (001 de C1) $\Delta$  et celle mesurée au pic (001 de C2) $\times$  au cours de la transformation CO vers C1 vers C2 à T=215K.

L'affinement des spectres des deux phases smectiques montre que le pic 001 de la phase C1 ( $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$ ) et le pic 002 de la phase C2 ( $Q=0.42\text{\AA}^{-1}$ ) sont pratiquement confondus, (figure-IV-17). La non-disparition du pic de la phase C1 à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  à la fin de la cinétique s'explique comme suit. La croissance et le premier plateau correspondent à la transformation de C0 vers C1. Après le premier palier, l'intensité de ce pic résulte de la disparition progressive du pic 001 de la phase C1, accompagnée de la croissance progressive du pic 002 de la phase C2 qui atteint son maximum lors du second plateau.

Nous avons affaire à la succession de deux transformations de phases pendant lesquelles la raie à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  (001 de C1) et la raie à  $Q=0.42\text{\AA}^{-1}$  (002 de C2) coexistent pour donner l'intensité présentée sur les figures-IV-18,IV-19. Pour extraire de l'intensité mesurée à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$ , l'évolution de chacun de ces deux pics voisins, nous avons déduit du pic à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$  (001 de C2), l'intensité de celui à  $Q=0.42\text{\AA}^{-1}$  (002 de C2). Comme il est évident que la fraction de volume de C2 qui apparait est égale à celle de C1 qui disparaît, nous avons trouvé par soustraction l'évolution du pic à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  (001 de C1). Ceci semble justifié a posteriori par la quasi-superposition des pics à  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=0.42\text{\AA}^{-1}$  (figure-IV-16) où nous avons reporté ces deux pics, tels qu'ils sont dans chacun des phases C1 et C2.

Une autre série d'expériences a été tentée en trempant les échantillons depuis la phase nématique aux températures d'observation désirées. La variation temporelle de l'intensité conserve la même allure. Néanmoins la cinétique de transformation semble plus rapide; on peut supposer qu'une trempe moins profonde affecte la "stabilité" de la phase C0.

#### b- discussion.

#### MODELE DE PRICE [25].

Les deux transformations C0 vers C1 et C1 vers C2 ont lieu aux mêmes températures. De ce fait il est difficile de les traiter séparément. En effet, nous ne connaissons pas la date du début de la transformation C1 vers C2, elle peut démarrer a priori avant ou après la fin de la première transformation. Nous avons donc traité les deux cinétiques de transformation C0 vers C1 et C1 vers C2 en adaptant à notre problème le modèle de Price [25].

La cinétique peut être divisée en deux régimes distincts:

- dans le premier régime la transformation suit une cinétique usuelle d'Avrami: des grains nucléent et croissent.
- dans le second régime, la vitesse de cristallisation est très ralentie. La phase C2 se développe à l'intérieur de la phase C1. Le développement d'une partie quelconque à l'intérieur d'un grain dépend du temps pendant lequel cette région a été à l'intérieur du grain.

La fraction de volume transformé, pour une vitesse de nucléation par unité de volume  $\Gamma$  constante (3-B-2), est la suivante:

$$X(t) = 1 - \exp(-(K_n t)^m)$$

pour une variable réduite:  $\tau = K_n t$

$$X(\tau) = 1 - \exp(-\tau^m)$$

au temps  $\tau'$  avant  $\tau$ , la fraction de volume occupé par des grains est:

$$dX = (\delta X / \delta \tau') d\tau' = m \tau'^{m-1} \exp(-\tau'^m) d\tau'$$

au temps  $\tau$ , ce volume existe pendant le temps  $(\tau - \tau')$ .

Immédiatement après et pour une cinétique de type Avrami, la fraction de volume transformé à l'intérieur des grains est:

$$Q = 1 - c \exp(-\beta^n (\tau - \tau')^n)$$

avec:

$$\beta = K_1 / K_n$$

$K_1$  : constante caractérisant la vitesse de la cristallisation à l'intérieur des grains.

$1-c$  : fraction de volume transformé aux parois des grains.

$n$  : constante.

La fraction de volume transformé à l'intérieur des grains à l'instant réduit  $\tau$  est:

$$Y(\tau) = \int_0^{\tau} (1 - c \exp(-\beta^n (\tau - \tau')^n)) m \tau'^{m-1} \exp(-\tau'^m) d\tau'$$

La fraction non transformée est:

$$\Phi(\tau) = 1 - Y = \exp(-\tau^m) + mc \int_0^{\tau} \tau'^{m-1} \exp(-\tau'^m + \beta^n(\tau - \tau')^n) d\tau'$$

La fraction de volume en grains est:

$$Z(\tau) = \Phi(\tau) - \exp(-\tau^m)$$

La courbe-IV-20 montre la variation de  $\Phi$  et  $Z$  en fonction de  $\tau$  pour différentes valeurs de  $m, n, c$  et  $\beta$ .

Application du modèle de Price aux cinétiques de transformations C0 vers C1 et C1 vers C2.

Nous avons reporté les fractions de volume transformé à  $T=215K$  sur la figure-IV-19 et  $T=219K$  sur la figure-IV-18, calculées à partir des intensités au pic.

Les points expérimentaux  $(1-X_2(t))$  sont déduits directement de l'évolution au pic à  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$  (001 de C2), aux incertitudes de comptage près, ils traduisent l'apparition de la phase C2 ( $X_2(t)$ ). Par contre les points expérimentaux  $(X_1(t))$  sont trouvés après soustraction. La partie ascendante est peu affectée par le traitement des intensités, en effet on peut supposer qu'en début de transformation le pic soustrait (002 de C2) a une intensité négligeable. Par contre la partie descendante de la courbe n'est pas superposée aux points  $(1-X_2(t))$  comme on pouvait l'attendre. Il est évident que cette partie descendante est fortement affectée par le traitement des intensités par soustraction; d'une part l'intensité totale reste faible (3 à 4 fois le bruit de fond) d'autre part la soustraction cumule l'incertitude de comptage de deux pics ( $Q=0.44\text{\AA}^{-1}, Q=0.21\text{\AA}^{-1}$ ). Néanmoins l'allure de nos courbes expérimentales semble pouvoir être décrite par le modèle de Price. Le premier régime correspondrait à la transformation C0 vers C1 et le deuxième régime correspondrait à la transformation C1 vers C2 à l'intérieur des grains de C1 déjà formés.

Les différents paramètres  $(\beta, c, n, m)$  ont été ajustés par essais successifs. Les valeurs données dans le tableau-IV-6 sont celles qui donnaient le meilleur accord entre la courbe calculée et les points expérimentaux, (figures-IV-21, IV-22).

La valeur trouvée pour  $c$  ( $c=1$ ) indique que la transformation en phase C2 se produirait à l'intérieur des grains de la phase C1 et non pas au parois entre C1 et C0.

La diminution de  $\beta$  qui passe de 2.0 à T=215K à 0.2 à T=219K correspond à une accélération de la transformation totale C0 vers C1 vers C2 avec l'augmentation de la température.

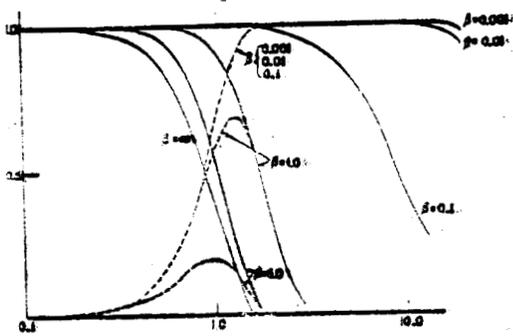
Les valeurs de  $m$  et  $n$  donnent la dimension  $d$  de la croissance dans chacune des transformations C0 vers C1 et C1 vers C2 avec  $m$  et  $n$  égal à  $d$  où  $d+1$

Si  $n$  ou  $m$  sont égaux à  $d$ , les processus de transformation sont athériques et la croissance serait tridimensionnelle, par contre si  $n$  ou  $m$  sont égaux à  $d+1$  les processus de transformation sont thermiques et la croissance serait bidimensionnelle.

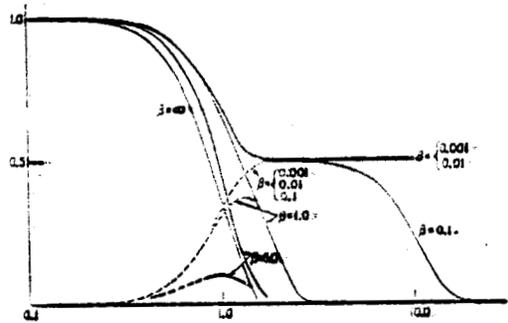
Le passage de la phase nématique gelée C0 à la phase smectique C1, dû au mouvement longitudinal des molécules, induit une augmentation de l'ordre transverse de translation des centres de gravité. C'est à dire au développement d'un ordre bidimensionnel ce qui serait en faveur d'un processus de croissance thermique,  $d=(m-1)=2$ . La transformation de la phase smectique C1 en une phase smectique C2, due aux "accrochages" des molécules par paire, induit une augmentation de l'ordre transverse qui se développerait à l'intérieur des couches, ceci traduirait un processus thermique bidimensionnel,  $d=(n-1)=2$ .

T	m	n	c	$\beta$
215K	3	3	1	0.2
219K	3	3	1	2.

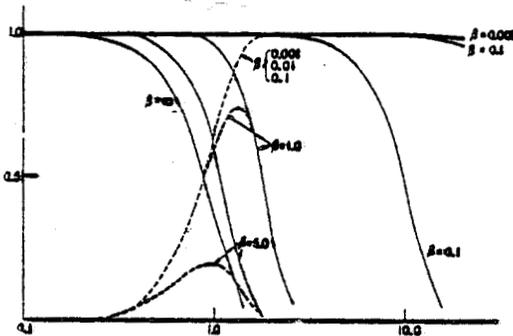
tableau-IV-6-:valeurs des paramètres  $m,n,c$  et  $\beta$  à T=215K et T=219K.



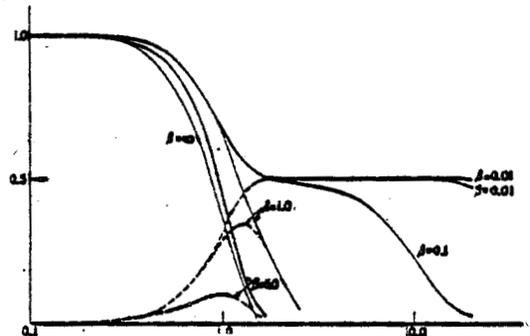
$c=1, m=3, n=3$



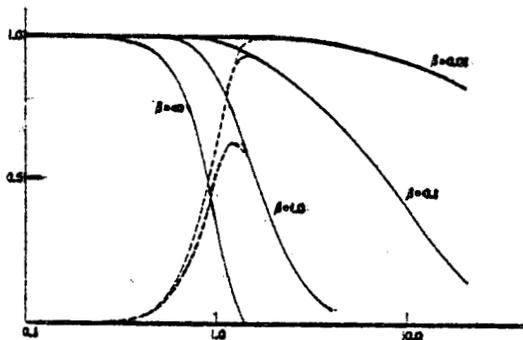
$c=0.5, m=3, n=3$



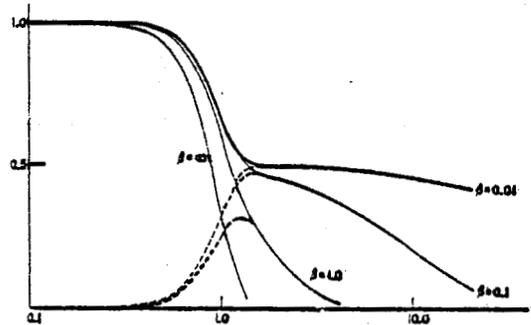
$c=1, m=3, n=2$



$c=0.5, m=3, n=2$



$c=1, m=4, n=1$



$c=0.5, m=4, n=1$

figure-IV-20- : variation de  $\Phi$  et  $Z$  en fonction de  $\tau$  pour différentes valeurs de  $\beta$  d'après [25]. (—) :  $\Phi$ , (---) :  $Z$ .

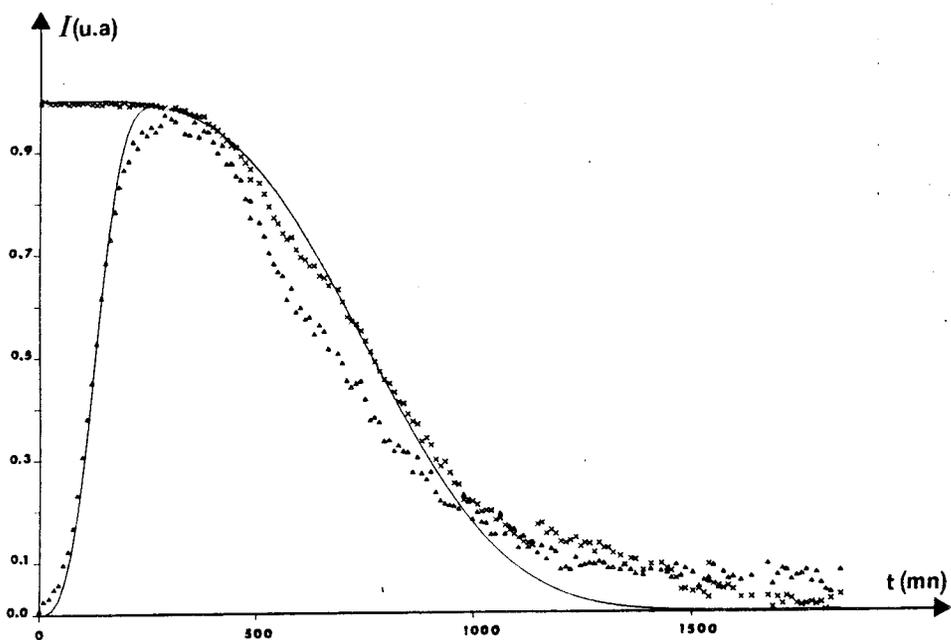


figure IV-21: courbes calculées à partir des fonctions  $\Phi$  et  $Z$  à  $T=215K$ ,  
 $(\Delta)$  :  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  (001 de C1),  $(\times)$  :  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$  (001 de C2)

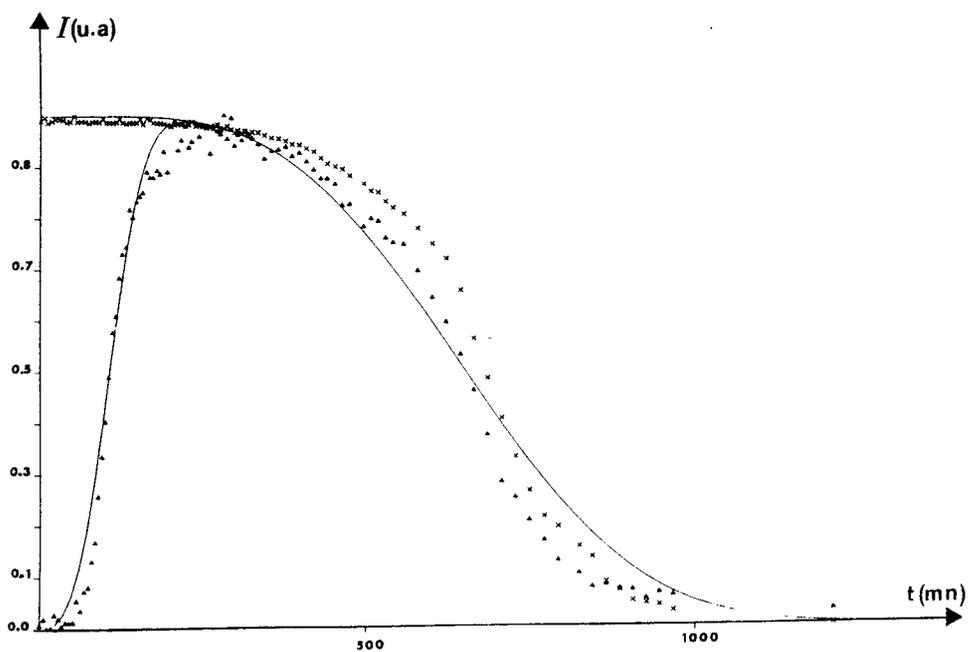


figure IV-22: courbes calculées à partir des fonctions  $\Phi$  et  $Z$  à  $T=219K$ ,  
 $(\Delta)$  :  $Q=0.44\text{\AA}^{-1}$  (001 de C1),  $(\times)$  :  $Q=0.21\text{\AA}^{-1}$  (001 de C2)

## CONCLUSION

L'étude de OHMBBA par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence d'une phase nématique gelée C0 obtenue par trempe de la phase nématique liquide. La seule différence entre les spectres de chacune des phases réside dans la largeur des pics, l'ordre transverse et l'ordre longitudinal augmentent dans la phase gelée.

Les spectres obtenus par remontée en température ne permettent pas de détecter la transition vitreuse à  $T_g=204K$  annoncée par Sorai [22] entre un nématique gelé et un nématique surrefroidi. La recristallisation prévue par Sorai [22] à 220K correspond aux deux transformations C0 vers C1 et C1 vers C2. Ces deux dernières phases sont des mésophases solides smectiques.

La phase C1 est une phase de type smectique B, où les molécules sont inclinées de  $30^\circ$  par rapport aux plans des couches.

L'analyse sous champ magnétique de la phase C2, montre que dans cette phase les axes longs moléculaires sont perpendiculaires aux plans des couches.

Les cinétiques de transformation des phases C0 vers C1 et C1 vers C2 obéissent à un régime de nucléation thermique bidimensionnel.

La séquence de transformations de phases observées à la remontée en température aboutit à la phase cristalline stable C3.

Chapitre 5

CONCLUSION

Nous avons montré que le refroidissement rapide d'une phase cristalline liquide, produit au réchauffement des phases monotropes successives, similaires aux phases smectiques habituelles. Cette succession de phases correspond à différentes étapes du passage d'un système désordonné à un système de plus en plus ordonné. Les domaines d'existence de ces phases métastables se recouvrent.

De façon à mieux identifier les phases et à éclaircir les mécanismes de transformation d'une phase métastable à une autre, nous avons étudié les cinétiques de transformation des phases.

L'étude par diffraction des rayons X, des cristaux liquides trempés a permis d'établir les résultats essentiels que nous résumons ici.

La trempe de EBBA ne conduit pas à une phase nématique gelée, mais à une phase smectique inclinée, C1. Le réchauffement de la phase C1 aboutit aux phases cristallines métastables C2 puis C3. Les transformations de phases obéissent à un régime de nucléation thermique, la croissance est unidimensionnelle.

Par contre, OHMBBA peut être vitrifié et donne une phase nématique vitreuse, C0. Cette phase est l'image gelée de la phase nématique, mais l'ordre transverse et l'ordre longitudinal y sont à plus longue portée. La remontée en température aboutit à la phase cristalline stable C3, en passant par deux mésophases solides métastables de type smectique, C1 et C2. Les cinétiques de transformations de phases suivent un processus de nucléation thermique et la croissance est bidimensionnelle.

Ces deux composés, de formules chimiques voisines, montrent un comportement différent à la trempe, mais des similitudes peuvent être trouvées entre les phases observées à la remontée en température.

La phase C1 de EBBA et la phase C1 de OHMBBA sont des phases smectiques monocouches ordonnées. Les axes longs moléculaires sont inclinés d'environ  $30^\circ$ , par rapport à la normale aux couches. Les centres de gravité des molécules sont distribués aux noeuds d'un réseau bidimensionnel pseudo-hexagonal, qui s'étend à longue portée dans EBBA, mais à courte portée dans OHMBBA. La présence d'une fraction d'amorphe est marquée par un pic lorentzien aux grands angles, qui traduit l'existence d'un ordre de type nématique gelé dans ces phases C1.

L'analyse sous champ magnétique, de OHMBBA, prouve que la phase C2 est une phase smectique bicouche, où les molécules sont perpendiculaires aux couches. Par contre, la phase C2 de EBBA est une phase cristalline; elle serait monocouche si on la décrivait comme une phase smectique.

Dans OHMBBA, la cinétique de transformation se divise en deux régimes distincts. Dans le premier. La phase C1 se développe à l'intérieur de la matrice de C0. Dans le second, la phase C2 apparaît à l'intérieur des noyaux de C1 déjà formés. Dans les deux transformations C0 vers C1 et C1 vers C2, le développement de phases smectiques explique la croissance bidimensionnelle. L'augmentation de l'ordre, associé à la transformation de la phase nématique gelée C0 en une phase smectique monocouche C1, puis en une phase smectique bicouche C2, se propage dans la direction transverse par le glissement longitudinal des molécules.

Dans le cas de EBBA, on pourrait postuler l'existence d'une phase nématique gelée hypothétique C0, caractérisée par un temps de vie extrêmement négligeable (aux températures d'observation). La transformation en phase C1 masque la présence de la phase C0. La présence d'amorphe dans C1 suggère cette hypothèse. Dans EBBA, la croissance unidimensionnelle de C2 dans C1, s'effectue dans la direction longitudinale. La cristallisation de C2, dans une phase smectique C1 déjà très ordonnée, explique le caractère unidimensionnel de la transformation.

L'ordre quasi-parallèle, trouvé dans toutes les phases de EBBA et OHMBBA, est en faveur d'un processus de croissance non tridimensionnelle. La différence de dimension ( $d=1$  dans EBBA,  $d=2$  dans OHMBBA), dans les transformations de EBBA et celles de OHMBBA, résulte de la différence d'ordre dans les phases de ces deux produits, figures III-9 et IV-6. La phase C1 de EBBA est nettement plus ordonnée que la phase C1 de OHMBBA et l'ordre transverse dans EBBA s'étend à plus longue portée (raies transverses gaussiennes), alors qu'il est à courte portée dans OHMBBA (raies transverses lorentziennes). Dans OHMBBA, l'ordre transverse dans la phase C1 serait en faveur d'un glissement longitudinal d'ensemble des molécules d'une même couche au cours de la transformation d'une phase smectique monocouche C1 vers une phase smectique bicouche C2 ( $d=2$ ). Dans le cas de EBBA, l'ordre transverse dans la phase C1 ne permettrait qu'un glissement d'ensemble des molécules d'une même file ( $d=1$ ) pendant la

transformation, qui briserait l'ordre smectique monocouche de C1 pour donner une phase cristalline C2.

Dans les cinétiques de OHMBBA, le temps d'incubation varie en fonction de la température. Des expériences à plus basses températures préciseraient la barrière de nucléation et l'énergie d'activation. Un autre problème fondamental qui n'a pas été résolu est la signification du saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse  $T_g=204K$ . Il serait intéressant d'étudier les cinétiques de transformations dans le domaine de température 204K,215K. Vu la durée des expériences déjà faites, le développement d'un logiciel permettant la mesure automatique et le stockage des données correspondantes au cours du temps permettra des études de cinétique entre 204K et 215K.

Par nos expériences nous avons pu obtenir la grandeur de  $t_0=(\Gamma v^d)^{-1/(d+1)}$  ( $\Gamma$ : vitesse de nucléation,  $v$  vitesse de croissance). Les largeurs de raies lorentziennes permettraient d'obtenir les longueurs de corrélations, elles sont en relation avec la grandeur des domaines en croissance, ceci suppose que nous ayons un montage avec une résolution expérimentale nettement plus élevée que celle du montage existant.

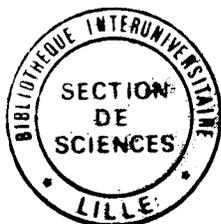
La description structurale des mésophases solides, mises en évidence, devrait être complétée par l'analyse de l'ordre transverse. Cette étude ne peut être menée à bien que sur des monodomains (échantillons orientés par un champ magnétique), mais elle nécessite un montage plus performant.



## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] DE GENNES P.G  
The Physics of liquid crystals, Clarendon Press (1974).
- [2] M. DE BROGLIE, E. FRIDEL  
compt. rend. acad. sci. Paris, 176, 475 et 738 (1923).
- [3] K. HERMANN, A.H. KRUMMACHER  
Z. Krist, 81, 317, (1932).
- [4] V.K. DOLGANOV, N. KROO, L. ROSTA  
Tenth Internat-liquid-crystal conf. York (1984).
- [5] V.K. DOLGANOV, M. GAL, N. KROO, L. ROSTA, E.F. SHEKA  
Mol. crys. liq. crys. lett. 92 281 (1984).
- [6] L. ROSTA  
Mol. crys. liq. crys. 127 195 (1985).
- [7] V.K. DOLGANOV, M. GAL, N. KROO, L. ROSTA, J. SZABON  
Liquid crystal vol. 2 N°: 1 73-81 (1987).
- [8] N. KIROV, M. P. FONTANA, F. CAVATORTA  
Mol. cryst. liq. cryst. vol. 54, 207-220 (1979).
- [9] N. KIROV, M. FONTANA,  
Mol. cryst. liq. cryst. lett 56, 195 (1980).
- [10] F. CAVATORTA, M.P. FONTANA, N. KIROV  
Mol. cryst. liq. cryst. lett. 34 241 (1977).
- [11] C. GORS, A. ELOUATIB, R. FOURET  
Phase transitions, vol. 14, 161-163 (1989).
- [12] C. GORS, A. ELOUATIB, R. FOURET  
Meeting Rennes-Lille-Wrockaw (1988).
- [13] Notice Detecteur Courbe (INEL).
- [14] B.K. VAINSHTEIN  
Diffraction of X rayons by chain molécules Elsevier (1966).
- [15] A. GUINIER  
Théorie et technique de la radiocristallographie.

- [16] A. J. LEADBETTER, E. K. NOUIS  
Mol. Phys. vol. 38, N°3, 669-686 (1979).
- [17] J. HOWARD, A. J. LEADBETTER, SHERWOOD  
Mol. cryst. liq. crys. lett. vol. 56, 271-277 (1980).
- [18] A. DE VRIES  
Mol. cryst. liq. cryst. 10 219 (1970).
- [19] J. BURKE  
The kinetics of phase transformations in metals Pergamon Press,  
Oxford, (1965).
- [20] N. HAMAYA, Y. YAMADA, J. D. AXE, D. P. BELANGER, S. M. SHAPIRO  
Physical review B, vol. 33, N°:11 7770-7776 (1986).
- [21] T. CHIKYOW, I. OHDOMARI, S. SUZUKI  
Physical review B, vol. 34, N°:7, 4807-4811 (1986).
- [22] M. SORAI, S. SEKI  
Mol. cryst. and liq. cryst. vol. 23, 299-327 (1973).
- [23] C. GORS, A. ELOUATIB, R. FOURET  
4° colloque "diffraction X" Meudon Octobre (1988).
- [24] A. J. LEADBETTER, R. M. RICHARDSON, C. N. COLLING  
Jour. phys. coll. C1, supp. N°3, tome: 36, pC1-3 (1975).
- [25] F. PRICE  
Journal of polymer science: part A vol. 3, 3079-3086 (1965).



---

## RESUME

Le refroidissement rapide d'une phase nématique donne, soit une phase nématique gelée très analogue à la phase nématique, mais où l'ordre est à plus longue portée (OHMBBA), soit une phase partiellement cristalline (EBBA).

Le réchauffement de la phase trempée produit une succession de phases monotropes ( $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$ ), qui correspond à une mise en ordre progressive.

Les domaines d'existence en température de ces phases métastables se recouvrent partiellement. L'observation des transformations à températures constantes permet d'identifier les phases et met en évidence les mécanismes de nucléation et de croissance.

Dans le cas de EBBA, les cinétiques de transformation des phases  $C_1$  vers  $C_2$  et  $C_2$  vers  $C_3$  sont de type Avrami avec une nucléation thermique et une croissance unidimensionnelle.

Dans le cas de OHMBBA, la cinétique de transformation  $C_0$  vers  $C_1$  vers  $C_2$  peut être divisée en deux régimes distincts. Dans le premier régime, la transformation suit la cinétique d'Avrami ( $C_0$  vers  $C_1$ ). Dans le second régime, la cristallisation est ralentie et la phase  $C_2$  apparaît à l'intérieur des noyaux de  $C_1$  déjà formés. Dans l'hypothèse d'une nucléation thermique, la croissance est bidimensionnelle, ce qui est en accord avec le développement des phases smectiques.

---

### MOTS CLES :

Cristaux liquides gélés - EBBA - OHMBBA - Phase métastable - Transformation - Cinétique - Rayons X.