

9m 20000262

50376
1996
N° d'ordre : 1817 276

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Joël MATAVAR



ETUDES STRUCTURALES ET CARACTERISATION
DES PHASES DU CRISTAL LIQUIDE

MBBA

(4-méthoxybenzylidène-4'-*n*-butylaniline)

Soutenue le 24 Octobre 1996 devant la Commission d'Examen

Président	J. LEFEBVRE	Pr.,	Université Lille I
Rapporteurs	G. PEPY	Ing. C.E.A.	Lab. L. Brillouin, CE Saclay
	L. ROSTA	Dr ,	Dépt Phys., KFKI Budapest
Examineurs	J.M. BUISINE	Pr.,	Université Littoral Dunkerque
	C. GORS	M. de C.,	Université Lille I
Directeur de thèse	M. MORE	Pr.,	Université Lille I

A mes parents

dont le *tsodrano* m'a beaucoup apporté

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, Unité de Recherche Associée au C.N.R.S. n°801, dirigé par Monsieur le Professeur Jacques LEFEBVRE que je remercie vivement d'avoir accepté de présider ce Jury.

J'adresse l'expression de ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur Marcel MORE. Sans son aide, ce travail aurait été difficilement mené à terme. J'ai beaucoup bénéficié de ses qualités intellectuelles, professionnelles et morales.

Carole GORS m'a aidé à effectuer les expériences de diffraction X sur poudres. Les problèmes techniques que j'ai rencontrés au cours de mes travaux m'ont parfois amené à refaire certaines investigations expérimentales et elle était toujours prête à m'épauler. Je suis très souvent venu à son bureau et lui dire : "j'ai un problème". Ses conseils, d'ordre scientifique, juridico-administratif ou autres, m'ont été bénéfiques. Pour tous ces services qu'elle m'a rendus, je lui adresse un grand merci. Et je suis d'autant plus reconnaissant qu'elle ait accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Michel FOULON, de m'avoir initié aux méthodes d'Analyse Enthalpique Différentielle, ainsi que Dominique PREVOST, d'avoir activement contribué à la préparation de mes échantillons.

L'équipe de Physique des Stases Anisotropes dirigé par Monsieur le Professeur Noël ISAERT m'a chaleureusement accueilli chaque fois que j'avais besoin d'une information précise sur les propriétés physico-chimiques des cristaux liquides. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur Jean Marc BUISINE, responsable de l'équipe de Thermophysique de la Matière Condensée à l'Université du Littoral de Dunkerque, a mis pendant plusieurs jours à ma disposition un microscope

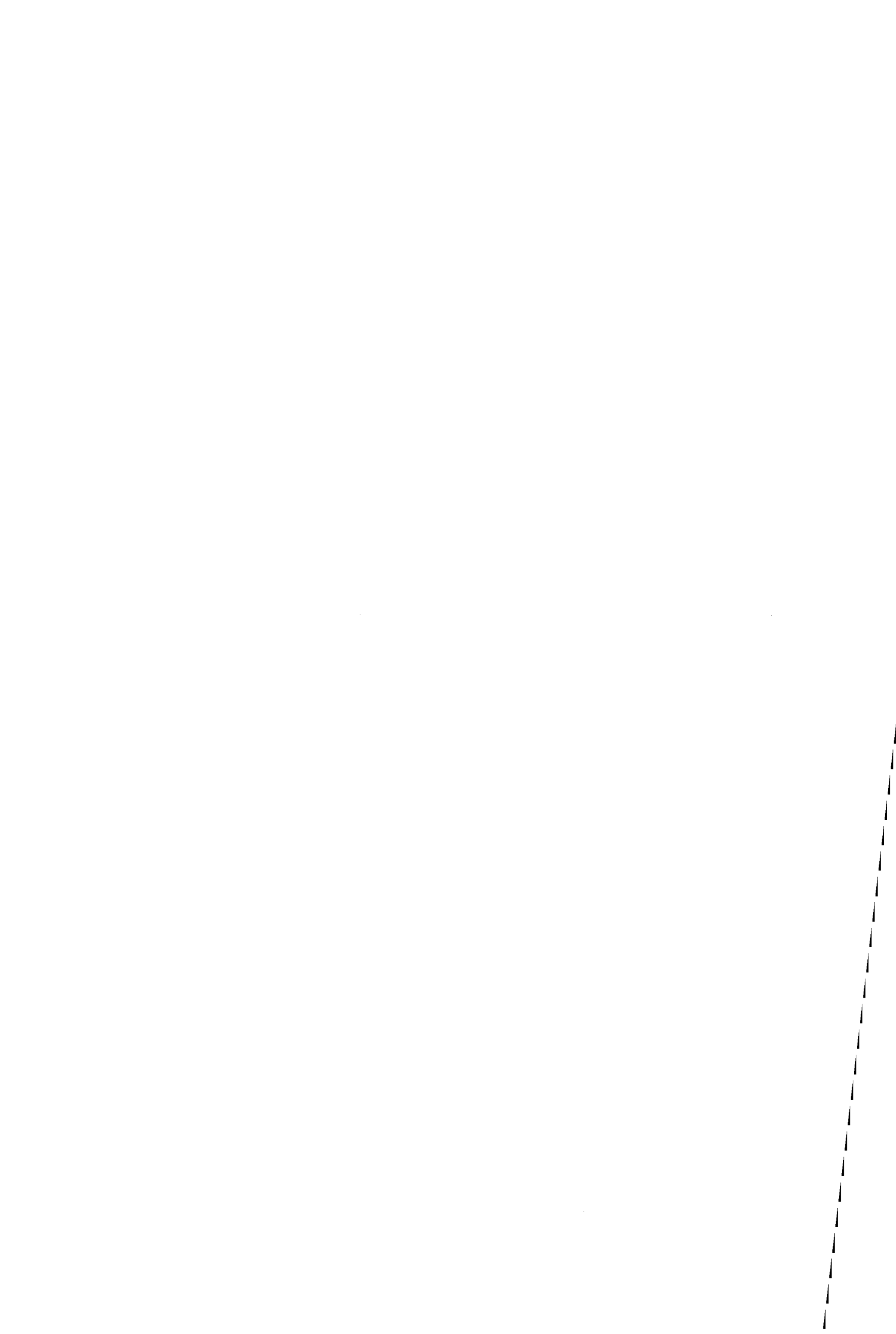
Je suis très honoré par la présence de Messieurs le Docteur Gérard PEPY et le Docteur Laszlo ROSTA dans le jury. Je leur adresse mes plus vifs remerciements d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

J'ai pu bénéficier d'une allocation de recherche attribuée par le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement pour mener à bien mes travaux. Je remercie tous ceux grâce à qui j'ai pu obtenir ce financement.

Je remercie bien évidemment l'ensemble du personnel de l'UFR de Physique de Lille I, qui m'a toujours adressé des gestes et des propos amicaux.

S O M M A I R E

	page
Chapitre I	1
INTRODUCTION GENERALE	
Chapitre II	15
DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE MBBA	
Chapitre III	41
ETUDE STRUCTURALE DES PHASES CRISTALLINES C3 ET C4	
Chapitre IV	71
ETUDE STRUCTURALE DES PHASES NEMATIQUE ET C0	
Chapitre V	117
ETUDE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES DE MBBA AU VOISINAGE DE L'AMBIANTE	
Introduction	119
Section 1	120
ANALYSE DIFFRACTOMETRIQUE	
Section 2	132
ANALYSE CALORIMETRIQUE	
Chapitre VI	167
OBSERVATIONS DES PHASES DE MBBA PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	
CONCLUSION.....	185
TABLE DES MATIERES.....	191



Chapitre I

INTRODUCTION GENERALE

*"Les vrais hommes de progrès sont
ceux qui ont pour point de départ
un respect profond du passé"*

Ernest RENAN

I. INTRODUCTION

Les phénomènes de mise en ordre partiel dans les matériaux moléculaires ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche. L'étude du comportement des cristaux liquides en fonction de divers paramètres physiques (température, champ magnétique,...) contribue à la compréhension de ces phénomènes. Nous avons étudié le mode d'agencement des molécules dans le composé organique MéthoxyBenzylidèneButylAniline (MBBA), cristal liquide présentant une dizaine de phases. C'est le traitement thermique auquel il est soumis qui détermine la probabilité d'apparition de chacune de ses phases. Ce présent chapitre a pour objet de présenter le diagramme de phases de MBBA. Le commentaire de ce diagramme fournit les démarches que nous avons adoptées au cours de nos investigations. Dans les premiers paragraphes, nous présentons l'incontournable définition de quelques termes appartenant à la nomenclature des cristaux liquides.

II. NOTION DE CRISTAL LIQUIDE

Certains composés moléculaires peuvent présenter des phases dans lesquelles on observe la coexistence de propriétés d'un liquide non visqueux - la fluidité - et d'un solide cristallin anisotrope - la biréfringence. Ces composés sont appelés mésogènes (mésos préfixe signifiant intermédiaire en grec), ou plus communément cristaux liquides. Selon que la molécule est sous forme de bâtonnet ou de disque, le mésogène est dit calamitique ou discotique. Les transitions de phases au sein d'un cristal liquide peuvent être obtenues en faisant varier, soit la concentration du produit dans un solvant, les phases observées sont appelées mésophases lyotropes, soit la température, on parle alors de mésophases thermotropes. Une

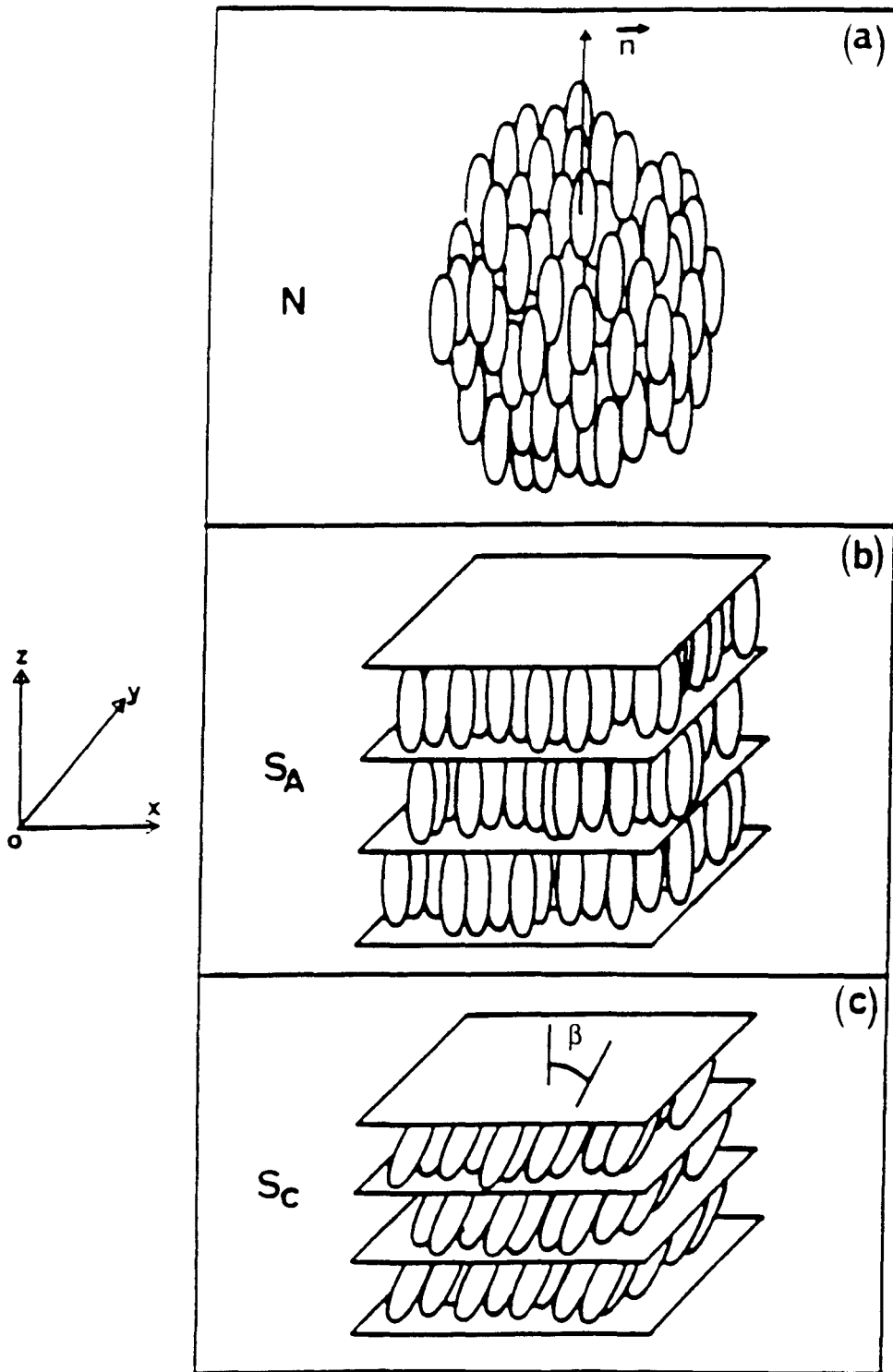


Fig.I.1 - Structure des principales mésophases [4]

- a) phase Nématique
- b) phase Smectique A
- c) phase Smectique C

terminologie plus détaillée sur les cristaux liquides est présentée dans de nombreux ouvrages dont celui de G. Friedel publié en 1922 [1], celui de P. Chatelain publié en 1954 [2] et celui de P.G. de Gennes publié en 1993 [3]. Nous nous limiterons ici à la description de quelques mésophases thermotropes obtenues à partir de mésogènes calamitiques.

III. TYPES DE CRISTAUX LIQUIDES

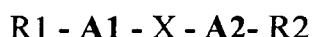
La figure I.1 représente de façon schématique l'arrangement de molécules allongées dans deux types principaux de mésophases : la phase nématique et les phases smectiques de type A et de type C. Les molécules ont tendance à s'aligner les unes par rapport aux autres. Un meilleur remplissage de l'espace est ainsi assuré par ce mode d'empilement plus compact qu'un arrangement désordonné.

Dans un empilement nématique, la distribution spatiale des centres de gravité des molécules est aléatoire. Lorsqu'on observe la phase nématique sur un microscope, entre polariseurs croisés, on aperçoit une texture filamenteuse qui a donné son nom à cette phase, du grec *nematos* (filament). Ces filaments sont ce que l'on appelle des lignes de disinclinaison [5], ce terme étant l'équivalent pour les cristaux liquides de celui de dislocations pour les cristaux solides.

En plus de l'ordre orientationnel, il apparaît dans un smectique un arrangement des centres de gravité des molécules dans des couches parallèles. Les couches peuvent glisser les unes sur les autres, d'où l'appellation de cette phase du grec *smectos* (savon). Les différents types de phases smectiques se différencient entre eux par l'inclinaison des molécules par rapport à l'axe d'empilement et/ou par l'existence d'un ordre à l'intérieur des couches.

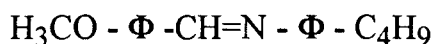
IV. STRUCTURE CHIMIQUE

La structure générale des mésogènes calamitiques se compose de deux groupes centraux aromatiques A1 et A2 reliés par un pont X. Chacun des deux groupes aromatiques, A1 et A2, est lui-même relié à son autre extrémité respectivement à un groupe R1 et R2.



X peut être formé de groupements chimiques différents. Ce pont donne en général le nom à la famille de mésogènes correspondante. Par exemple, les cristaux liquides dont le pont X correspond au groupe CH=N font partie de la famille des bases de Schiff. R1 et R2 peuvent être des groupes alkyle, nitro, amino, bromo, etc. De nombreux autres types de produits n'ayant pas la structure générale décrite précédemment peuvent néanmoins avoir des mésophases.

Le premier cristal liquide ayant une phase nématique proche de la température ambiante (entre 19°C et 36°C [3]) a été synthétisé en 1969. Il s'agit du composé organique 4-méthoxybenzylidène-4'-n-butylaniline connu sous le nom de MBBA dont la formule développée est la suivante :



Φ est un groupement phényle

Pour une température supérieure à 36°C, la phase nématique se transforme en phase liquide isotrope. Ce point de fusion isotrope est aussi appelé point de clarification, indiquant qu'il est caractérisé par la disparition brusque de l'opalescence du nématique.

Actuellement une dizaine de phases de MBBA - cristallines, mésophases et liquide isotrope - ont été répertoriées. Ce matériau moléculaire est considéré comme un composé modèle pour l'étude des cristaux liquides calamitiques présentant des mésophases thermotropes.

V. POLYMORPHISME DE MBBA

V.1 Introduction

Depuis une vingtaine d'années, beaucoup de chercheurs essaient de caractériser les nombreuses phases de MBBA. L'existence de la phase nématique à l'ambiante a facilité les premières observations sur un microscope optique. Ce produit a alors suscité des intérêts technologiques en optoélectronique mais cet enthousiasme s'est très vite estompé car MBBA s'est avéré très sensible à l'environnement. Pourtant, de structure chimique relativement simple, c'est une mésophase présentant un polymorphisme intéressant. En effet, l'étude des mésophases de ce composé aide à comprendre les phénomènes de mise en ordre partiel. C'est donc plutôt cet aspect qui a séduit les chercheurs.

Dès les premières investigations [6-9], l'importance de l'histoire thermique sur la reproduction des phases de MBBA a été signalée. Deux modes de traitement thermique, refroidissement lent et refroidissement rapide, sont alors proposés pour étudier les séquences de transformations de phases. A partir des expériences par analyse enthalpique différentielle, Petrie *et al.* [7] ont démontré que l'on peut geler la phase nématique au cours d'une opération de trempe. Grâce à des données de diffraction X, ces résultats ont été confirmés par Lydon *et al.* [9]. Ils ont observé que la phase vitreuse se transforme en une phase cristalline à 259K.

Ces mêmes auteurs suggèrent que lors d'un réchauffement, la phase cristalline se transforme partiellement ou totalement en phase smectique. Aucun diagramme de diffraction X correspondant à cette éventuelle phase smectique n'a été enregistré. Les mesures de calorimétrie adiabatique et de diffraction X effectuées par Janik *et al.* [10] montrent que la phase cristalline issue de la phase gelée se transforme spontanément en une autre phase cristalline au voisinage de l'ambiante. Ils ne font aucunement mention d'une phase smectique. En revanche, ils signalent que les transformations de phases de MBBA pourraient dépendre de la forme du capillaire contenant l'échantillon. Le Brumant *et al.* [11] ont étudié les transformations de phases par spectroscopie infrarouge et Raman, ils signalent aussi une différence de comportement en fonction du mode de conditionnement. A ce stade de la recherche, on constate que la mise en évidence des phases de MBBA est difficilement reproductible. Des analyses diffractométriques, spectroscopiques et calorimétriques effectuées par Dolganov *et al.* [12] ont enfin permis de mieux comprendre les différentes transformations que peut subir MBBA. Ils ont établi un diagramme synoptique représentant les phases en fonction de leurs modes d'obtention. Les expériences qu'ils ont effectuées en analyse enthalpique différentielle montrent qu'au voisinage de l'ambiante, il existe un pic dont on ne connaît pas l'origine. Ils n'excluent pas le cas de l'apparition d'une phase smectique à cette température. Arumugam *et al.* [13] ont effectué des expériences par résonance magnétique nucléaire ainsi que par diffusion X et ont abouti à la conclusion qu'une phase plastique peut apparaître au voisinage de l'ambiante. Le diagramme de diffusion X qu'ils ont attribué à cette phase correspond à celui de la phase obtenue au cours d'un refroidissement lent de la phase nématique.

Quelques précisions ont été apportées par Rosta *et al.* [14] sur le précédent diagramme de phases, notamment le domaine d'existence de chaque phase.

Depuis une dizaine d'années, ce diagramme sert de balise pour reproduire les différentes phases de MBBA (figure I.2). Dix phases ont été dénombrées dont celle notée S (Spéciale), annoncée comme smectique par certains chercheurs [9] ou plastique par d'autres [13].

V.2 Diagramme de phases de MBBA

Comme mentionné ci-dessus, la vitesse de refroidissement de la phase nématique joue un rôle primordial dans l'élaboration des phases de MBBA. Le diagramme est ainsi divisé en deux branches principales dont l'une fait apparaître les phases obtenues après un refroidissement rapide et l'autre celles obtenues après un refroidissement lent. Il est clairement montré que chaque phase apparaît dans un domaine de température bien précis et que des phases différentes, sans lien de transition, peuvent apparaître à une même valeur de la température. Cette diversité de comportement est qualifiée de polymorphisme multimode [12].

Par refroidissement, la phase isotrope se transforme en phase nématique sans qu'on observe de surfusion. Par contre, la phase nématique ainsi obtenue peut être conservée à des températures inférieures à celle du point de fusion nématique, le domaine de surfusion pouvant atteindre une dizaine de degrés. Finalement, vers 280K, il y a cristallisation en phase notée C_6 . Plusieurs tentatives de fabrication de monocristaux de MBBA se sont avérées infructueuses à cause de ce phénomène de retard à la cristallisation. A la température 205K, la phase cristalline C_6 se transforme en une autre phase cristalline C_5 . Toutes ces transformations sont réversibles.

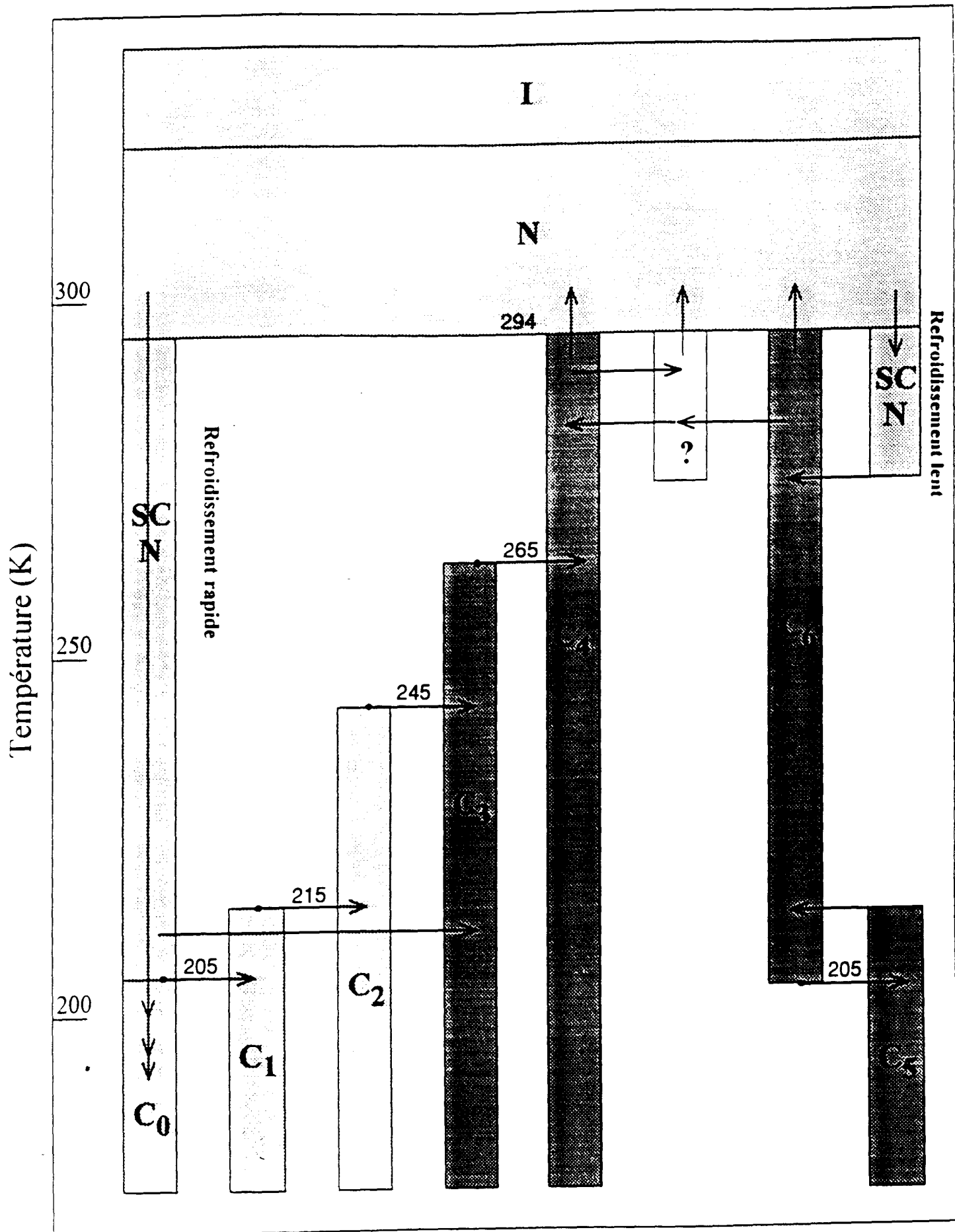


Fig.I.2 - Diagramme de phases de MBBA [14]

Lorsque la vitesse de refroidissement est élevée ($>40\text{K/mn}$), le domaine de surfusion est très large. La cristallisation peut être évitée et, en dessous d'un certain seuil de température, la mobilité moléculaire diminue considérablement jusqu'à une "rigidification" de l'échantillon. La phase nématique donne ainsi une phase vitreuse notée C_0 , avec une température de transition vitreuse $T_g=205\text{K}$. Un réchauffement progressif de la phase C_0 exempte de germes cristallins permet de libérer progressivement les degrés de liberté et conduit aux séquences de phases métastables suivantes : C_1 puis C_2 , phases relaxées qui s'apparentent à des phases smectiques, suivies des phases cristallines C_3 et C_4 . Ces transformations de phases sont irréversibles.

Différents auteurs [15,16] ont annoncé la possibilité d'une transformation de phases entre C_4 et C_6 directement ou via la phase notée S - dont la nature, le domaine d'existence en température et les conditions d'obtention sont encore mal définis.

VI. PRESENTATION DE L'ETUDE

Nous avons d'abord effectué des études structurales de quelques phases de MBBA à partir de leurs diagrammes de diffusion X. La méthode de diffraction choisie est dite de poudre. Les phases étudiées sont : Nématique, C_0 , C_1 , C_3 et C_4 . Un de nos objectifs est de déterminer les distances intramoléculaires et intermoléculaires dans les phases peu ordonnées - nématique et C_0 . De plus, pour la phase C_0 , nous nous sommes intéressés à l'évolution du paramètre d'ordre orientationnel en fonction de la température. Cette étude nécessite l'utilisation d'un électroaimant pour orienter les molécules. Les pics de diffraction X sur poudre sont plus intenses lorsque l'échantillon est préalablement orienté [17,18].

Cet effet d'orientation nous a permis d'étudier plus facilement les structures cristallines de C_3 et de C_4 . Les divers appareillages - principaux et annexes - utilisés lors des expériences aux rayons X et les diagrammes de diffraction des différentes phases de MBBA enregistrés sont présentés dans le prochain et deuxième chapitre. L'étude structurale des phases C_4 et C_3 est présentée dans le troisième chapitre. Celle de la phase nématique et de la phase C_0 constitue le quatrième. Nous avons choisi cet ordre de présentation des résultats pour la raison suivante : la structure moléculaire dans la phase C_4 étant entièrement connue [19,20], il est plus commode de prendre comme référence cette structure lors de l'étude des autres phases. L'étude de l'évolution du paramètre d'ordre orientationnel en fonction de la température de la phase C_0 est aussi présentée dans le quatrième chapitre.

Nous nous sommes ensuite penchés sur le problème d'identification des phases au voisinage de l'ambiante ainsi que de leur stabilité relative. Plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées : diffraction des rayons X sur poudre, analyse enthalpique différentielle et microscopie optique. Les études effectuées en diffraction X et en analyse enthalpique différentielle sont regroupées dans le cinquième chapitre. Etant donné que les observations faites sur microscope optique concernent toutes les phases de MBBA, à basse température et proche de l'ambiante, nous en avons constitué un chapitre entier, le sixième, lequel présente des clichés photographiques des différentes phases observées. Nous y étudions aussi bien évidemment la stabilité relative des phases pouvant apparaître à l'ambiante.

Pour clore la présentation de nos travaux de recherche, nous récapitulons l'essentiel des interprétations de nos résultats dans la conclusion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Friedel
Ann. Phys., Paris, 19 (1922) 273
- [2] P. Chatelain
Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 77 (1954) 323
- [3] P.G. de Gennes, J. Prost
"The Physics of Liquid Crystals"
Clarendon Press, Oxford (1993)
- [4] J. Hmine
Thèse d'Université, n°757 (1991) Lille I
- [5] G.W. Gray, J.W. Goodby
"Smectic Liquid Crystals : textures and structures"
Heiden and sons, Philadelphia (1984)
- [6] J. Mayer, T. Waluga, J.A. Janik
Phys. Lett., 41A, 2 (1972) 102
- [7] S.E.B. Petrie, H.K. Bucher, R.T. Klingbiel, P.J. Rose
Eastman Organic Chemical Bulletin, 45 (1973) 1
- [8] J.T.S. Andrews
Phys. Lett., 46 A, 6 (1974) 377-378
- [9] J.E. Lydon, J.O. Kessler
J. de Phys., Colloque C1, 36 (1975) 153-157
- [10] J.A. Janik, J.M. Janik, J. Mayer, E. Sciesinska,
J. Sciesinski, J. Twardowski, T. Waluga, W. Wittko
J. de Phys., Colloque C1, 36 (1975) 159-165
- [11] J. Le Brumant, M. Jaffrain, A.T. Nguyen
J. de Phys., Colloque C3, 40 (1979) 193-198
- [12] V.K. Dolganov, N. Kroó, L. Rosta, E.F. Sheka, J. Szabon
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 127 (1985) 187
- [13] S. Arumugam, S.V. Bhat, N. Kumar, K.V. Ramanathan, R. Srinivasan
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 126 (1985) 161-173
- [14] L. Rosta, V.K. Dolganov, N. Kroó, P. Pacher
G. Pepy, V.G. Simkin, Gy. Török
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 144 (1987) 297

- [15] A.V. Belushkin, V.K. Dolganov, I. Natkaniec, V.G. Simkin
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 150b (1987) 187
- [16] P. Derollez, M. Bée, C. Gors, R. Fouret, A.J. Dianoux
J. de Chim. Phys., 86, 9 (1989) 2001-2014
- [17] B.K. Vainshtein
"Diffraction of X-ray by Chain Molecules"
Elsevier, Amsterdam (1966)
- [18] J. Falgueirettes
Bull. Soc. franç. Minér. Crist., LXXXII (1959) 171-200
- [19] R. Boese, M. Yu. Antipin, M. Nussbaumer, D. Bläser
Liq. Cryst., 12 (1992) 431-440
- [20] M. More, C. Gors, P. Derollez, J. Matavar
Liq. Cryst., 18 (1995) 337-345

Chapitre II

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE MBBA

I. INTRODUCTION

Un diagramme de diffraction X peut donner des informations sur la façon dont s'arrangent les molécules dans un matériau moléculaire. Puisqu'une phase peut être caractérisée par le mode d'agencement de ses unités structurales, la diffraction des rayons X est une technique souvent utilisée pour étudier les phénomènes liés aux transformations de phases. Il s'agit alors de suivre l'évolution temporelle des diagrammes de diffraction à différentes températures. Ainsi, des études cinétiques ont permis d'identifier clairement les différentes phases de MBBA .

Une figure de diffraction étant une "empreinte digitale" d'une phase, on peut espérer en obtenir des informations structurales précises. La conjonction des techniques de diffraction sur poudre avec, d'une part, des méthodes de calcul de fonction de distribution et, d'autre part, des programmes informatiques de simulation de diagramme X nous a permis de :

- donner des informations significatives sur les distributions spatiales d'atomes dans la phase nématique et la phase C_0
- déterminer la structure cristalline de chacune des phases C_3 et C_4 .

II. METHODE DE POUDRE

II.1 Introduction

On utilise un rayonnement X monochromatique et un échantillon polycristallin. Dans le cas d'une phase nématique, un "cristallite" correspond à un domaine où les molécules sont en moyenne parallèles entre elles. Il existe toujours parmi eux un certain nombre qui se trouve en position de diffraction.

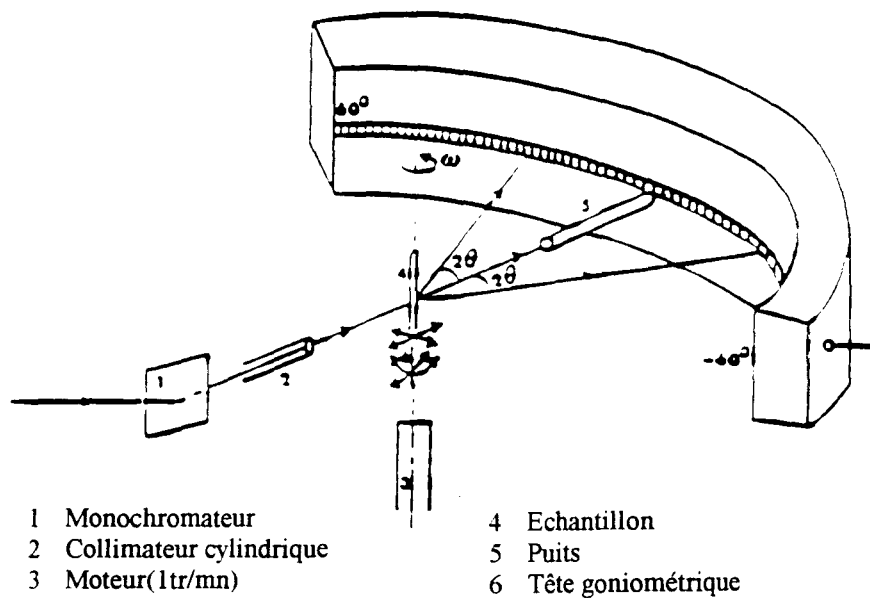


Fig.II.1 - Dispositif expérimental de diffraction X sur détecteur courbe [8]

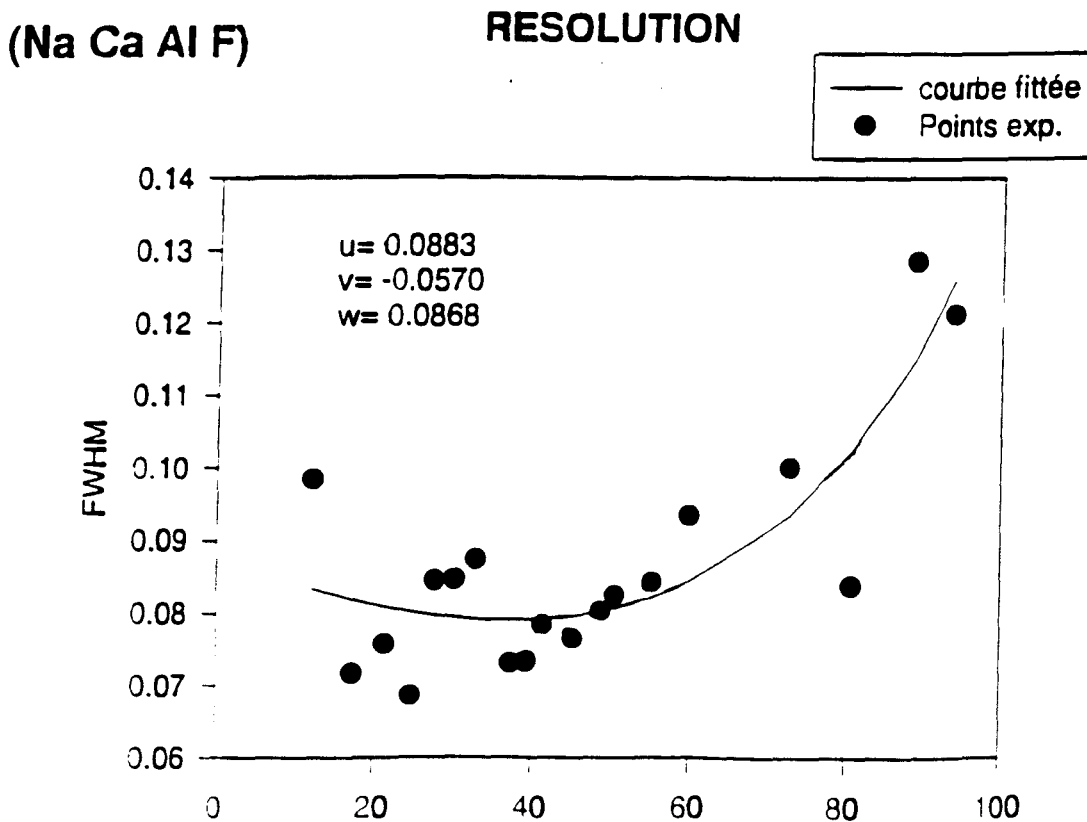


Fig.II.2 - Courbe de Résolution du détecteur courbe INEL CPS120

II.2 Dispositif de diffraction des rayons X

Le tube à rayons X, à anticathode de cuivre, est alimenté par un générateur de puissance 1kW (40kV, 25mA). La longueur d'onde K_{α_1} , égale à 1.54059Å, est sélectionnée par une réflexion de Bragg d'un monochromateur courbe en quartz - plan (10 $\bar{1}$ 1) de distance interréticulaire 3.342Å. La divergence du faisceau est réduite par un dispositif de fentes horizontales et verticales qui éliminent aussi la raie K_{α_2} .

L'échantillon tourne autour d'un axe vertical et une mesure de l'intensité diffractée se fait à partir d'un multidétecteur courbe du type "Position Sensitive Detector" (PSD). Le détecteur n'enregistre que les intensités diffractées dans le plan équatorial. Le modèle CPS120 fourni par INEL que nous avons utilisé couvre un domaine angulaire de 120° en 2 θ . La figure II.1 représente une configuration symétrique mais afin de pouvoir mesurer des pics de diffraction au-delà de 60°, nous avons adopté un montage antisymétrique. Ceci ne modifie en rien les caractéristiques du détecteur courbe. La largeur expérimentale, estimée par la largeur à mi-hauteur du faisceau direct, est de 0.10° environ. Les propriétés mises en évidence sont des propriétés moyennées durant le temps d'acquisition. Ainsi, au cours d'un traitement thermique anisotherme, lorsqu'une transformation de phases survient dans un domaine étroit de température, il faut trouver un compromis entre la durée de l'enregistrement et l'intensité du faisceau direct. Si la puissance du générateur est déjà à sa valeur maximale autorisée, ce qui est généralement le cas, et que le diagramme enregistré ne contient que des informations sur la phase naissante, le meilleur moyen pour collecter le plus possible de données sur la phase mère est de réduire la durée d'enregistrement. Or, un diagramme à durée d'acquisition trop courte est évidemment inexploitable

à cause du rapport signal/bruit très médiocre. Nous avons été confrontés à ce problème lors de la détection d'éventuelles transformations de la phase C₄ peu avant sa fusion.

II.3 Etalonnage et Résolution du détecteur courbe INEL CPS120

Le produit étalon - un complexe à base de Sodium, de Calcium, d'Aluminium et de Fluoride - est un cristal cubique de paramètre $a=10.2498\text{\AA}$. Son diagramme de diffraction X sur poudre comporte une vingtaine de pics allant de 10° à 120° . Pour prendre en compte la réponse non linéaire du détecteur, on admet que l'angle de diffraction 2θ est relié au canal n par une fonction polynomiale. Lors de nos investigations, un polynôme de degré 4 nous a permis d'avoir un bon accord entre 2θ et n .

L'évolution de la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) des pics de diffraction en fonction de l'angle de Bragg détermine la résolution du diffractomètre. La relation empirique $\text{FWHM}^2 = U*\text{tg}^2(\theta) + V*\text{tg}(\theta) + W$ [1,2], où θ est le demi-angle de diffraction, nous a permis de tracer la courbe de résolution du CPS120 (fig.II.2). On y constate que les pics sont de moins en moins résolus lorsque θ augmente. On doit s'attendre à observer des chevauchements de pics aux grands angles. Un résultat analogue a été obtenu par Evain *et al.* [3] sur un détecteur du même modèle.

III. DISPOSITIF BASSE TEMPERATURE

Le système cryogénique utilisé est un cryostat de conception classique, à circulation de fluide cryogénique [4]. L'armature ainsi que la plupart des éléments métalliques du cryostat sont en acier inoxydable, peu conducteur de la chaleur. Le domaine d'utilisation est de 300K-80K dans le cas où on utilise de l'azote comme fluide réfrigérant ; la température est contrôlée à environ 0.1K. De l'azote liquide est stocké en permanence dans un réservoir relié au cryostat par l'intermédiaire d'une canne de transfert souple. La consommation d'azote en utilisation normale à basse température est de 20cl/heure. Le liquide, aspiré au moyen d'une pompe, se vaporise dans les échangeurs, on élimine ainsi la plupart des difficultés présentées par un liquide (étanchéité difficile, présence de liquide sur le trajet des rayons X...). Le contact thermique avec l'échantillon est assuré par un échangeur à hélium. Un tube central d'accès permet l'introduction et l'extraction rapide de l'échantillon dans le cryostat (fig.II.3). D'après les essais effectués sur un prototype, le dérèglement transversal de l'échantillon au cours de l'abaissement de la température atteint au maximum 4 centièmes de millimètre. Pour minimiser l'atténuation des faisceaux incident et diffractés, la partie inférieure du cryostat comporte des fenêtres en Mylar dont les ouvertures permettent d'enregistrer des signaux sur toute la gamme d'angles du détecteur courbe.

Ce cryostat permet de réaliser aisément une trempe à une température donnée ; sa bonne stabilité en température ainsi que sa grande autonomie sont intéressantes pour suivre des transformations de phases relativement longues. La trempe s'effectuant manuellement, on ne peut qu'en estimer grossièrement les paramètres. En effet, la température du cryostat initialement à 80K peut augmenter jusqu'à

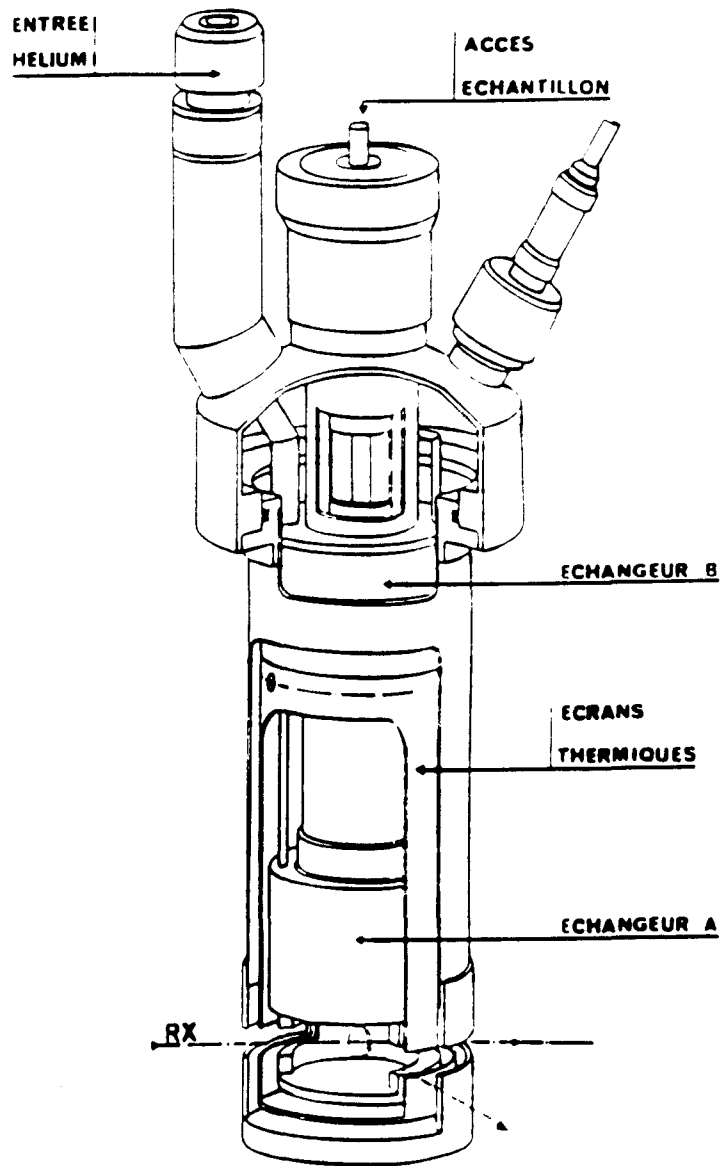


Fig.II.3 - Vue schématique éclatée du cryostat [4]

110K, que nous appellerons par la suite température de trempe. La vitesse de trempe est évaluée à au moins 40K/mn. On suppose que ces conditions expérimentales sont respectées et restent identiques lors de toutes opérations de trempe.

IV. ACQUISITION DES DONNEES

Les informations fournies par le détecteur sont stockées dans un analyseur multicanal (4Kcanaux pour 120°). Un ordinateur (PC) permet un stockage automatique des diagrammes et une acquisition peut être interrompue manuellement à tout instant afin d'effectuer un transfert rapide des données vers un deuxième PC. Ceci permet de traiter les données antérieures à tout nouvel enregistrement.

L'analyse des diagrammes se fait à l'aide d'un logiciel d'analyse non linéaire de pics nommé PEAKFIT [Jandel]. Ce logiciel permet à l'expérimentateur d'ajuster les pics de diffraction par des fonctions mathématiques (fonction de Gauss, de Lorentz, de Voigt...selon le cas). Les paramètres d'ajustement pour un pic de forme gaussienne par exemple sont sa position, sa largeur à mi-hauteur et son intensité.

V. PREPARATION DE L'ECHANTILLON

Afin de réduire le risque d'hydrolyse de MBBA - produit commercial fourni par Aldrich et de pureté minimale égale à 98%, l'échantillon est stocké en permanence dans un réfrigérateur. Quelques minutes avant les divers traitements thermiques auxquels sera soumis l'échantillon, une infime quantité est introduite par capillarité dans un verre de Lindemann de hauteur 8mm et de diamètre

0.7mm. La préparation est ensuite soigneusement centrée sur une tête goniométrique, laquelle peut tourner autour d'un axe vertical grâce à un petit moteur fixé sur la partie haute du porte-échantillon. Ce moteur permet d'effectuer une rotation continue ou pas à pas de l'échantillon.

VI. DISPOSITIF MUNI D'UN ELECTROAIMANT

Lorsque, à l'ambiante, un champ magnétique est appliqué pour orienter les molécules, on obtient une orientation préférentielle parfaite. L'échantillon se comportant comme un domaine unique, la technique expérimentale choisie combine alors celle de poudre et celle dite du cristal tournant. Il suffit de tourner l'échantillon de 180° autour d'un axe perpendiculaire à l'axe d'alignement des molécules pour observer toutes les orientations possibles dans le plan équatorial. Cette technique hybride a été utilisée par de nombreux chercheurs [5-8] pour étudier l'environnement moléculaire dans les mésogènes calamitiques. Sans rentrer dans les détails sur les modes d'interaction de la matière avec un champ magnétique, nous constatons qu'à l'issue de l'opération d'alignement des molécules, nous obtenons une phase condensée de haut degré d'ordre orientationnel.

L'espace disponible entre les échangeurs et le porte-échantillon du cryostat étant relativement petit, on ne peut pas y installer un dispositif de production d'un champ magnétique. Nous avons alors utilisé un équipement annexe et indépendant de l'ensemble détecteur-cryostat pour orienter les molécules. Il s'agit d'un électroaimant pouvant produire un champ de 0.8 Tesla. L'échantillon préalablement orienté est transféré manuellement de l'électroaimant vers le cryostat. Afin d'éviter une désorientation des molécules pendant le transfert, une

trempe rapide est effectuée pendant que l'échantillon est encore sous champ magnétique. Ainsi, lors des études des échantillons orientés, MBBA se trouve en sa phase C_0 avant d'être introduit dans le cryostat.

Nous verrons ultérieurement à travers nos résultats que, même si les molécules subissent une action extérieure d'alignement, la distribution équatoriale des axes privilégiés n'est pas parfaitement statistique lorsque l'on tourne l'échantillon autour d'un axe vertical. Ceci est certainement dû au fait que des axes moléculaires initialement verticaux s'orientent difficilement dans le plan équatorial. Nous avons constaté que l'orientation préférentielle précédemment décrite n'affecte pas les angles de diffraction à partir desquels on détermine les distances caractéristiques dans le mésogène.

VII. PRESENTATION DES DIAGRAMMES DE RAYONS X DE MBBA

VII.1 Diagrammes obtenus après une trempe

La phase C_0 est maintenue à 110K pendant au moins 5 heures. Les phases C_1 , C_2 , C_3 et C_4 sont ensuite successivement reproduites au cours d'un réchauffement progressif.

L'opération de chauffe se déroule comme suit :

- une phase C_n est réchauffée jusqu'à une température proche de celle de sa transformation vers C_{n+1} . La transformation est supposée terminée lorsque les intensités des pics de diffraction n'évoluent plus.
- la phase naissante est ensuite refroidie et maintenue à 110K. Les diagrammes de rayons X utilisés pour les études structurales correspondent à ceux enregistrés à cette température. On souligne que ce traitement de refroidissement n'est pas

indispensable pour la reproduction des phases. Il permet surtout de réduire les effets d'agitation thermique sur les figures de diffraction.

- la phase ainsi stabilisée à 110K est réchauffée jusqu'à sa prochaine transformation et joue à son tour le rôle de phase mère.

La figure II.4 représente un cycle thermique complet reproduisant toutes les phases qui ont été clairement identifiées. On y constate qu'une étude sérieuse de MBBA par diffraction X nécessite au moins une semaine d'expériences, soit une consommation de 40 litres d'azote environ. Cette estimation ne tient pas compte des multiples incidents intempestifs pouvant retarder les travaux (défaillance de l'appareillage, panne de courant...). Les domaines d'existence des différentes phases que nous avons observées sont conformes à ceux décrits dans le diagramme de phases établi par Rosta *et al.* [9].

Les diagrammes de rayons X des différentes phases sont représentés en fonction de l'angle de diffraction 2θ (fig.II.5-II.12). Puisque l'étude structurale de ces phases se trouve dans les prochains chapitres, nous ne reportons sur les figures que des coordonnées de quelques pics de diffraction.

La phase C_0 étant une phase nématique gelée, il n'est pas surprenant que son diagramme soit similaire à celui de la phase nématique enregistré à l'ambiante. Les diagrammes de ces deux phases présentent deux pics principaux lesquels témoignent de l'existence de deux distances caractéristiques au sein du matériau. En vertu des lois de diffusion X, les pics aux petits et aux grands angles correspondent respectivement à des grandes et faibles distances intermoléculaires. L'existence d'un pic aux petits angles prouve ainsi que les molécules sont disposées, en moyenne, parallèlement les unes par rapport aux autres suivant leurs axes longs. Le pic diffus aux grands angles reflète

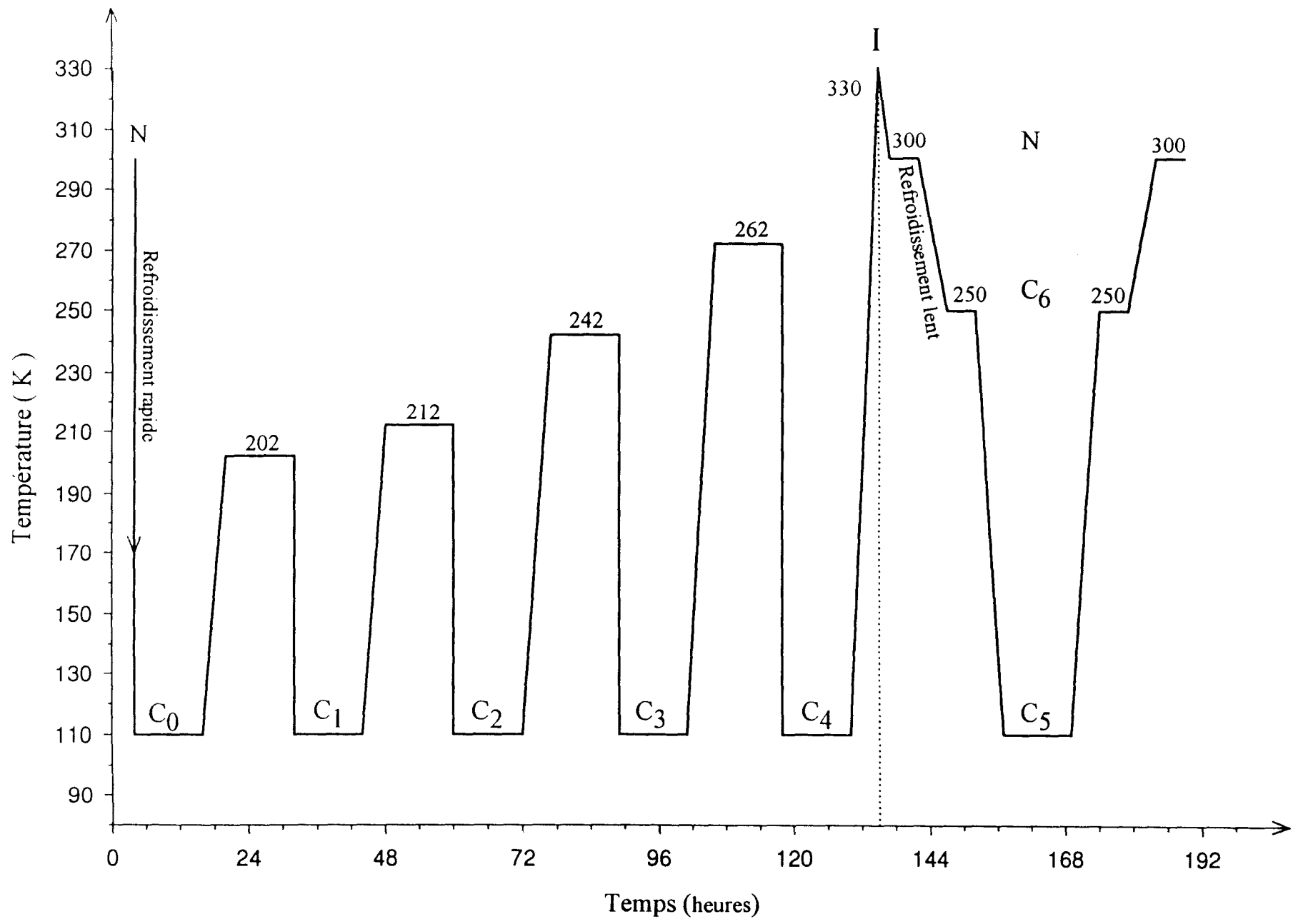
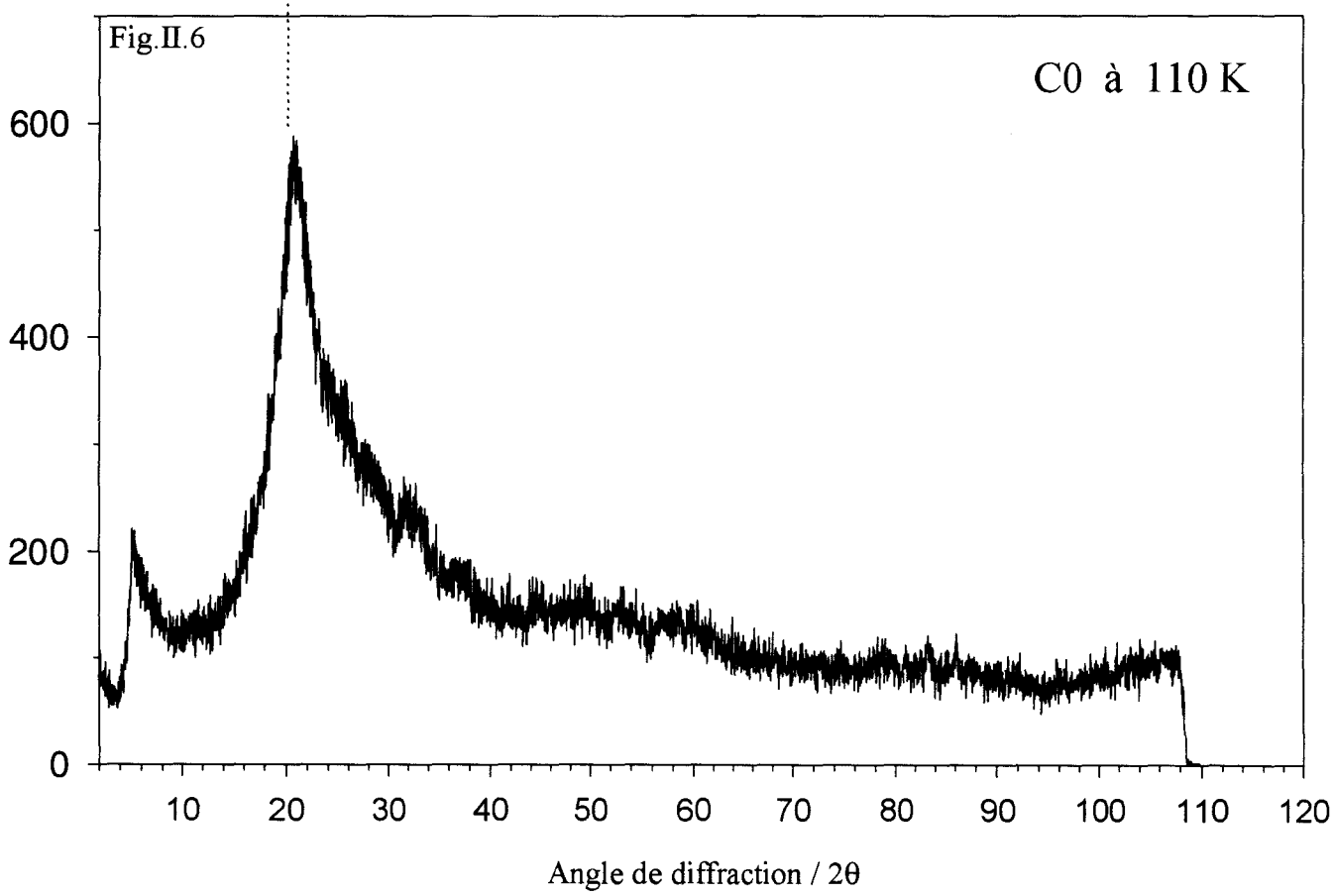
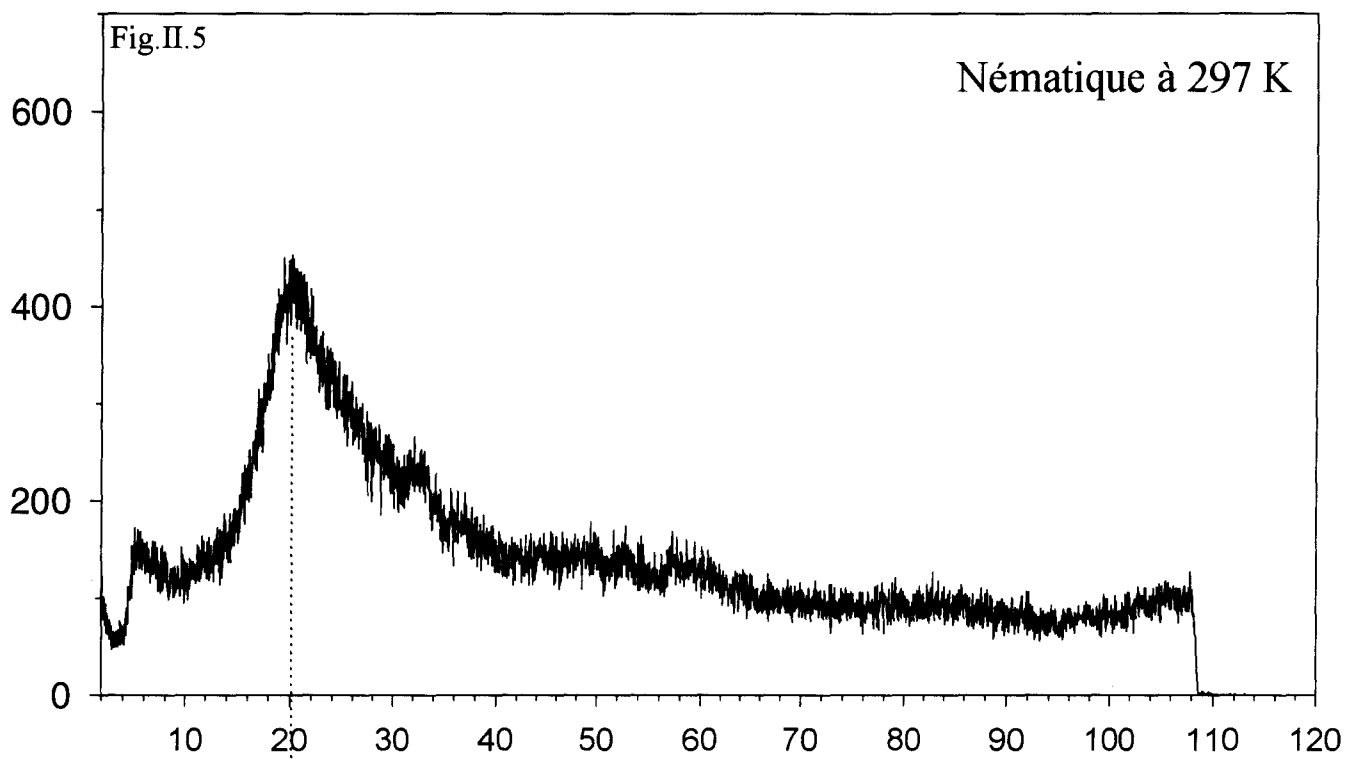


Fig.II.4 - Cycle thermique à plusieurs cycles élémentaires de refroidissement



FigII.5 et II.6 - Diagrammes de diffusion X sur poudre de la phase nématique et de la phase C0

le caractère désordonné des positions des molécules dans le sens perpendiculaire aux axes moléculaires, la symétrie de la répartition de ces positions autour d'une molécule quelconque étant cylindrique. L'abaissement de la température, ou en d'autres termes la diminution de l'agitation thermique, provoque la contraction de l'échantillon et les molécules sont ainsi plus fortement corrélées. Suite à l'opération de trempe, les pics de diffusion X, caractérisant l'ordre moléculaire, se déplacent légèrement vers les grands angles, s'intensifient et s'affinent parce que la distribution statistique des distances caractéristiques est moins large. Le quatrième chapitre traite l'évolution de cette distribution lorsque la température de l'échantillon varie.

Par élévation de la température, on permet aux molécules de passer d'un état gelé à un état dit relaxé [10]. Les diagrammes de rayons X des phases C_1 et C_2 comportent, l'un comme l'autre, un pic aux petits angles et un amas de pics aux grands angles. Le pic aux petits angles est une manifestation d'un arrangement stratifié des molécules, ce qui permet d'assimiler C_1 et C_2 à des phases smectiques. Des mesures expérimentales aux angles inférieurs à 5° [7] montrent qu'en fait, le pic mesuré à 5.1° (dans C_1 et dans C_2) est un pic smectique de second ordre et celui de premier ordre apparaît à 2.5° , difficile à atteindre sur notre montage expérimental. Au premier abord, l'apparition de plusieurs pics aux grands angles fait penser à l'existence d'une distribution moléculaire non totalement désordonnée à l'intérieur des strates. Une étude structurale permettrait d'atteindre les paramètres pouvant décrire cet éventuel ordre intracouche.

Les diagrammes de rayons X des phases C_3 et C_4 s'apparentent à ceux d'une phase cristalline. Les résultats de l'étude structurale de ces phases sont présentés dans le troisième chapitre.

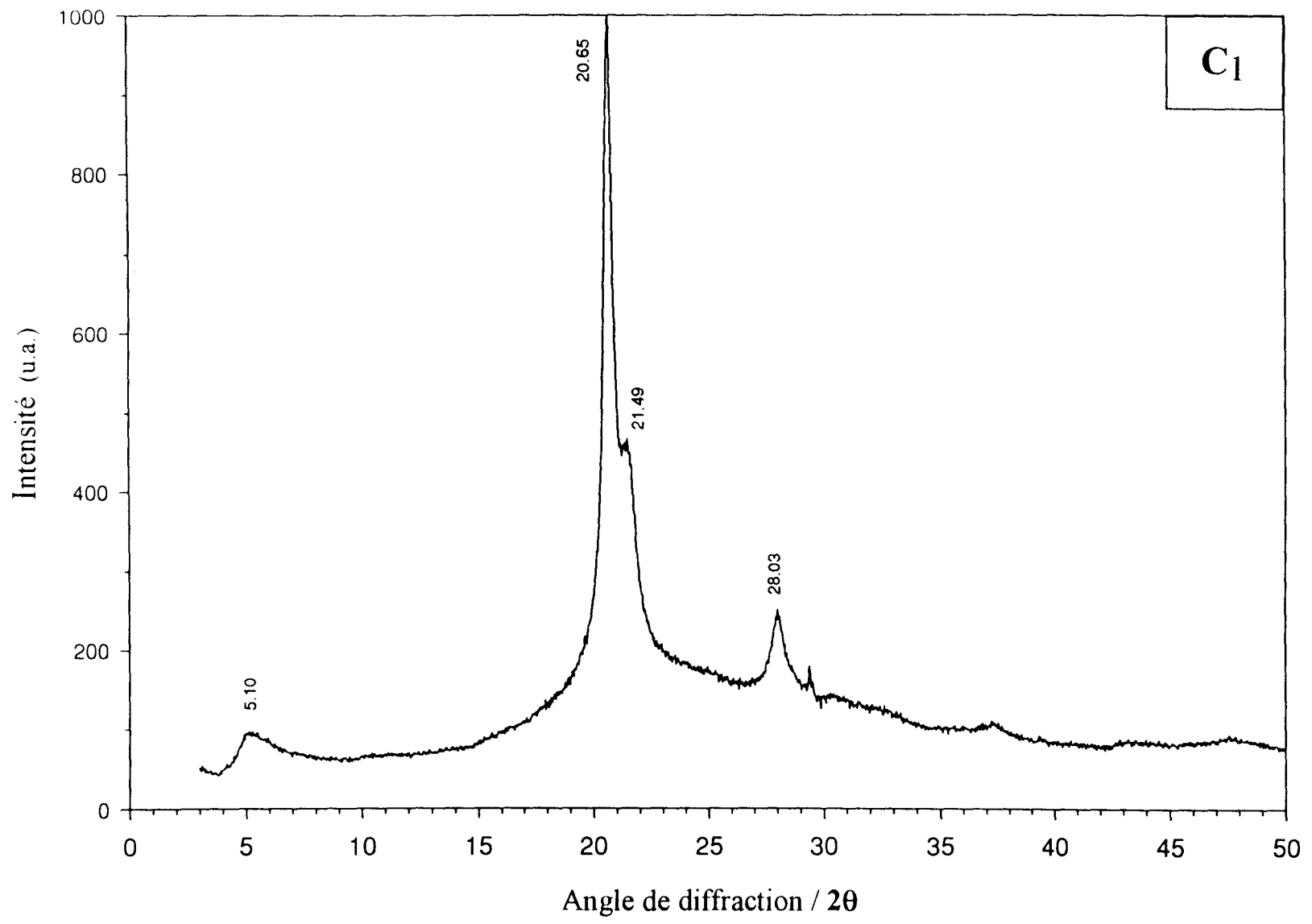


Fig.II.7- Diagramme de diffraction X sur poudres de la phase C₁

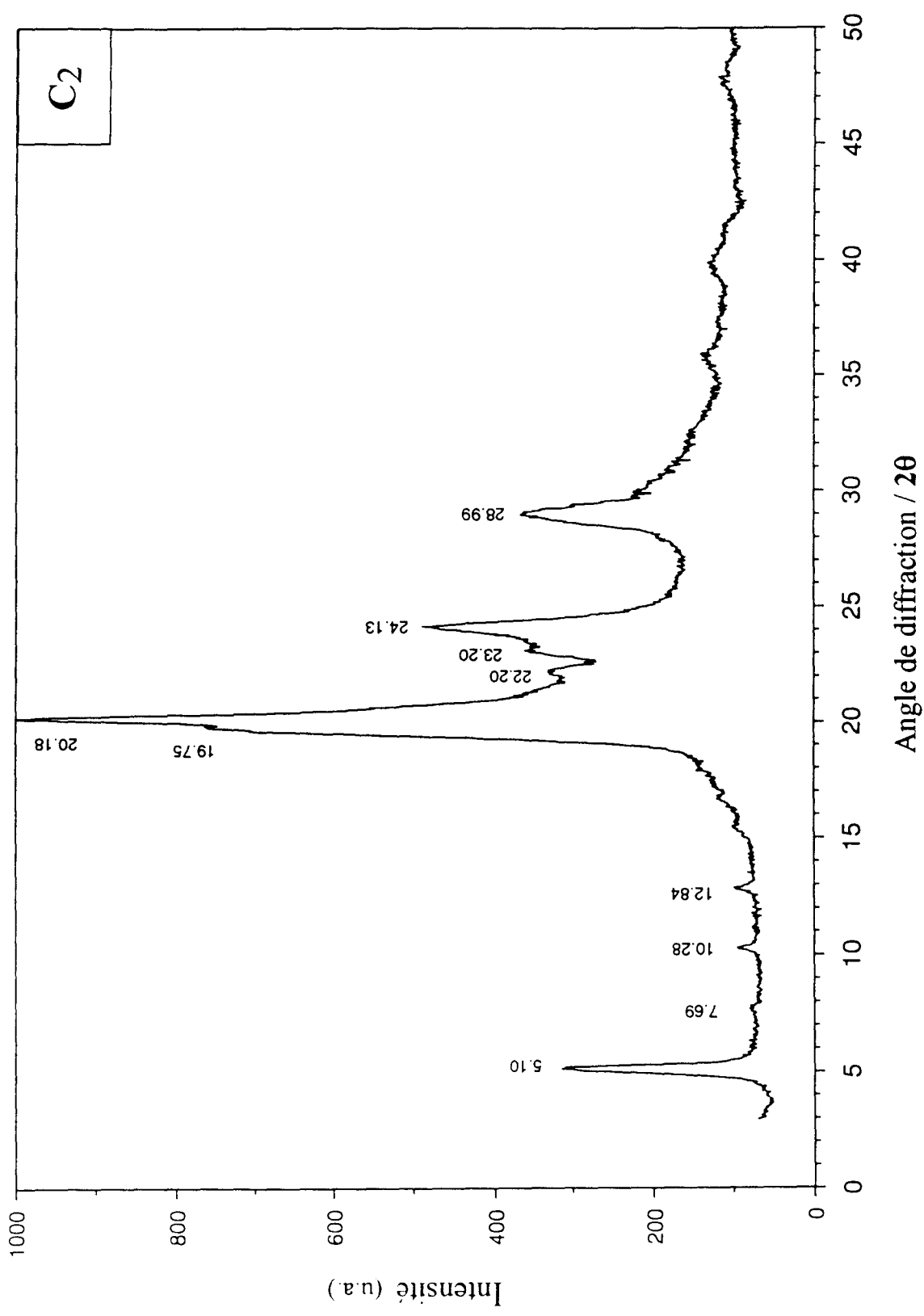


Fig.II.8 - Diagramme de diffraction X sur poudres de la phase C2

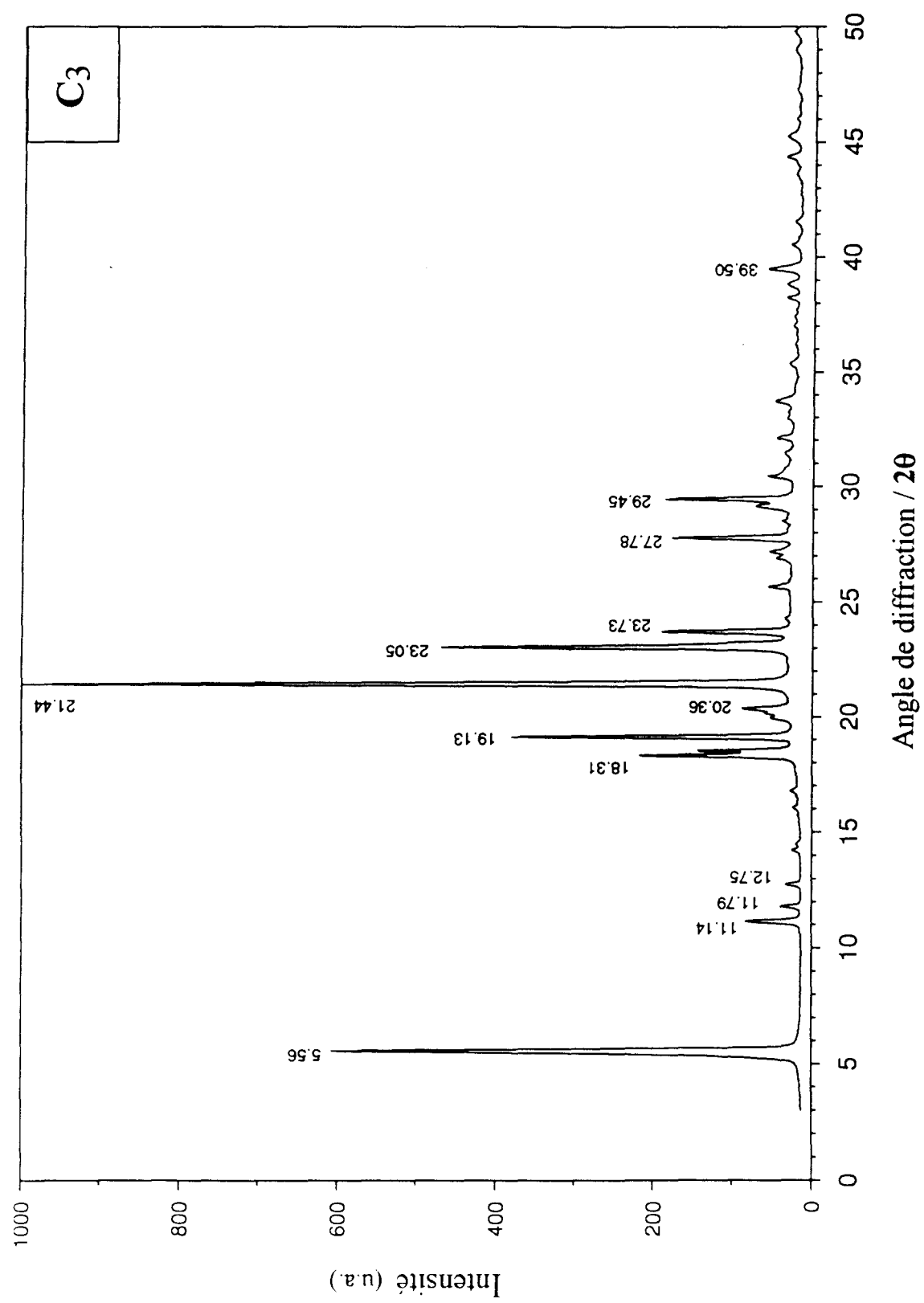


Fig.II.9 - Diagramme de diffraction X sur poudres de la phase C3

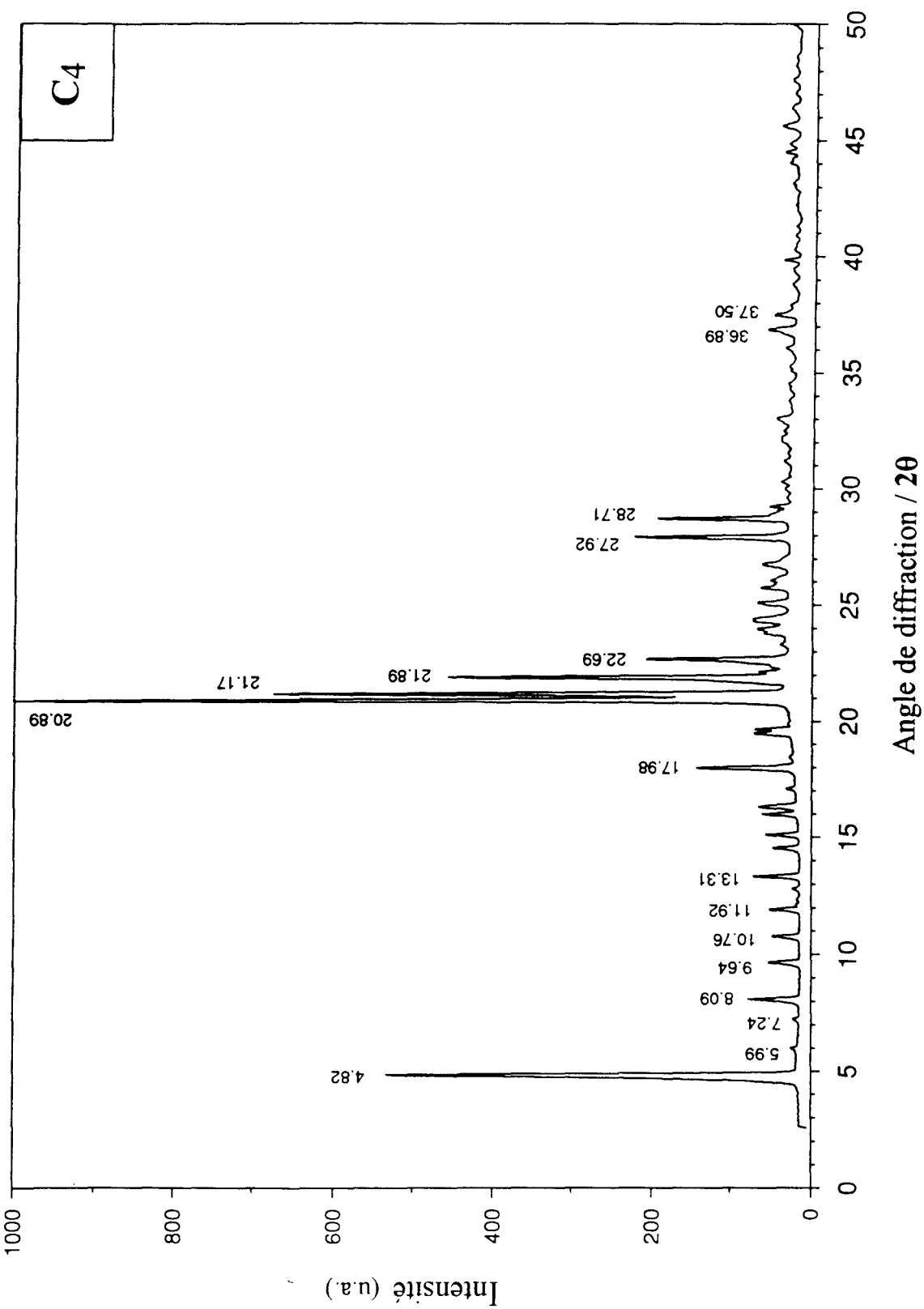


Fig.II.10 - Diagramme de diffraction X sur poudres de la phase C4

VII.2 Diagrammes obtenus après un refroidissement lent

La phase C_6 est obtenue en refroidissant la phase nématique à raison de 2K/mn. Elle est maintenue pendant 5 heures à 250K. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à 110K où il subit un recuit de 2 heures. Finalement, un réchauffement continu de la phase C_5 redonne la phase C_6 laquelle se transforme en phase nématique à 294K. Le réchauffement est effectué à une vitesse très faible, 0.1K/mn. Un diagramme enregistré pendant 1000 secondes par exemple contient des informations sur les évènements pouvant se produire sur un domaine de température de 1.66 Kelvin. La figure II.13 montre les diagrammes obtenus de 155K jusqu'à 265K. La similitude entre les diagrammes de C_5 et de C_6 pourrait signifier que leurs structures cristallines sont très voisines. Qualitativement, les positions des pics changent de façon continue lors de la transformation (fig.II.14). Ce comportement fait penser à une transition du 2ème ordre au sens thermodynamique. Le graphe II.15 montre l'évolution des positions de trois pics en fonction de la température. Les positions sont d'abord mesurées en canaux n , ensuite traduites en angle de diffraction 2θ grâce à l'équation de calibration, et finalement exprimées en distance interréticulaire d_{hkl} grâce à la relation de Bragg. On remarque l'existence d'une discontinuité au voisinage de 220K. Il semble donc que la transformation de C_5 vers C_6 soit de 1er ordre.

Lors de nos travaux, nous avons constaté qu'une phase autre que celles susmentionnées peut apparaître au voisinage de l'ambiante (serait-ce S ?). Afin de ne pas anticiper la présentation de nos résultats, la description en sera faite ultérieurement.

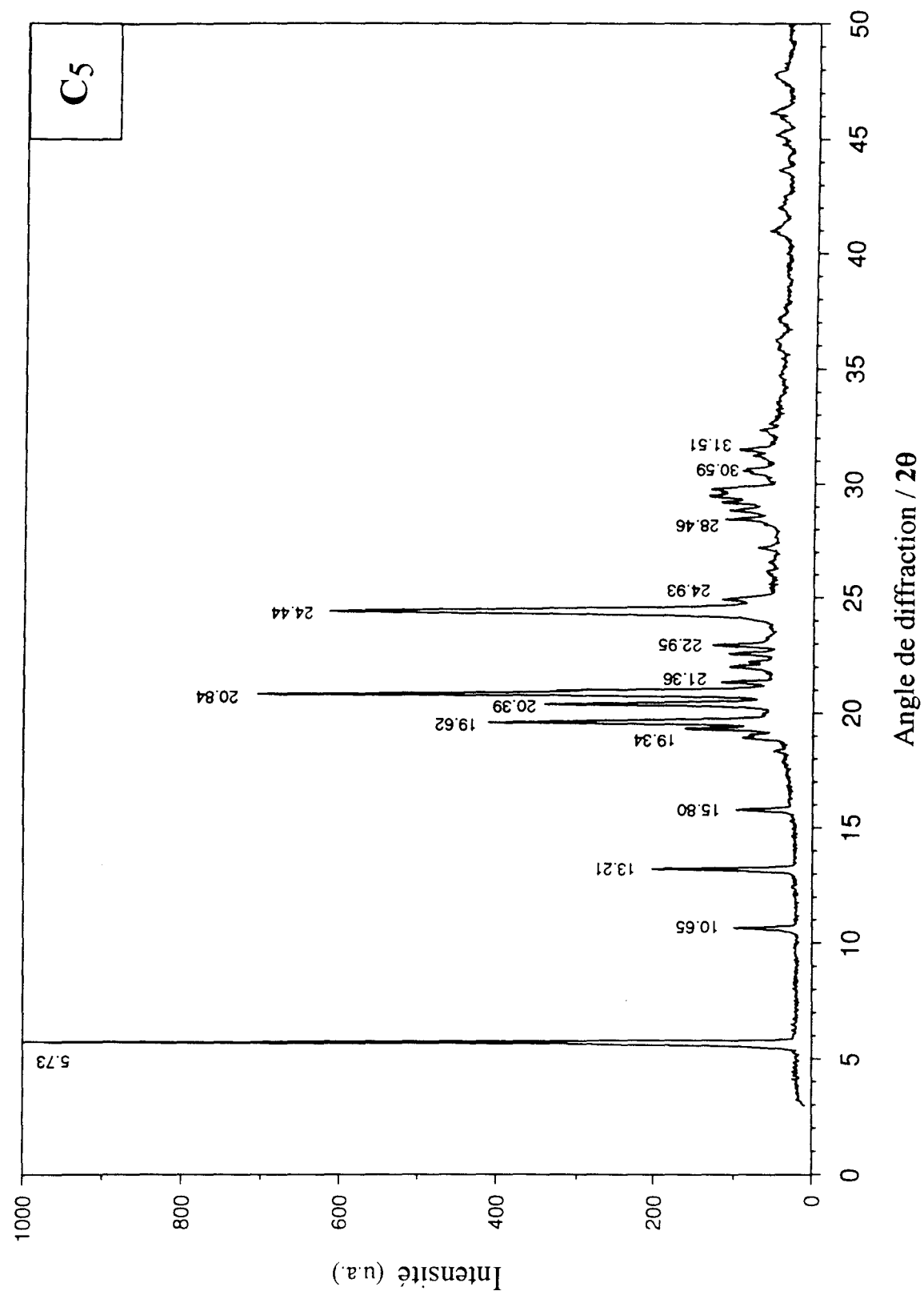


Fig.II.11 - Diagramme de diffraction X sur poudres de la phase C5

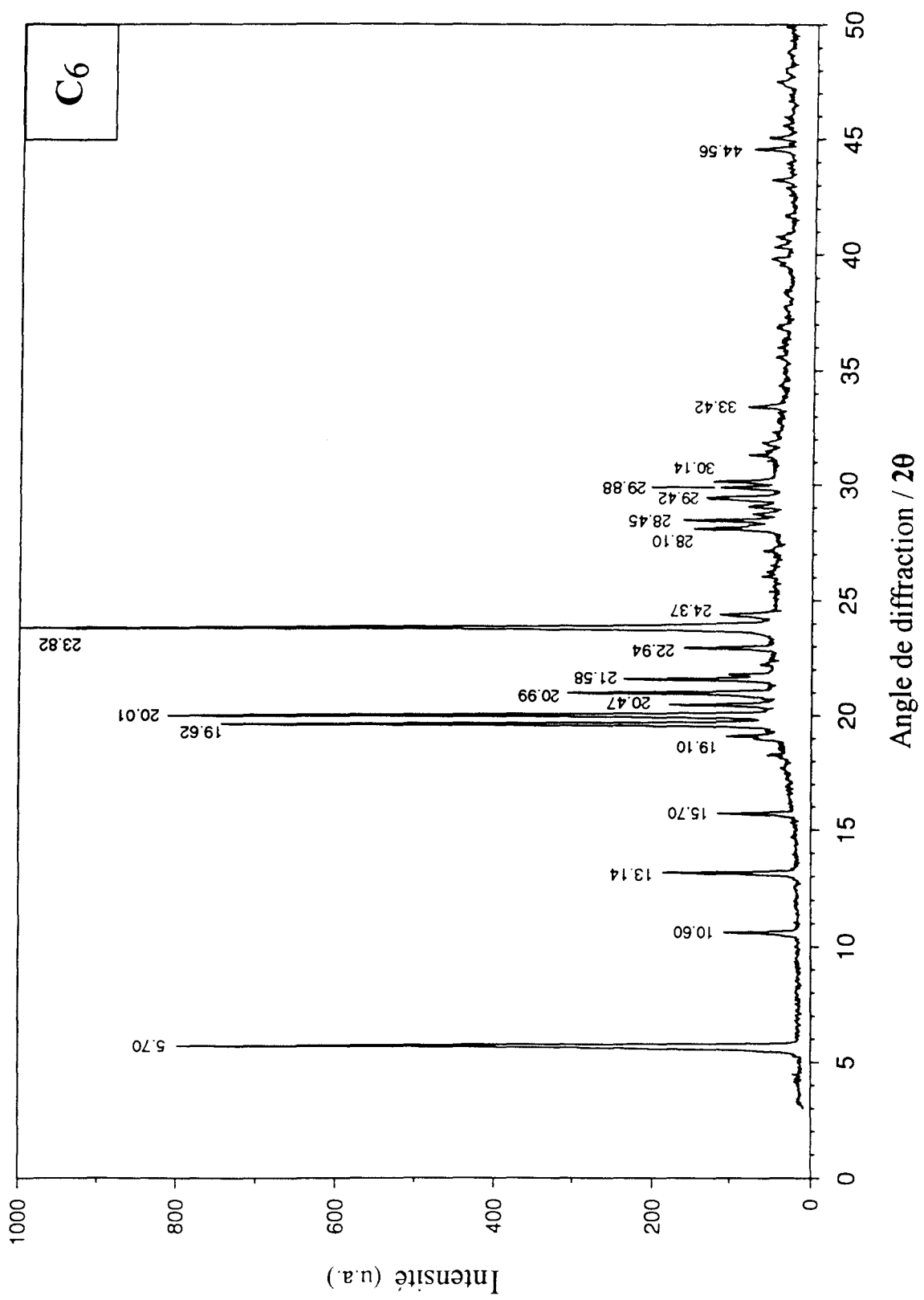


Fig.II.12 - Diagramme de diffraction X sur poudres de la phase C6

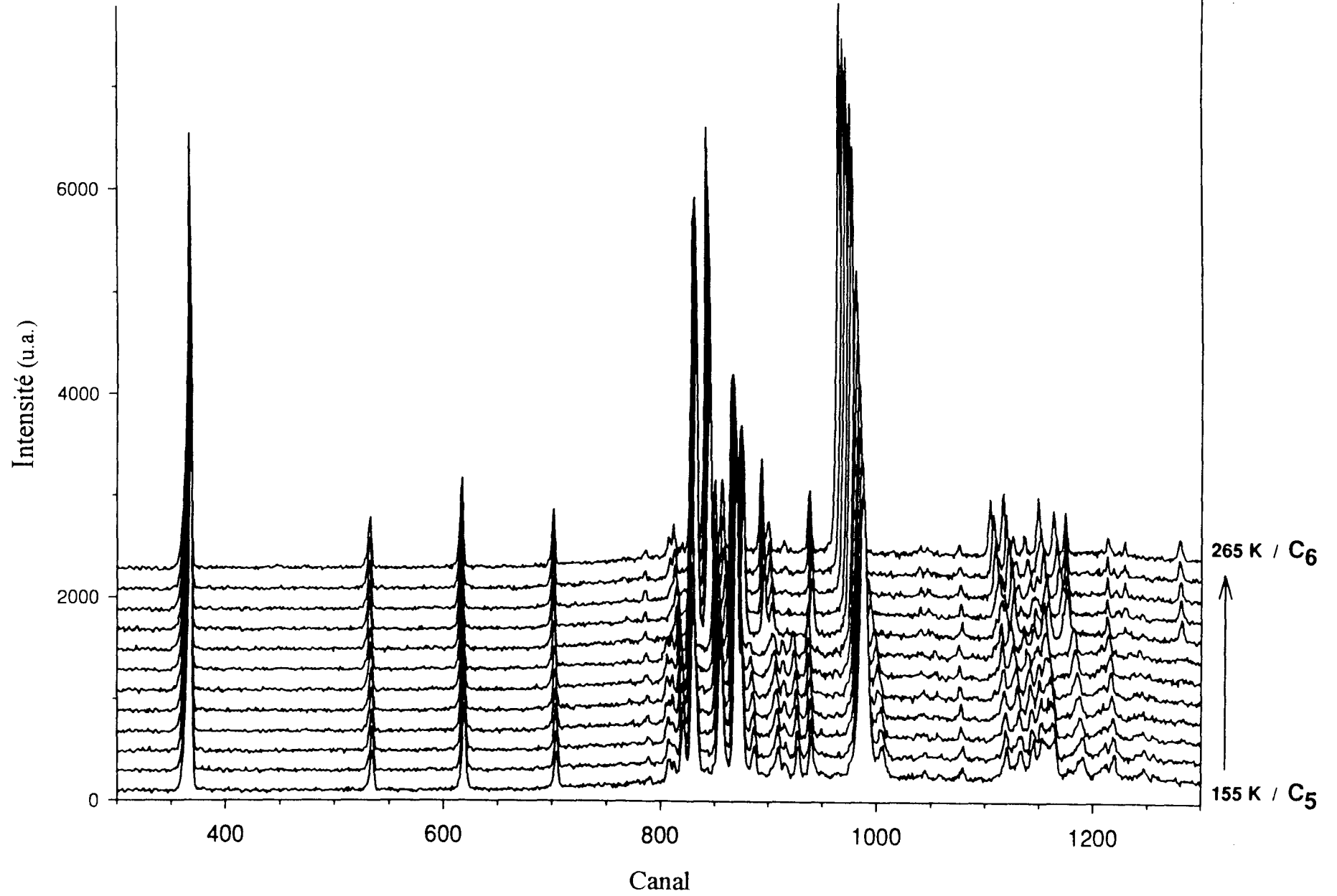


Fig.II.13 - Diagrammes enregistrés au cours d'un réchauffement continu de la phase C₅

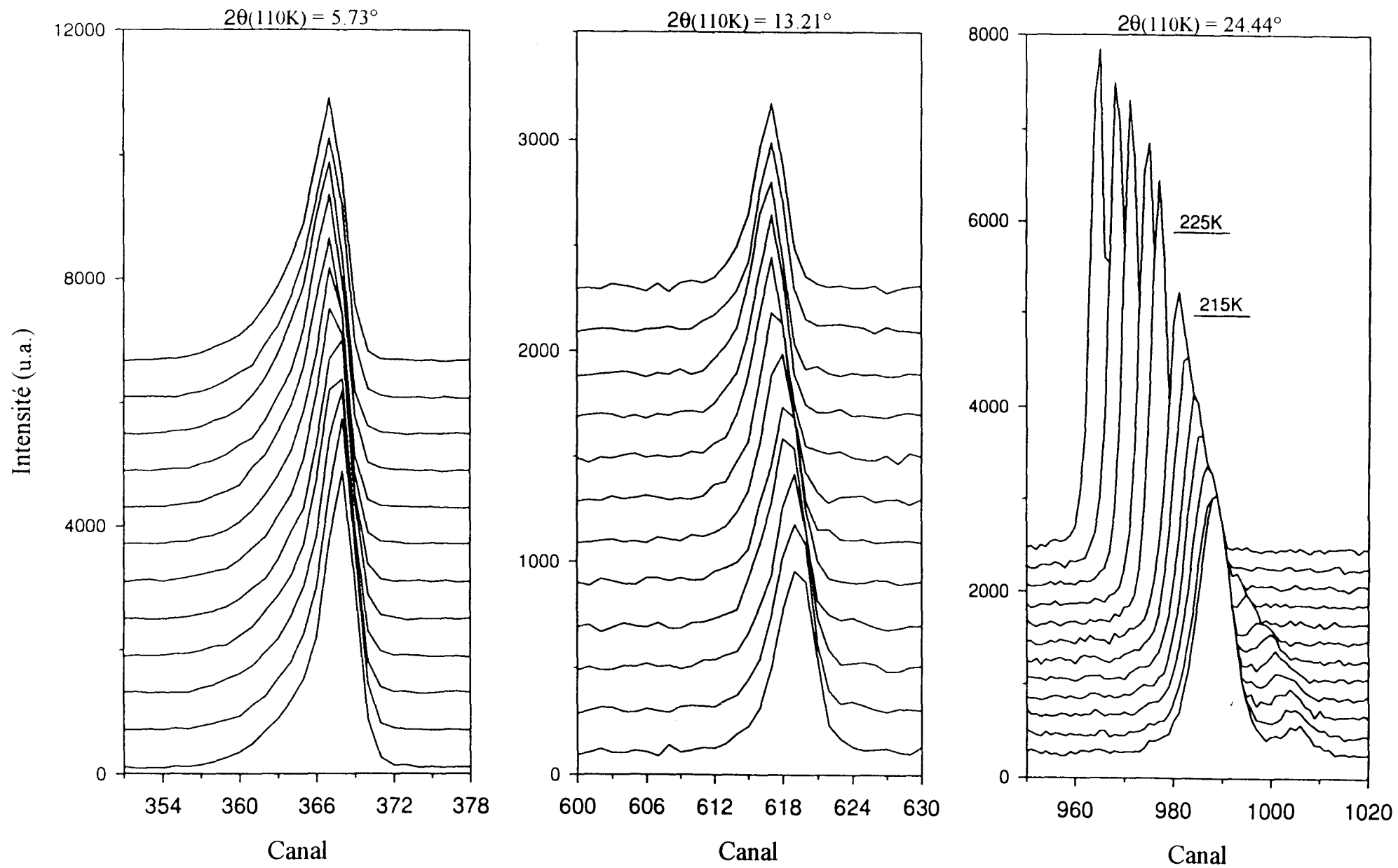


Fig.II.14 - Evolution de quelques pics au cours d'un réchauffement de C_5

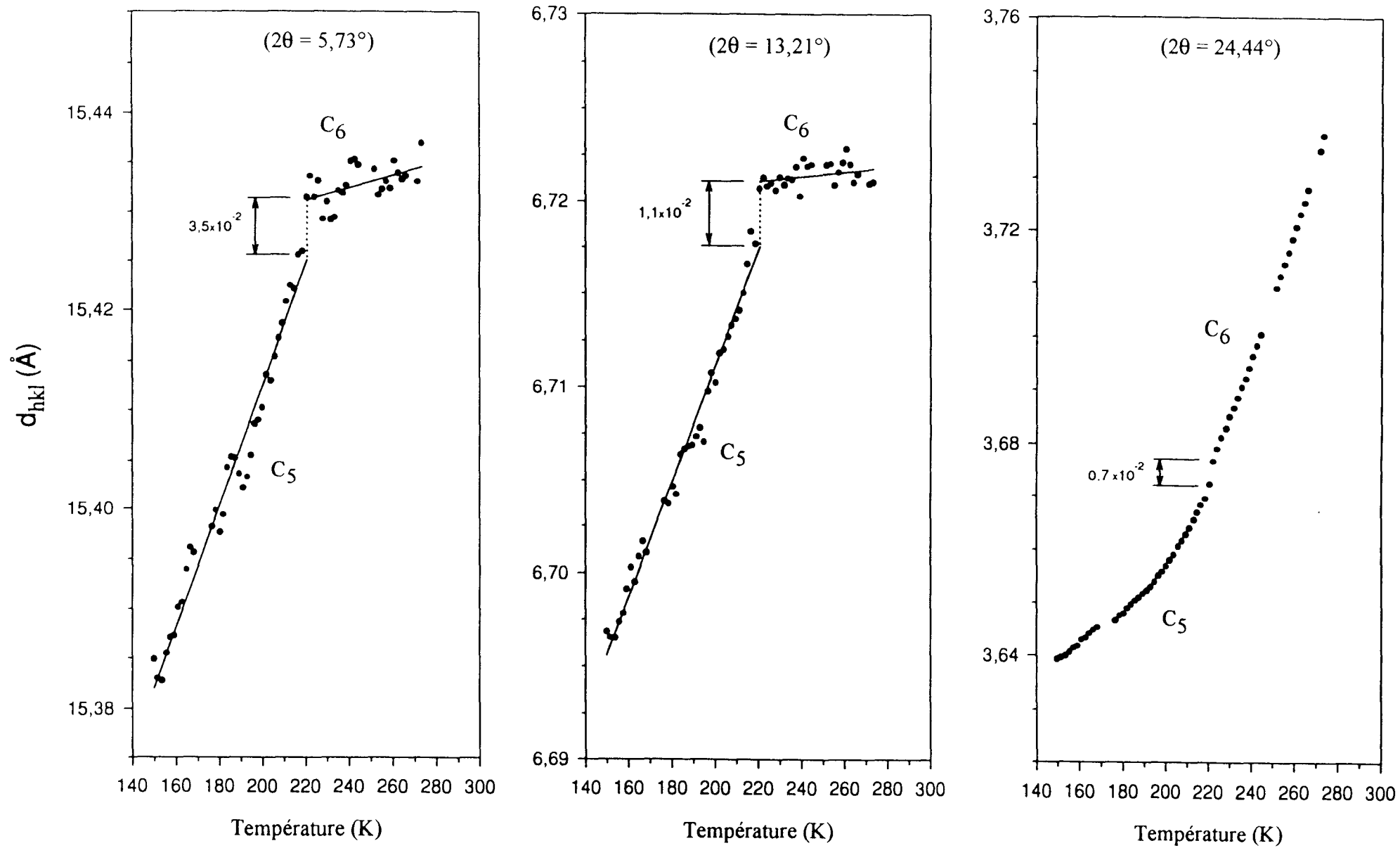


Fig. II. 15 - Evolution de la position de quelques pics au cours d'un réchauffement de la phase C₅

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci
Nucl. Instrum., 3 (1958) 223-228
- [2] H.M. Rietveld
J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65-71
- [3] M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec
J. Appl. Cryst., 26 (1993) 563-569
- [4] G. Odou, D. Naviez
Spectra 2000, 17 (1989) 49-55
- [5] J. Falgueirettes
Bull. Soc. franç. Minér. Crist., LXXXII (1959) 171-200
- [6] A.J. Leadbetter, R.M. Richardson, C.N. Colling
J. de Phys., Colloque C1, 36 (1975) 37-43
- [7] G. Pepy, R. Fouret, M. More, L. Rosta
Liq. Cryst., 5 (1989) 571-577
- [8] A. Elouatib
Thèse d'Université, n°381 (1989) Lille I
- [9] L. Rosta, V.K. Dolganov, N. Kroó, P. Pacher
G. Pepy, V.G. Simkin, Gy. Török
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 144 (1987) 297
- [10] V.K. Dolganov, N Kroó, L. Rosta, E.F. Sheka, J. Szabon
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 127 (1985) 187

Chapitre III

ETUDE STRUCTURALE DES PHASES CRISTALLINES C3 ET C4

I. INTRODUCTION

La méthode de diffraction X sur poudre est parfaitement adaptée à l'étude d'un échantillon dit polycristallin. Mais, lorsque des effets d'orientation préférentielle apparaissent dans l'échantillon, les mesures d'intensités sont parfois erronées. Un calcul de facteur de structure aboutit alors difficilement à des résultats corrects. Toutefois, le relevé systématique et quantitatif des angles de diffraction devrait permettre de déterminer les paramètres d'une maille cristalline.

Pour la première fois, des informations structurales détaillées de l'une des phases de MBBA ont été proposées [1]. Cette étude a été effectuée sur un monocristal obtenu par fusion de zone, l'élément chauffant étant un faisceau laser IR convergent. En raison de la température de l'expérience (110K), les auteurs de ces travaux ont attribué à la phase C₅ la structure qu'ils ont déterminée. Ils proposent une structure monoclinique de groupe spatial P2₁ et de nombre d'unités de structure Z=6 avec 3 molécules indépendantes. Les paramètres mesurés à 110K sont les suivants : a=14.908Å, b=8.391Å, c=18.411Å, β=96.4° ; les coordonnées atomiques, à l'exception de celles des atomes d'hydrogène, ont été entièrement déterminées.

Nous avons simulé un diagramme de poudre à partir de ces résultats. Ensuite, le résultat de simulation est comparé avec nos diagrammes de diffraction X sur poudre des différentes phases cristallines. Le programme de simulation se nomme PULVERIX [2] et l'affinement des paramètres a été effectué à partir d'un autre programme nommé DICVOL91 [3]. L'accord entre les valeurs mesurées et celles données par l'affinement dépend, en grande partie, du soin que l'on apporte aux différentes opérations de réglage des appareils de mesure. Pour évaluer la validité

de l'affinement, des facteurs dits de reliabilité sont utilisés : celui proposé par de Wolff [4], facteur M, et celui proposé par Smith [5], facteur F. Ils tiennent compte de la précision de mesure de 2θ ainsi que du nombre de pics traités par le programme. Leurs évolutions au fur et à mesure que l'on avance vers la solution du problème sont discutées dans [4] et [5].

II. MODE OPERATOIRE

Nous avons utilisé un champ magnétique afin d'aligner les molécules de MBBA en phase nématique dans le plan perpendiculaire à l'axe du capillaire. Après une durée d'alignement d'environ 5h, l'échantillon est rapidement introduit dans le cryostat. Le nombre de pics de Bragg dans le plan équatorial est généralement plus élevé lorsque les molécules sont préalablement alignées. Les intensités de C_4 sont obtenues à partir de la somme des intensités de plusieurs diagrammes dont chacun correspond à une position fixe de l'échantillon. Pour ce faire, l'échantillon subit une rotation de 0° à 180° par pas de 4.5° et à chaque pas, on effectue une acquisition de diagrammes de la phase C_4 . Plusieurs ouvrages [6-10] fournissent des interprétations sur la dépendance de la forme des diagrammes avec l'angle de rotation de l'échantillon. Nous présentons dans le prochain chapitre l'interprétation d'un cliché de diffraction d'une phase nématique orientée. Notons simplement qu'en tournant l'échantillon, on met une file d'éléments périodiques en position de diffraction et l'étude des diagrammes enregistrés pas à pas permet de déterminer l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à cette file d'éléments diffractants. Par exemple, un pic dont l'intensité est maximale à un angle de rotation nul caractérise un vecteur distance répétitif parallèle à la direction du champ magnétique.

Après avoir trempé l'échantillon à environ 110K, on maintient la phase nématique gelée pendant 10h à 190K. Les différentes phases métastables sont ensuite successivement reproduites. La phase C₃ obtenue à 240K est refroidie à 110K, température à laquelle sont enregistrés les diagrammes utilisés pour une étude structurale. Ce traitement permet de réduire les effets d'agitation thermique sur les figures de diffraction. En fin d'acquisition de données, la phase C₃ est réchauffée jusqu'à 270K et y est maintenue afin de reproduire la phase C₄. Cette dernière est à son tour refroidie à 110K.

III. RESULTATS

III.1 Phase C₄

III.1.1 Structure cristalline

A l'issue de la simulation, nous constatons que la structure attribuée à la phase C₅ restitue le diagramme de la phase C₄. En effet, il apparaît clairement (tab. III.1 et fig.III.1) que les positions calculées des pics correspondent à celles mesurées de la phase C₄. En revanche, certaines intensités sont différentes, celles des pics mesurés étant plus faibles, parfois mêmes éteintes comme (011), (201), (012), (30-1), (31-1), (122), (40-1), (412), (32-4) ; ceci peut s'expliquer par un effet d'orientation au sein de l'échantillon. Pour les deux diagrammes, les positions des pics jusqu'à 50° sont comparées dans le tableau III.1, les écarts constatés sont inférieurs à 0.05°. De 35° à 49°, seules les intensités supérieures à 2.0 sont reportées. Sont aussi montrées dans ce tableau les intensités observées ainsi que celles calculées. Les résultats (I_{calc1}) et (I_{calc2}) correspondent respectivement aux calculs avec et sans atomes d'hydrogène.

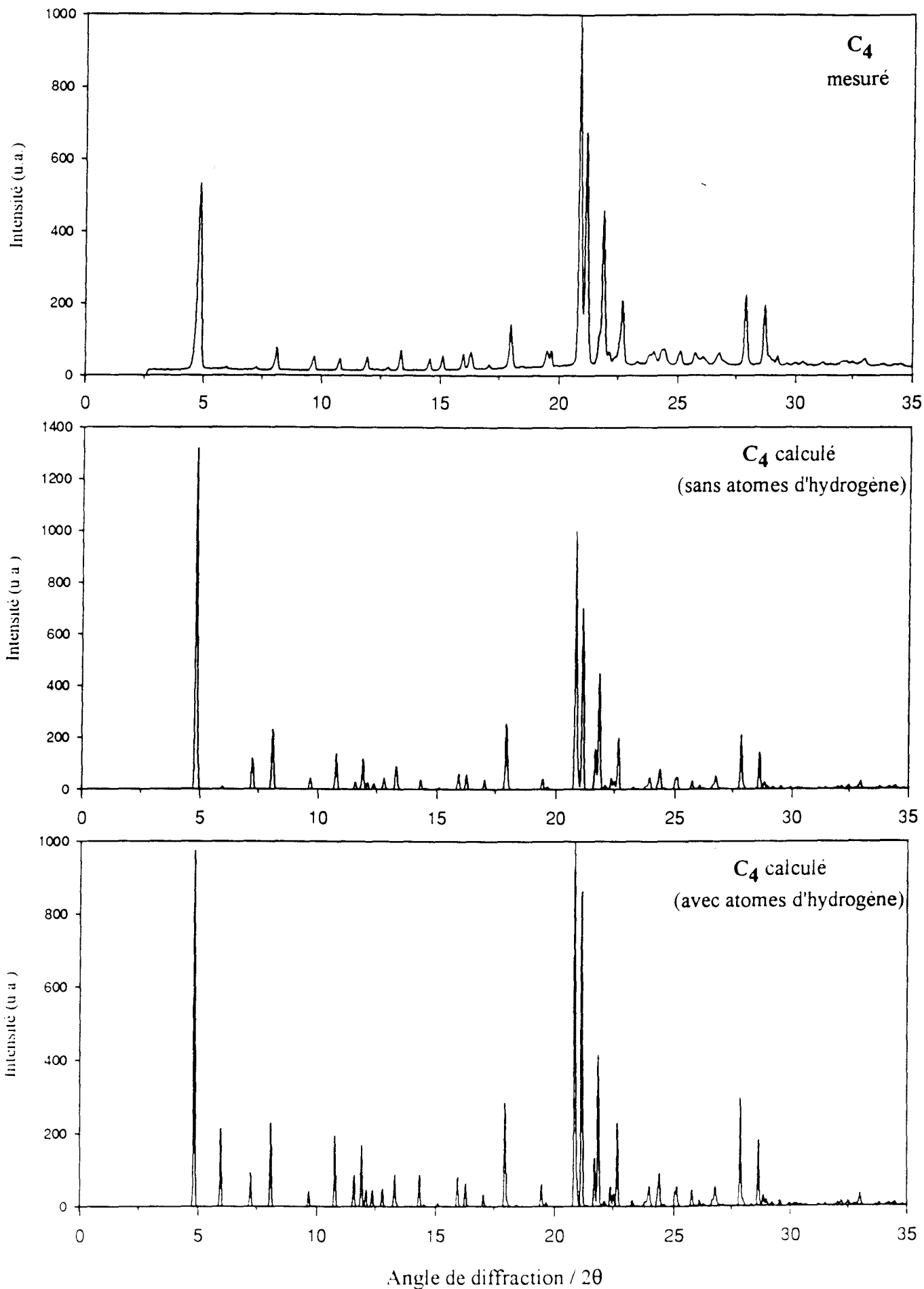


Fig.III.1 - Diagrammes de diffraction X sur poudre de la phase C₄ (mesuré et calculés)

Tableau III.1 - Angles de diffraction X sur poudre et intensités diffractées de la phase C4

<i>hkl</i>	2 θ calc	2 θ obs	I calc1	I calc2	I obs	<i>hkl</i>	2 θ calc	2 θ obs	I calc1	I calc2	I obs
001	4.83	4.82	1434	950.3	524	213	22.52	22.54	31.6	35.1	25.8
100	5.96	5.99	11.5	207.4	7.7	121	22.68	22.69	193.7	221.5	179.2
10-1	7.24	7.24	126.3	89.4	7.4	022	23.31	23.31	8.6	15.5	10.9
101	8.08	8.09	246	220.7	63.5	114	23.49	23.50	2.9	1.9	2.6
002	9.66	9.64	43	40.5	40	12-2	23.80	23.83	10	12	26.2
10-2	10.78	10.76	145	187.5	38.4	312	23.87		10	11.5	
011	11.59		30	83.4		40-1	23.96	23.99	34.4	36.7	36
102	11.91	11.92	120.5	147.9	38.4	204	23.96		0.7	0.5	
200	11.94		1.4	19.2		400	24.01		19.4	40.9	
110	12.11	12.13	27.3	43.6	4.4	21-4	24.13		2.2	1.3	
20-1	12.37	12.35	21.5	42.9	3.4	005	24.30	24.30	5.7	5.1	28.1
11-1	12.79	12.79	45.9	46.9	8.7	31-3	24.31		5.7	9.6	
111	13.29	13.31	93.3	85.7	61.6	122	24.35		15.8	19.5	
201	13.37		11.5	9.9		220	24.36		12.9	19.6	
012	14.31		38.7	83.9		10-5	24.38		4.4	1.7	
003	14.51	14.53	5.7	4.7	31.6	303	24.40	24.39	5.6	74.5	41.2
20-2	14.52		1.4	0.6		22-1	24.58		4.6	5.4	
10-3	15.07		0.7	0.0		40-2	24.89		0.7	0.6	
11-2	15.09	15.09	6.2	8.5	40.2	30-4	25		0.4	0.7	
112	15.93	15.98	50.2	63.1	45.9	40-1	25.04	25.09	35.8	39.2	37.7
210	15.95		14	17.6		221	25.11		38.7	52.2	
202	16.20		1	1.7		105	25.70		3.6	7.3	
21-1	16.28	16.31	54.5	59.7	48.8	22-2	25.75	25.75	22.4	33.7	33.1
103	16.31		1.4	1.1		023	25.75		5.7	8.5	
211	17.06	17.09	38.7	32.2	12.3	20-5	25.91	25.88	2.9	1.6	8.3
20-3	17.76		0.4	0.2		12-3	26.08	26.07	14.3	16.2	20.5
300	17.95		15.8	37.4		41-1	26.23		3.2	3.9	
21-2	17.97	17.98	203	194.4	124.8	214	26.23		0.3	0.8	
013	17.97		37.3	45.3		410	26.28		0.8	2	
30-1	18.06		12.9	14.4		015	26.55		1.6	1.7	
11-3	18.42	18.44	4.3	3.8	4.3	11-5	26.62		0.9	1.9	
301	19.11		0.4	0.4		313	26.65		12.9	15.1	
212	19.36		1.7	1.3		40-3	26.71		7	12	
004	19.39		0	0		222	26.76	26.76	43.7	48.1	32.4
30-2	19.44		14	21.9		123	26.83		20.5	22.2	
113	19.45	19.48	28.6	39.0	45.9	402	26.94	27.03	4.3	4.1	7.5
10-4	19.65	19.65	11.5	10.2	43	41-2	27.09		1.9	2.8	
203	19.85	19.85	11.5	0.6	3	31-4	27.19		0	0.1	
21-3	20.70		1.6	0.6		411	27.23		0.1	0.6	
310	20.85	20.89	1000	1000	1000	22-3	27.76		2.3	2.3	
104	20.94		1.6	1		115	27.84		2	4.9	
31-1	20.95		73	66.6		320	27.88	27.92	199	284.1	196.6
020	21.16	21.17	691	837.3	684.4	32-1	27.96		11.8	9.7	
302	21.36		1.6	2.1		304	28		10	15.1	
20-4	21.65		0.3	0.2		21-5	28.04		1.4	2.8	
021	21.71	21.73	149	128.1	71.7	205	28.36		3.1	4.8	
30-3	21.84		2.6	5.2		321	28.66	28.71	132	177	158.4
311	21.87	21.89	433	391.5	441.9	30-5	28.67		2.7	2.3	
120	22		0	5		41-3	28.78		1.4	1.7	
014	22.12	22.13	8.6	8.2	22.8	024	28.85		10.2	14.4	
31-2	22.16		11.5	9.4		32-2	28.88	28.86	18	19.9	21.2
11-4	22.34		1.4	1.7		412	29		9.5	15.5	
12-1	22.39	22.39	41.6	51.6	17.5	12-4	29.03		2.4	4.1	

Tableau III.1 bis - Angles de diffraction X sur poudre et intensités diffractées de la phase C4

<i>hkl</i>	2 θ calc	2 θ obs	I calc1	I calc2	I obs	<i>hkl</i>	2 θ calc	2 θ obs	I calc1	I calc2	I obs
223	29.17		3	1.1		13-2	33.83	33.83	5.5	5.3	6.2
10-6	29.21	29.24	3	7.4	23.8	10-7	34.13		0.1	0.1	
40-4	29.26		2.6	2.9		50-4	34.14		0.6	0.9	
006	29.26		0.6	0.4		41-5	34.15		2.6	3.6	
403	29.56	29.63	12.8	15.2	5.2	132	34.23		2.6	2.4	
124	29.94	29.99	3	7.4	8	230	34.24	34.27	5.2	4.7	6.6
50-1	29.98		0.7	0.8		007	34.28		1.6	2.5	
314	30.00		0.1	0.4		42-3	34.32		0.3	0.3	
500	30.14		2.4	7		23-1	34.40		7	6.8	
322	30.24		6.6	7.7		31-6	34.47		1.7	1.7	
215	30.33	30.31	2.3	1.4	12	414	34.48		8.9	7.5	8.5
20-6	30.40		3.3	3.9		422	34.50	34.53	0.1	0.1	
22-4	30.45	30.43	1.7	1.2	3.3	512	34.51		1.3	1.1	
106	30.56		0	0.4		216	34.70		0.9	0.7	
32-3	30.59		0.7	1.5		231	34.80		3.3	3.2	
31-5	30.63	30.64	1.6	1.0	2.4	20-7	35.08	35.08	3.9	4.7	6
50-2	30.64		0.7	0.8		503	35.09		1	1.2	
501	31.08		0.1	0		23-2	35.27	35.27	18	15.6	3.7
11-6	31.13		0.9	1.6		033	35.27		6.3	6.6	
41-4	31.18	31.19	3.3	2.6	8.6	324	35.36		4.7	5.9	
016	31.18		0.3	0.1		13-3	35.52		1.7	2.1	
413	31.46	31.54	6.7	6.7	3.7	11-7	35.82		0.6	1.5	
51-1	31.86	31.85	3.7	2.9	4.2	51-4	35.83	35.87	2.6	2.4	3.7
305	32.00		1.9	2.2		32-5	35.91		4	4.5	
510	32.01	32.06	5.9	7.3	12.9	232	36.04		9.5	10	12.6
50-3	32.05		4.6	5.1		133	36.09	36.07	13.8	13.3	
42-1	32.17		2.6	1.3		12-6	36.35		1.9	0.9	
224	32.17		7.5	11.6		600	36.35		0	1.7	
420	32.21	32.25	3.4	5.2	10.9	405	36.36	36.37	0.6	0.2	2.7
21-6	32.26		1	0.6		42-4	36.39		0.6	0.5	
031	32.35		0.4	1.3		026	36.39		2.4	2.9	
40-5	32.39		1	1.3		423	36.63		10.3	10.4	
116	32.41		1.1	1.7		513	36.73	36.71	3.6	5	
025	32.44		2	2.1		23-3	36.81		18	19.3	15.3
51-2	32.48	32.51	11.6	10.9	10	330	36.90	36.89	33.7	37.3	32.8
12-5	32.50		0.8	1		33-1	36.96		5.9	8.2	
323	32.52		3.4	2.9		126	37.47		6.4	6.5	
130	32.55		1.6	2.2		331	37.52	37.50	40.7	48.1	20.8
30-6	32.72		1.1	2.4		52-2	37.53		5.9	6	
404	32.74		0.4	0.8		034	37.67		0.9	0.9	
502	32.76		2.3	2.4		33-2	37.69	37.66	12	10.4	17.6
13-1	32.82		2.1	2.4		60-3	37.72		5.2	5.5	
42-2	32.89		1.1	1		316	37.88		4	5.6	
511	32.91	32.86	5.6	4.5	7.6	521	37.91		2.1	3.6	
206	32.96		3.4	2.1		233	37.91	37.91	8.3	11.1	8.3
32-4	32.97		7.6	8.8		504	37.95		1	0.4	
421	33.00		3.9	3.5		610	37.95		1.4	0.3	
131	33.03	33.04	20.6	28.7	18.4	415	37.95		6.4	7.3	
032	33.47		0.6	0.7		611	38.82	38.82	13.9	13.2	7.9
125	33.52	32.52	0.1	0.1	6.2	23-4	38.94		2.7	2	
22-5	33.69	32.62	4.3	4.8	2.4	42-5	39.02		7.5	4.9	
315	33.78		0.7	0.4		32-6	39.30		1.3	2.8	
51-3	33.83		4.2	4.5		424	39.31	39.31	5.2	5.7	4.2

Tableau III.1 ter - Angles de diffraction X sur poudre et intensités diffractées de la phase C4

<i>h k l</i>	2 θ calc	2 θ obs	I calc1	I calc2	I obs	<i>h k l</i>	2 θ calc	2 θ obs	I calc1	I calc2	I obs
514	39.49	39.45	6.4	9.6	8.5	53-2	44.87	44.87	5.3	6.4	12.3
226	39.50		3.3	2.4		22-8	45.60		10.5	10.8	
20-8	39.90	39.85	8.6	12.6	20	11-9	45.62	45.63	9.2	12.1	22.1
234	40.34		4.3	3.7		52-6	45.65		1	0.6	
612	40.30	40.31	6.3	5.8	7.9	109	45.68		8.2	8.5	
52-4	40.52	40.55	8.5	8.9	5.3	24-2	45.70		3.4	2.8	
603	40.90	40.93	4.6	5	6.2	14-3	45.90		2.9	3.1	
43-2	40.94		1.9	2.4		21-9	46.22	46.29	3	3.2	5.2
431	41.03		4.7	5		143	46.36		3.9	3.8	
523	41.33	41.31	5	6	4.9	327	46.39		4	4.9	
416	41.79		4.4	4.8		434	46.41		4.3	4.4	
118	42.01	42.04	3.6	4.4	3.4	71-4	46.46	46.46	7	6.7	7.5
317	42.24		2.6	2.3		623	46.49		8.3	10.6	
62-1	42.25	42.23	4.6	4.1	1.9	340	47.02	47.07	10.3	12.8	6.3
613	42.35	42.37	5.4	4.6	2.7	34-1	47.07		3.6	3.1	
425	42.44		3.7	4.2		341	47.53		8	8.5	
208	42.62		1.6	2.1		31-9	47.65	47.64	8.6	9.9	8.5
62-2	42.65	42.59	3.7	5.3	1.3	34-2	47.67		3	3.8	
31-8	43.07	42.96	5.3	5.7	5.3	720	48.11		3.1	4.6	
61-5	43.18	43.18	10.2	11	7.6	713	48.25	48.26	3.8	4.3	6.3
621	43.24		13.5	16.7		144	48.37		4.9	4.7	
041	43.38		7.2	5.8		342	48.57		8.6	8.1	
33-5	43.48		3.9	5.3		51-8	48.69	48.64	2.3	1.7	3.6
218	44.03		0.6	0.6		63-1	49.01		2.1	2.1	
40-8	44.12	44.03	9.9	11.9	10.8	630	49.18	49.24	2.4	1.9	1
10-9	44.25	44.21	5.3	5.4	9.6	42-8	49.43	49.41	3.1	2.9	0.7
60-6	44.53		0.3	0.1		029	49.80		6.2	7.6	
009	44.53	44.51	11.6	14.7	18.7	631	49.89		18.5	18.8	
14-2	44.54		9	8.3		440	49.92		3	2.3	

Tableau III.2 - Paramètres cristallins de C4 en fonction du nombre de pics utilisé dans le calcul

N pics	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	M	F
20	14.897 (0.014)	8.376 (0.008)	18.409 (0.013)	96.56 (0.09)	18.2	48.7
30	14.891 (0.009)	8.386 (0.003)	18.411 (0.007)	96.51 (0.04)	14.8	51.1
50	14.872 (0.007)	8.388 (0.002)	18.415 (0.007)	96.50 (0.03)	8.2	36.2

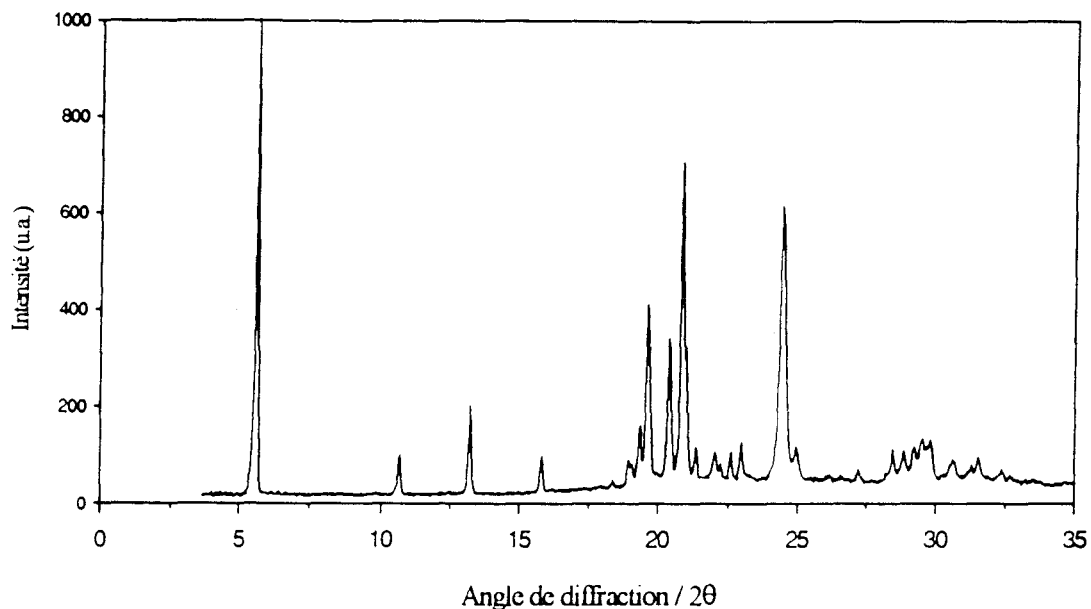
Pour prendre en compte les atomes d'hydrogène, nous avons calculé leurs coordonnées en supposant qu'ils sont dans des positions standards. Dans les deux cas, nous constatons que presque tous les pics ayant des intensités calculées significatives sont observés. Une optimisation des paramètres de la maille a été accomplie grâce au programme DICVOL91. Le tableau III.2 montre les paramètres de la maille en utilisant 20, 30 et 50 pics. Les facteurs de reliabilité de de Wolff et de Smith sont $[M(20)=18.2, F(20)=48.7]$, $[M(30)=14.8, F(30)=51.1]$, $[M(50)=8.2, F(50)=36.2]$.

A titre de comparaison, la figure III.2 et le tableau III.3 montrent les angles de diffraction et les intensités des pics de la phase C_5 . Nous n'avons pas les détails du déroulement de l'expérience ayant permis d'obtenir un monocristal [1] mais il est certain que le traitement thermique effectué par les instigateurs de ces travaux a conduit à la phase C_4 et non à la phase C_5 .

III.1.2 Diagrammes multi- ω

Nous avons représenté sur la figure III.3 les enregistrements effectués à différentes positions du capillaire en rotation autour de son axe vertical. L'angle entre la direction du champ magnétique et l'axe moyen des molécules sera noté ω , grandeur géométrique dont dépendent les intensités des pics de diffraction. La figure III.4 montre l'évolution des pics (001), (002), (003), (100), (020), (10-1) et (20-2) en fonction de ω . Nous constatons que les maximums de (001), (002), (003) se situent aux alentours de 0° et 180° tandis que ceux de (100) et (020) sont aux alentours de 90° . On remarque sur le diagramme de diffraction X de C_4 (fig.III.1) que les pics (003) et (20-2) se superposent.

Fig.III.2 - Diagramme de diffraction X sur poudre de la phase C₅



2θ obs	5.73	10.65	13.21	15.80	18.36	18.94	19.07	19.34	19.62	20.39	20.84	20.99
I obs	1000	81	183	73	17	46	33	114	333	266	641	236
2θ obs	21.36	22.02	22.24	22.59	22.95	23.12	23.30	23.75	24.44	24.93	27.21	28.46
I obs	54	52	28	56	76	11	8	7	541	52	22	52.2
2θ obs	28.86	29.22	29.49	29.79	30.59	31.25	31.51	32.35	34.66	34.90	35.80	36.16
I obs	46.2	61.3	77.9	74.5	31.8	19.2	42	14.7	4.7	4.2	9.5	13.8

Tableau III.3 - Angles de diffraction X sur poudre et intensités diffractées de la phase C₅

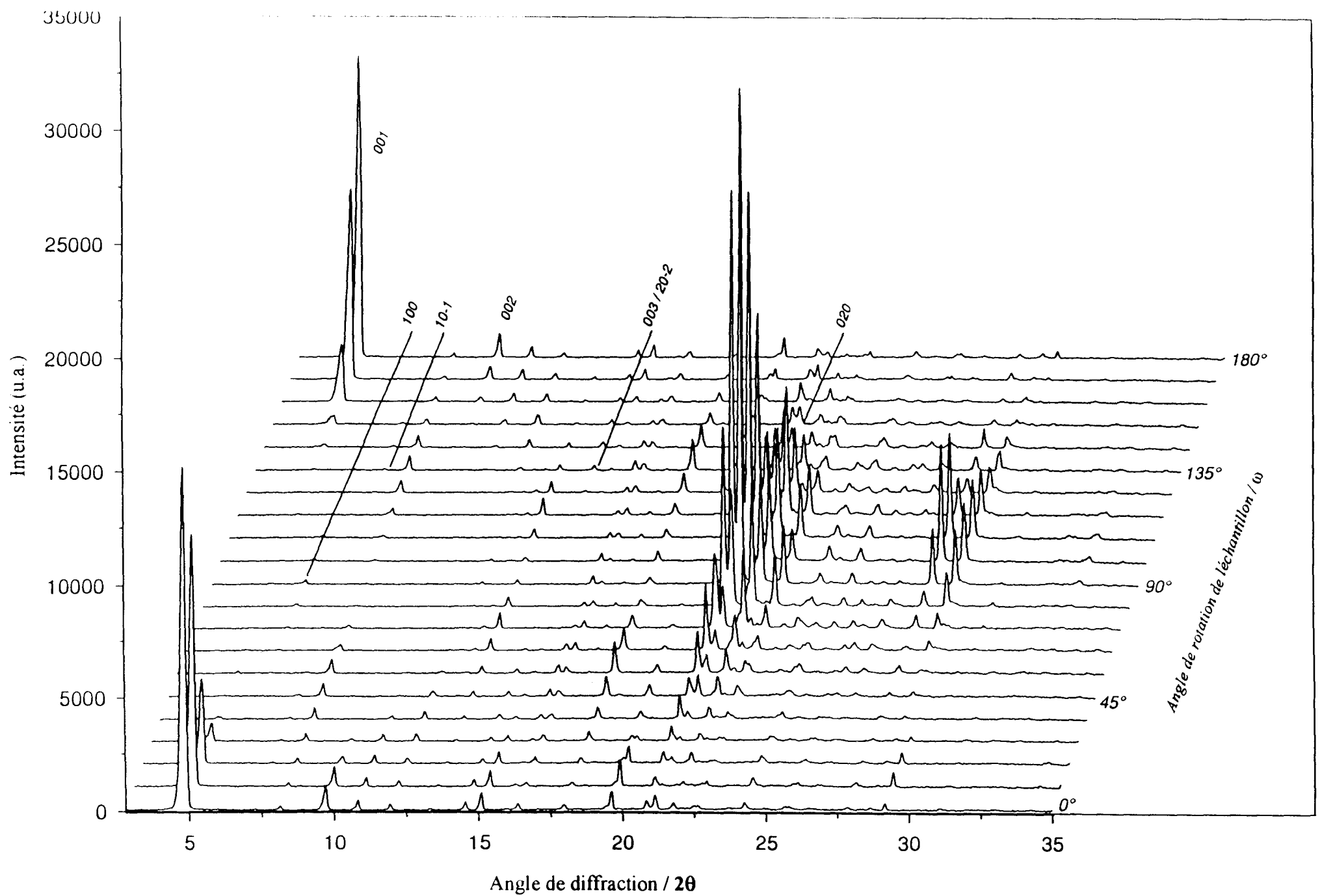


Fig.III.3 - Diagrammes de diffraction de C4 à différents angles de rotation de l'échantillon

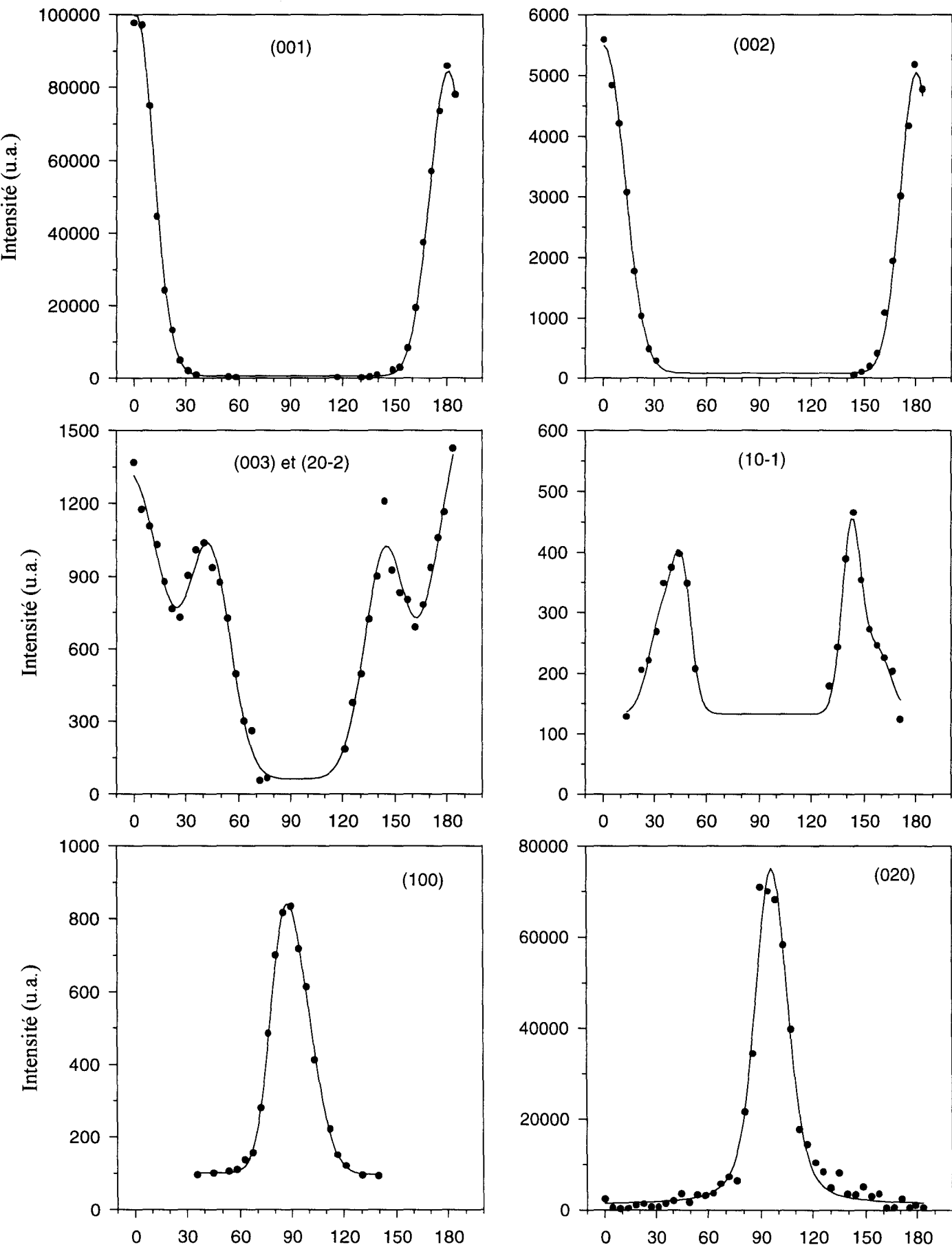


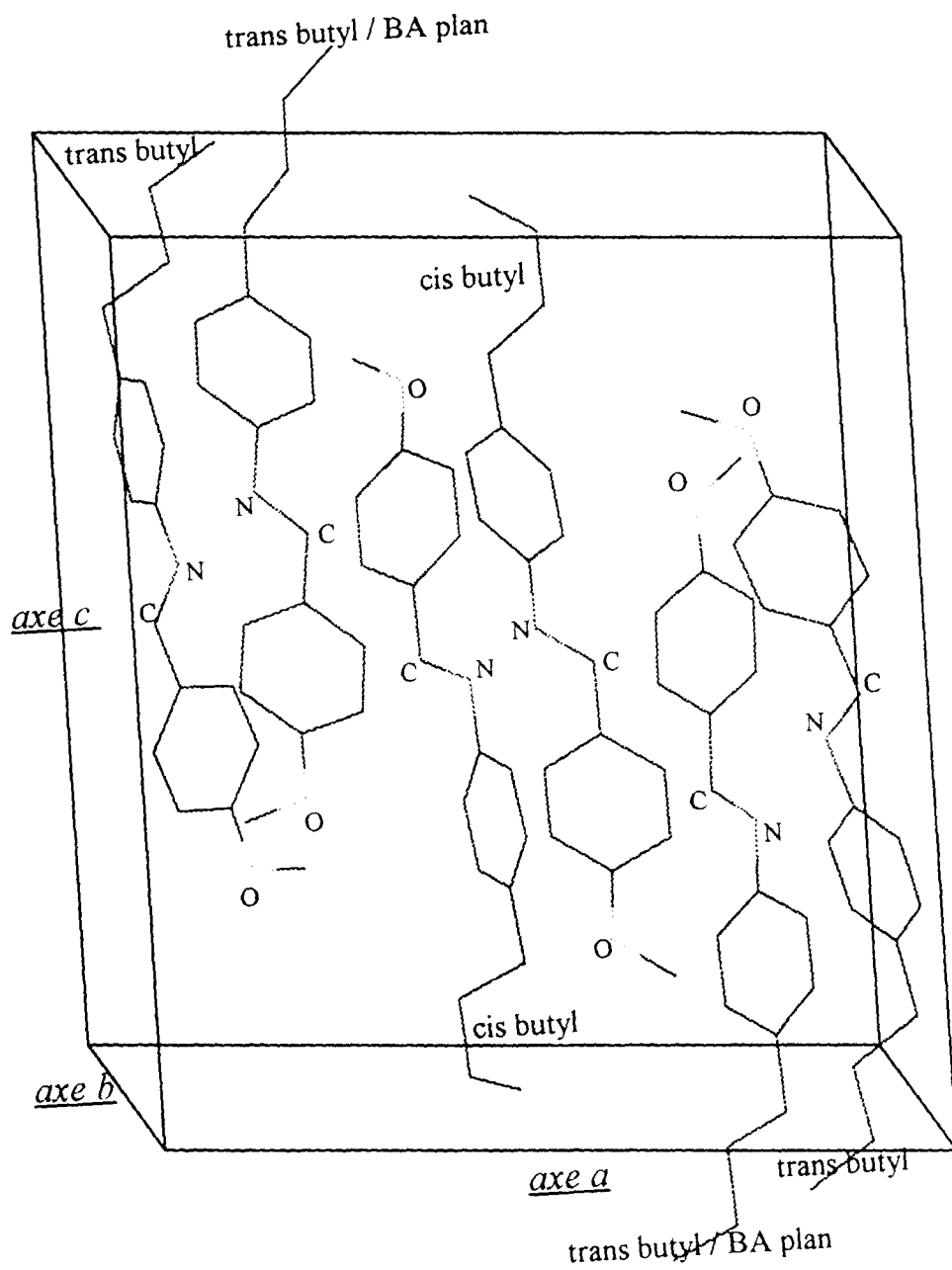
Fig.III.4 - Evolution des intensités de quelques pics de C4 en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon

La figure III.1 montre clairement qu'il est possible de déconvoluer les pics en fonction de ω . L'évolution de (10-1) a été représentée pour s'assurer que le pic déconvolué de (003) correspond à (20-2).

On sait que l'orientation de l'axe d'isotropie dans la phase nématique est prise comme origine des angles de rotation de l'échantillon ($\omega = 0^\circ$). Or, dans la phase C_4 , les molécules ont une orientation commune presque parallèle à l'axe c d'indice (001) - figure III.5. On peut alors supposer que l'orientation moyenne des molécules dans C_4 est peu différente de l'orientation du directeur dans la phase nématique orientée. Notons que dans la phase C_4 , les molécules sont disposées dans des couches parallèles et on en déduit que l'environnement moléculaire est de type lamellaire. L'interpénétration d'une molécule avec les couches voisines se limite à l'une de ses chaînes aliphatiques.

III.1.3 Structure moléculaire

Nous représentons sur les figures III.6, III.6 bis et III.6 ter l'arrangement des atomes dans les trois molécules indépendantes. Les molécules sont représentées suivant leurs axes d'inertie. Plusieurs orientations de chaque molécule autour de son axe d'inertie sont reportées sur une même figure. On les distinguera par la conformation du groupement butyl et par les angles de torsion du fragment central benzylidèneaniline (BA) - *i.e* les deux angles autour des liaisons exocycliques N- ϕ et CH- ϕ . La molécule de la figure III.6 a une conformation cis-butyl tandis que les deux autres ont une conformation trans-butyl. Pour l'une des deux molécules trans-butyl, les deux cycles benzéniques sont presque coplanaires (figure III.6 bis). Les résultats des travaux de Boese *et al.* [1] fournissent les angles de liaison ainsi que les distances effectives interatomiques.



$a = 14.908 \text{ \AA}$
 $b = 8.391 \text{ \AA}$
 $c = 18.411 \text{ \AA}$

Groupe spatial $P2_1$,
 3 molécules indépendantes ; $Z = 6$

Fig.III.5 - Structure cristalline de la phase C4

Axe d'inertie

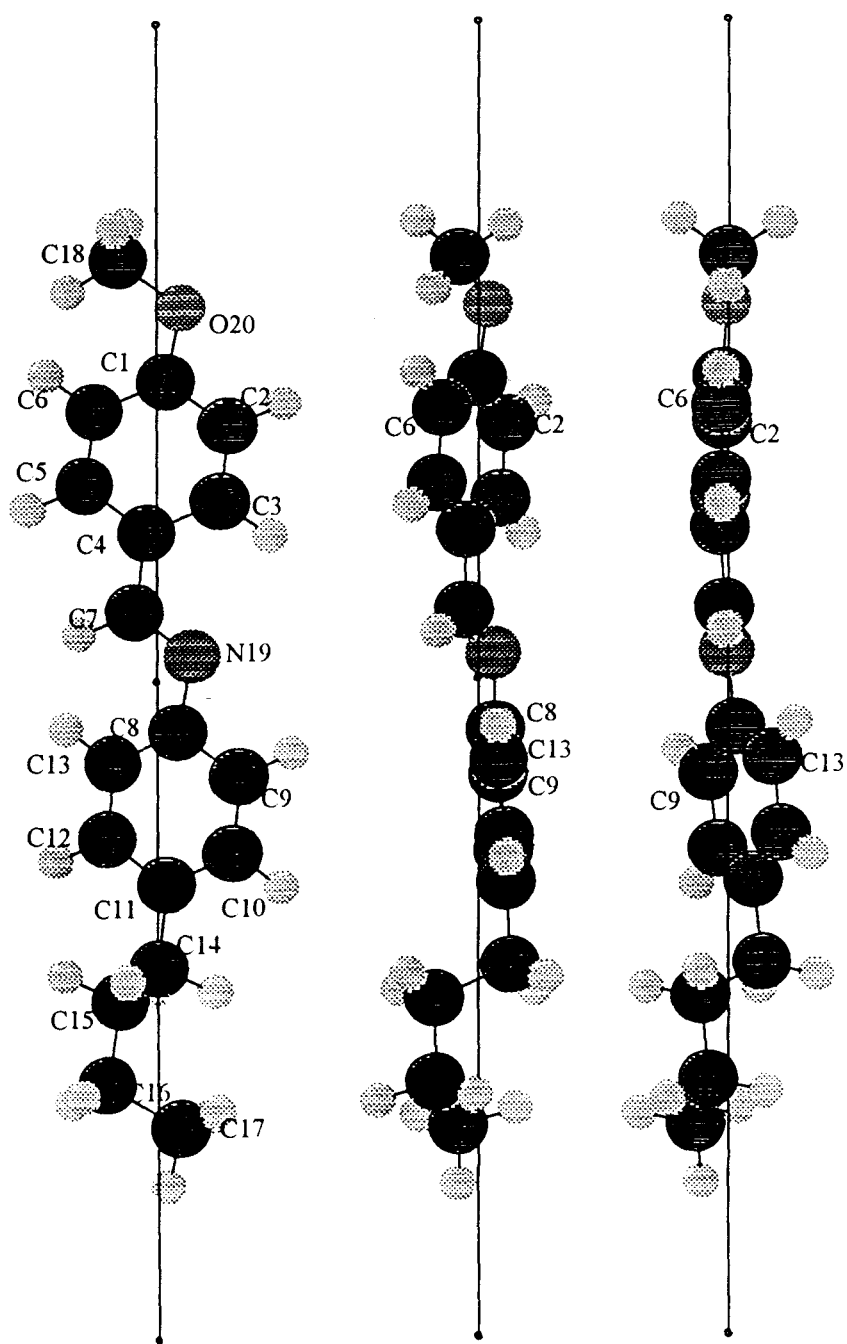


Fig.III.6 - Structure moléculaire de la phase C₄
(molécule en conformation *cis* butyl)

Axe d'inertie

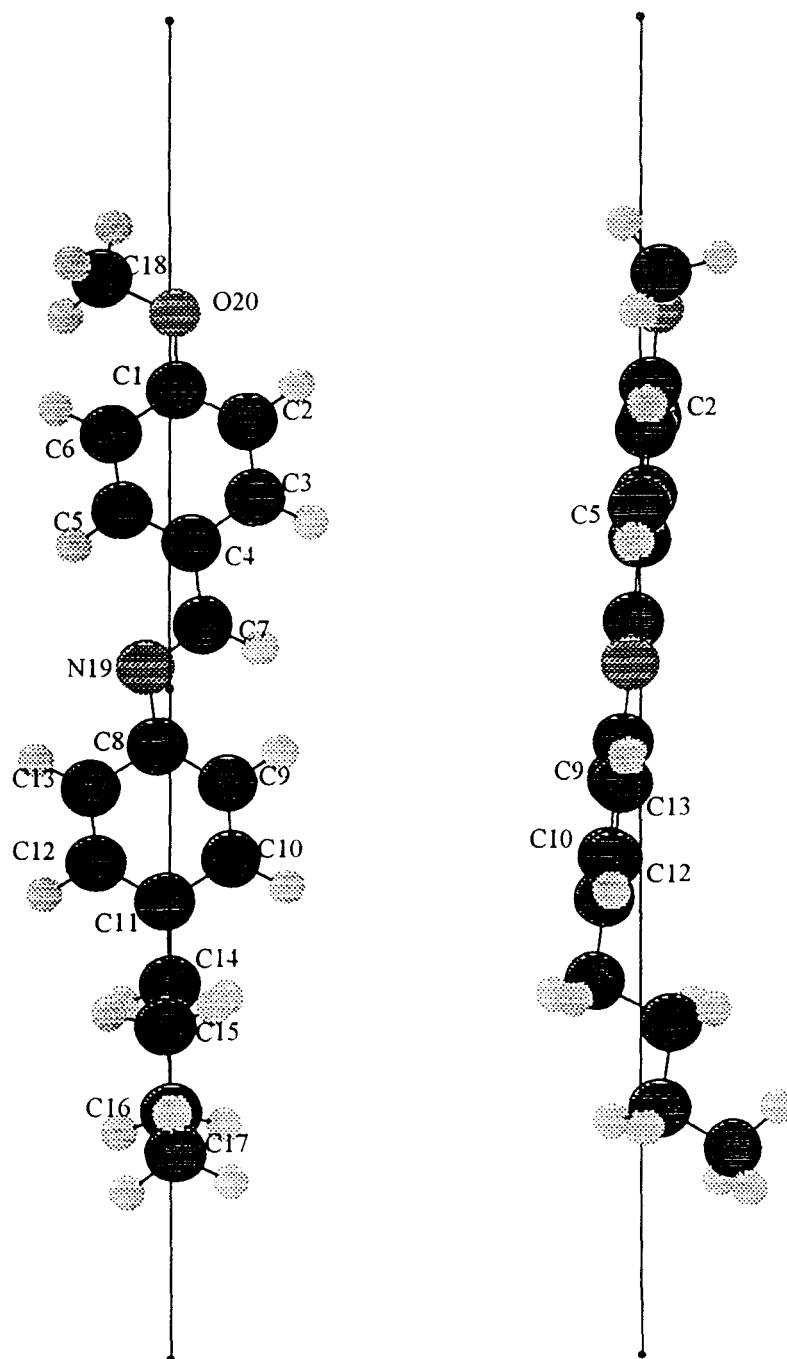


Fig.III.6 bis - Structure moléculaire de la phase C₄
(molécule *trans* butyl/ fragment BA plan)

Axe d'inertie

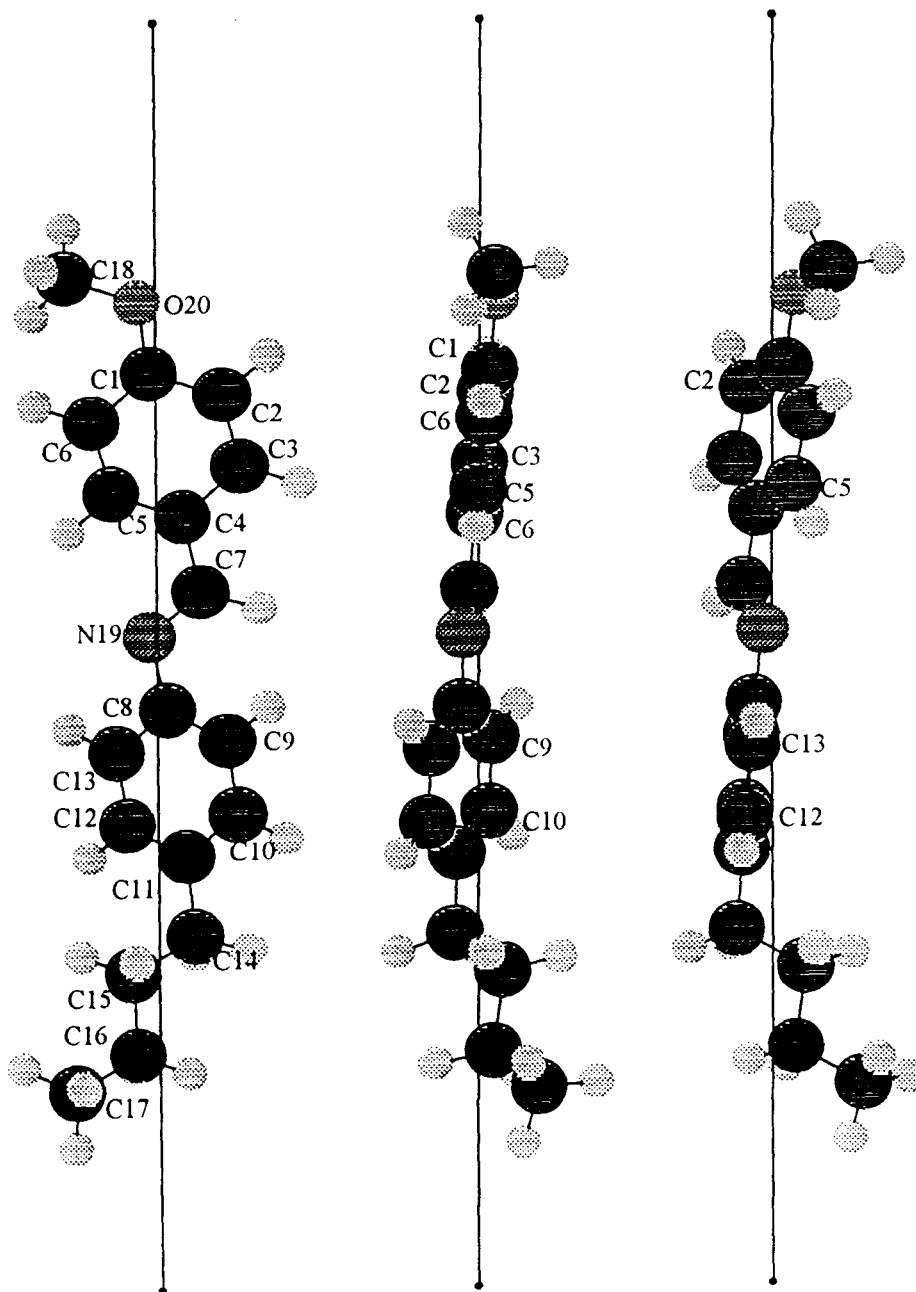


Fig.III.6 ter - Structure moléculaire de la phase C₄
(molécule en conformation *trans* butyl)

**Tableau III.4 - Valeurs des projections sur l'axe d'inertie des distances
entre les atomes de carbone dans les cycles benzéniques**
(La numérotation des atomes correspond à celle mentionnée sur les figures 6)

n°atome de carbone concerné	Molécule cis butyl	Molécule trans butyl ϕ coplanaires	Molécule trans butyl
C1-C3	2.203	2.159	2.264
C1-C5	1.904	1.975	1.761
C4-C2	1.919	2.005	1.790
C4-C6	2.220	2.170	2.292
C8-C10	2.225	2.099	2.171
C8-C12	1.938	2.094	1.988
C11-C9	1.966	2.103	1.976
C11-C13	2.231	2.120	2.185
moyenne	2.072	2.087	2.051
C1-C8	6.409	6.400	6.389
C4-C11	6.447	6.463	6.453
C2-C9	6.400	6.366	6.267
C2-C13	6.135	6.348	6.058
C6-C13	6.436	6.513	6.561
C6-C9	6.701	6.531	6.770
C3-C10	6.431	6.340	6.296
C3-C12	6.144	6.335	6.113
C5-C10	6.730	6.524	6.799
C5-C12	6.442	6.519	6.616
moyenne	6.427	6.433	6.432
C1-C9	7.238	7.128	7.184
C1-C13	6.973	7.110	6.976
C11-C3	7.002	7.071	6.896
C11-C5	7.300	7.255	7.399
moyenne	7.128	7.141	7.113
C1-C10	8.365	8.500	8.561
C1-C12	8.347	8.494	8.377
C11-C2	8.366	8.468	8.243
C11-C6	8.668	8.633	8.746
moyenne	8.504	8.523	8.481
C8-C2	5.570	5.638	5.472
C8-C6	5.872	5.803	5.974
C4-C10	5.877	5.732	5.853
C4-C12	5.590	5.727	5.670
moyenne	5.727	5.725	5.742
C2-C10	7.796	7.737	7.643
C2-C12	7.508	7.732	7.460
C6-C10	8.098	7.903	8.146
C6-C12	7.810	7.897	7.963
moyenne	7.803	7.897	7.803
C8-C3	4.206	4.240	4.124
C8-C5	4.504	4.424	4.628
C4-C9	4.481	4.360	4.477
C4-C13	4.216	4.342	4.268
moyenne	4.351	4.341	4.374
C3-C9	5.035	4.968	4.919
C3-C13	4.770	4.950	4.711
C5-C9	5.334	5.152	5.423
C5-C13	5.069	5.134	5.214
moyenne	5.052	5.051	5.066

Les longueurs moléculaires sont respectivement égales à 17.58 Å, 17.22 Å et 17.46 Å pour les molécules cis-butyl, trans-butyl / BA plan, et trans-butyl ; ces valeurs correspondent aux projections sur les axes d'inertie des distances entre atomes d'hydrogène se trouvant aux extrémités des molécules. Nous reportons dans le tableau III.4 les valeurs des projections sur les axes moléculaires des distances interatomiques des atomes de carbone dans les cycles benzéniques. Ces données nous seront utiles dans l'interprétation de nos diagrammes de diffusion des phases nématique et C_0 . En effet, si on considère que les conformations moléculaires sont voisines dans une même phase et d'une phase à l'autre, la connaissance de l'une d'elles donne une information approximative sur les distances interatomiques dans les autres conformations. Dans cette démarche, les distances supposées peu modifiées sont celles concernant les atomes de carbone des cycles benzéniques.

III.1.4 Distances intermoléculaires

La figure III.7 montre la projection des centres de gravité des molécules sur un plan perpendiculaire à l'axe c ; une maille bidimensionnelle entourée des mailles voisines y est représentée. Nous constatons qu'une molécule est entourée de six autres. A ce stade de notre étude, il est difficile de généraliser ce résultat à d'autres phases. La distance intermoléculaire moyenne, calculée à partir des valeurs reportées sur la figure III.7, est égale à 4.9Å.

Le tableau III.5 contient les distances des atomes par rapport à l'axe d'inertie de la molécule à laquelle ils appartiennent. Pour la molécule cis, on constate que l'atome d'hydrogène H(9) lié au carbone C9 est le plus éloigné de l'axe (2.388Å).

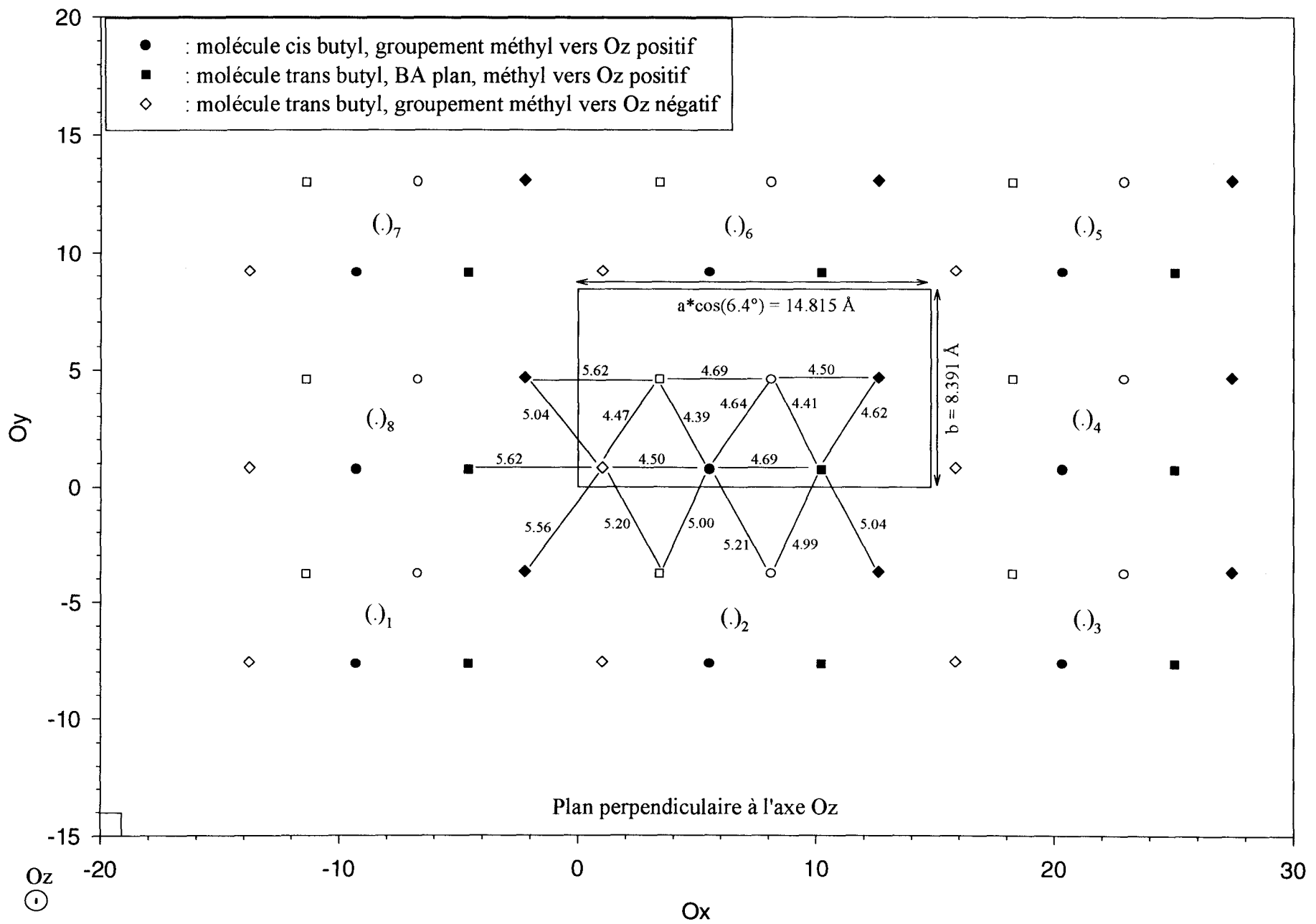


Fig.III.7 - Projection des centres d'inertie des molécules sur un plan perpendiculaire à l'axe Oz

Tableau III.5 - Distances des atomes par rapport à l'axe d'inertie moléculaire
 (La numérotation des atomes correspond à celle mentionnée sur les figures 6)

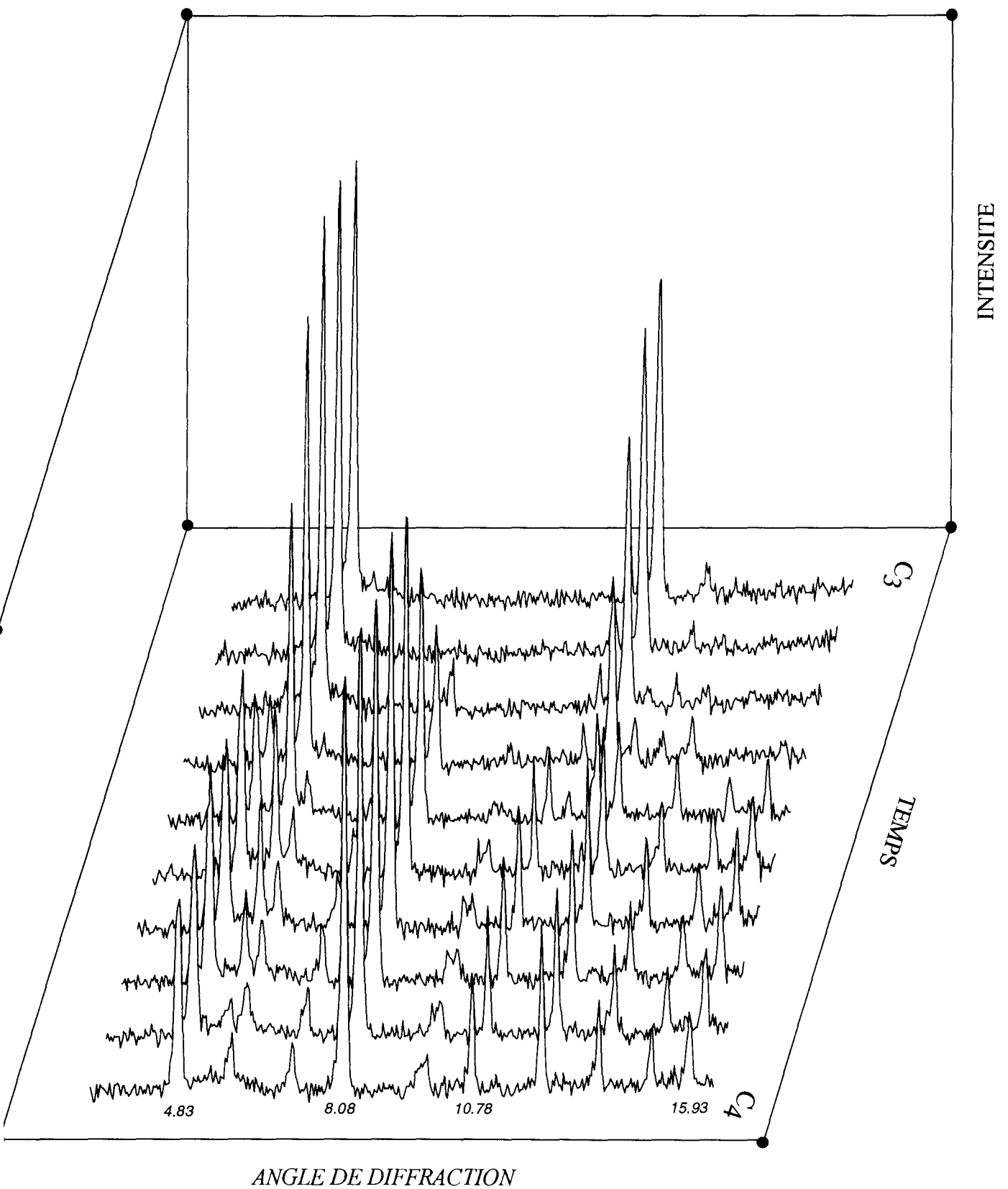
atome	d / axe d'inertie (Å)	d / axe d'inertie (Å)	d / axe d'inertie (Å)
	-Cis-	-Trans, ϕ coplanaires-	-Trans-
C1	0.175	0.263	0.218
C2	1.229	0.991	1.164
C3	1.091	0.827	0.828
C4	0.244	0.406	0.482
C5	1.319	1.570	1.513
C6	1.137	1.463	1.218
C7	0.410	0.591	0.808
C8	0.402	0.415	0.339
C9	1.419	1.513	1.182
C10	1.303	1.506	1.113
C11	0.497	0.655	0.611
C12	1.214	1.091	1.464
C13	1.049	1.005	1.306
C14	0.603	0.804	0.748
C15	0.877	0.528	0.621
C16	1.009	0.354	0.470
C17	0.657	1.677	1.797
C18	0.690	1.138	1.661
O19	0.421	0.354	0.420
N20	0.601	0.485	0.304
H(18)	1.606	2.041	1.898
H(18)	1.080	1.752	2.162
H(18)	1.115	1.003	2.339
H(2)	2.226	1.977	2.201
H(3)	1.963	1.717	1.632
H(5)	2.314	2.554	2.553
H(6)	1.991	2.356	2.021
H(7)	1.407	1.586	1.835
H(9)	2.388	2.450	2.134
H(10)	2.152	2.419	1.970
H(12)	2.184	2.002	2.427
H(13)	1.890	1.895	2.164
H(14)	1.588	1.650	1.535
H(14)	1.207	1.604	1.614
H(15)	1.457	1.385	1.515
H(15)	1.781	1.427	1.427
H(16)	1.989	0.868	0.926
H(16)	1.462	0.956	0.859
H(17)	0.477	1.966	2.520
H(17)	1.714	1.954	2.518
H(17)	1.083	2.492	1.647

En considérant que la molécule est en rotation libre autour de son axe d'inertie, l'espace cylindrique occupé par la molécule doit avoir un diamètre de 4.776 Å. Le même raisonnement pour les autres molécules conduit aux valeurs suivantes : 5.108 Å (hydrogène H(5)) pour la molécule trans/BA plan, et 5.106 Å (H(5)) pour l'autre molécule trans. Si on compare ces valeurs aux distances intermoléculaires calculées précédemment, on remarque par exemple que la distance entre les molécules cis est égale à 4.64 Å, inférieure à 4.77 Å. Ceci s'explique par le fait que les axes moléculaires sont décalés les uns par rapport aux autres suivant l'axe *c* et ne sont pas tout à fait parallèles entre eux, permettant ainsi un meilleur remplissage de l'espace. Dans une phase où une molécule a un mouvement de libre translation suivant son axe long, les molécules voisines doivent se trouver à une distance au moins égale au diamètre du volume cylindrique moléculaire. On peut donc s'attendre à mesurer dans une telle phase une distance d'approche minimale intermoléculaire comprise entre 4.77Å et 5.11Å.

III.2 Phase C₃

III.2.1 Structure cristalline

La figure III.8 montre les diagrammes enregistrés au cours de la transformation de C₃ vers C₄ à 270K. Il semble que les paramètres de la maille de la phase C₃ n'ont pas de relation directe avec ceux de la phase C₄. L'étude structurale détaillée de C₃ nécessite une mesure d'intensités diffractées par une poudre. Or, comme il a été mentionné, l'obtention d'un échantillon polycristallin est difficile, voire impossible, à cause de l'effet d'orientation. Nous sommes ainsi contraints de nous limiter à la seule détermination de la maille cristalline.



g.III.8 - Evolution de quelques diagrammes de diffraction X sur poudres au cours de la transformation de C3 vers C4 à 270K

Fig. III.9 - Diagramme de diffraction X sur poudre de la phase C₃

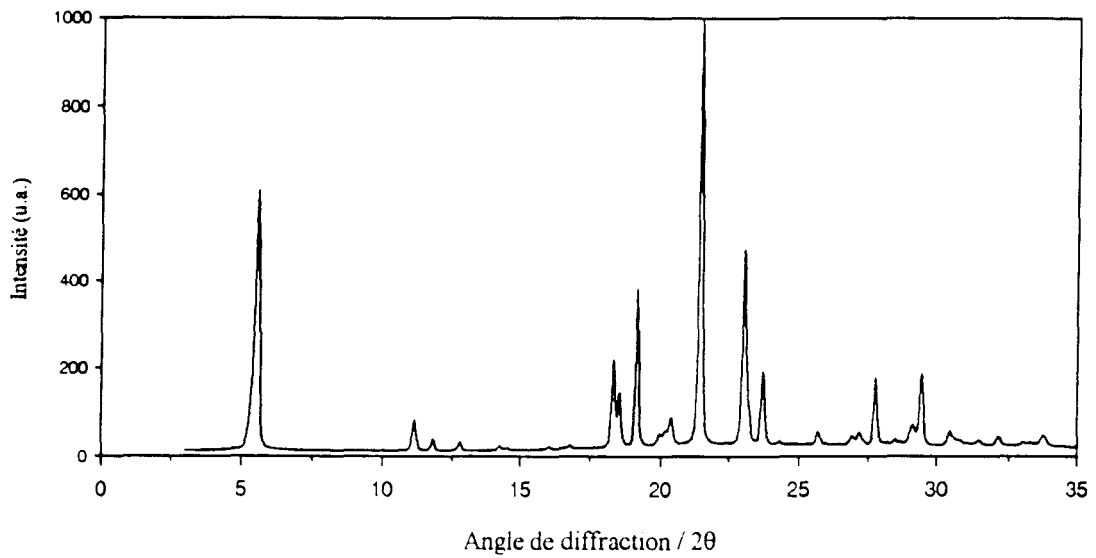


Tableau III.6 - Angles de diffraction X sur poudre et intensités diffractées de la phase C₃

<i>hkl</i>	2θ calc	2θ obs	I obs	<i>hkl</i>	2θ calc	2θ obs	I obs
001	5.59	5.56	780.6	41-1	28.51	28.51	7.5
002	11.20	11.14	90.7	41-2	29.24	29.15	44.5
10-2	11.81	11.79	26.2	22-1	29.44	29.45	165.5
200	12.76	12.75	19.7	221	30.38		
011	14.24	14.23	11.2	411	30.41	30.44	26.5
110	14.56	14.49	5.9	22-2	30.61	30.69	13.3
111	16.04	16.05	7.4	023	31.42	31.42	11.1
003	16.84	16.78	10.9	12-3	31.43		
10-3	16.85			50-2	32.11	32.11	21.8
210	18.31	18.31	200.1	412	32.87	32.95	6.5
202	18.54	18.52	123.7	205	33.30	33.25	9.1
103	19.12			41-4	33.73	33.74	27.3
112	19.14	19.13	366.5	51-1	34.39	34.26	2.9
20-3	19.15			510	34.94	34.99	1.3
211	19.86	19.96	24.6	32-3	35.30	35.37	11.6
21-2	20.21	20.17	32.6	502	36.26	36.21	3.6
30-2	20.34	20.36	75.7	016	36.63		
013	21.39			21-6	36.65	36.66	2.4
11-3	21.39	21.44	1000	420	37.11	37.02	6
30-3	23.09	23.05	56	305	37.37		
113	23.24	23.23	71.8	42-2	37.37	37.41	5.4
20-4	23.74	23.73	164.9			37.73	2.8
31-2	24.26	24.27	7.4	60-1	38.25	38.23	14.9
400	25.68	25.67	28.4	206	38.80		
021	26.94	26.91	17.7	42-3	38.83	38.82	16.01
120	27.12	27.19	24.9	224	38.84		
10-5	27.76	27.78	153.5	60-3	39.50	39.50	39.7
114	27.93			130	40.51	40.54	10.8
121	27.96			61-1	40.59		
303	27.96	27.98	3.1	61-2	40.78	40.85	3.5
				11-7	41.53	41.53	8.2

Dans le diagramme de diffraction montré à la figure III.9, les 23 premiers pics ont été utilisés dans le programme DICVOL91. Nous avons obtenu une maille monoclinique ayant les paramètres suivants : $a=14.119\text{\AA}$ (0.010), $b=6.763\text{\AA}$ (0.006), $c=16.067\text{\AA}$ (0.009), $\beta=100.83^\circ$ (0.06) ; le volume de la maille est de 1506\AA^3 . Les facteurs de reliabilité sont $M(23)=6.5$, $F(23)=12.0$. Le volume de la phase C_4 étant 2282\AA^3 avec $Z=6$, on en déduit que la maille élémentaire de C_3 contient 4 molécules ($Z=4$, $V=1521\text{\AA}^3$). Le tableau III.6 donne les indices et les intensités des pics de Bragg observés.

III.2.2 Diagrammes multi- ω

Les enregistrements effectués à différentes positions du capillaire en rotation autour de son axe vertical sont représentés sur la figure III.10. Nous constatons que les maxima des pics (001), (002), (003) se situent aux alentours de 20° et 160° tandis que ceux de (200) et (400) sont aux alentours de 70° et 110° . Le plan (001) a donc une inclinaison d'environ 20° par rapport au plan perpendiculaire à l'axe moyen des molécules. La distance intercouches suivant l'axe moyen peut être déterminée par $16.067\text{\AA} / \cos(20^\circ) = 17.098\text{\AA}$, comparable à la longueur moléculaire. Si on suppose que les molécules gardent la même orientation commune pendant leur "voyage" depuis la phase C_0 orientée jusqu'à la phase C_4 , on peut dire que l'arrangement moléculaire dans la phase C_3 est aussi de type smectique. Ainsi, l'arrangement des positions de molécules, essentiellement initié par les changements d'orientation des chaînes aliphatiques et les mouvements de torsion du fragment benzylidèneaniline, s'opérerait sans basculement relatif notable des axes moléculaires. Cette interprétation a comme conséquence d'exclure la possibilité pour les molécules de s'arranger en "chevrons" dans l'une quelconque des phases métastables. Des études similaires menées par Pepy *et al.*

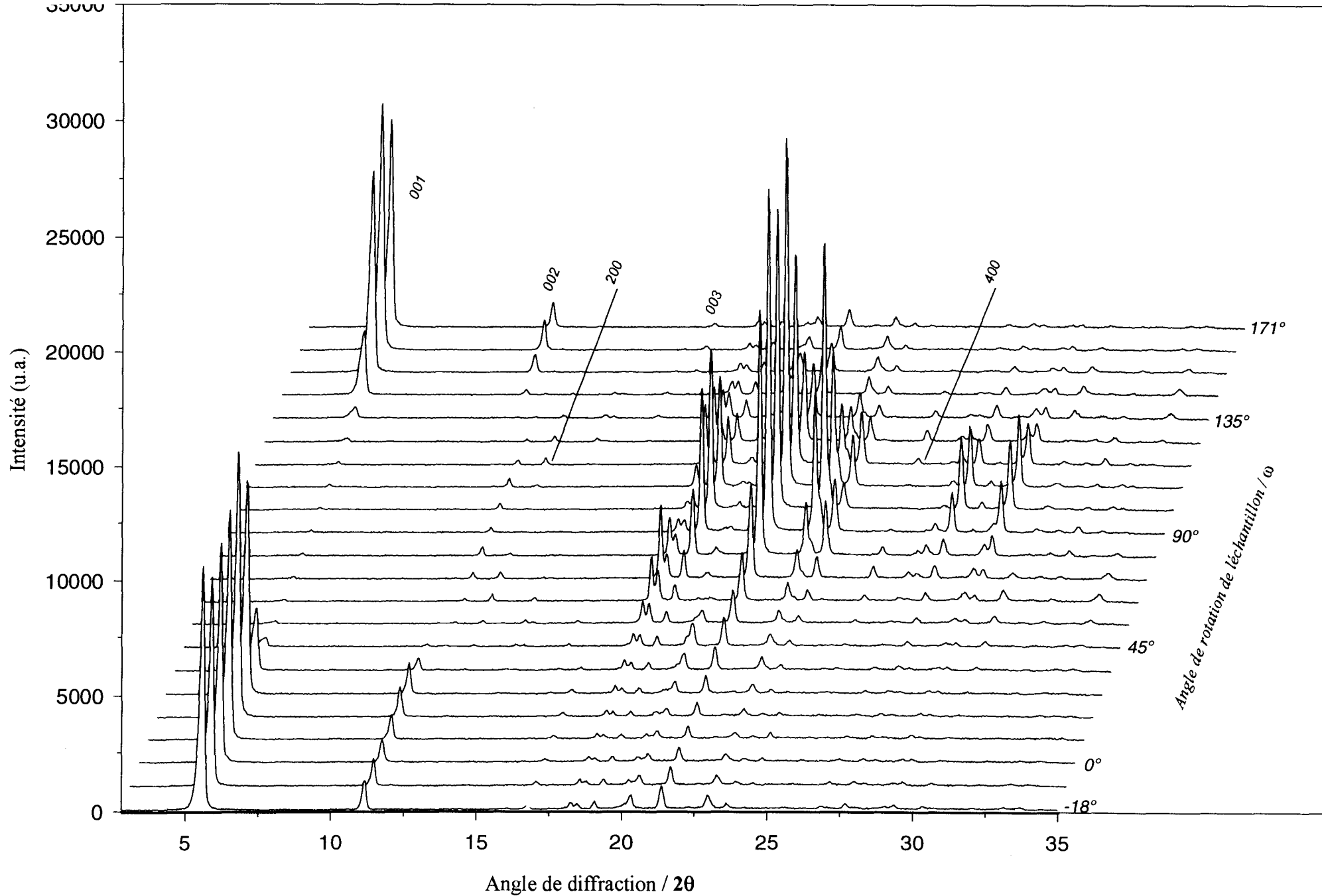


Fig III.10 - Diagrammes de diffraction de C3 à différents angles de rotation de l'échantillon.

en 1989 [9] conduisent à une valeur de l'angle d'inclinaison des strates égale à 17.5° . Ce résultat a été interprété comme précédemment en ce qui concerne le caractère lamellaire de la phase C_3 .

IV. CONCLUSION

La structure cristalline ainsi que la structure moléculaire de la phase C_4 sont entièrement connues : structure monoclinique, groupe spatial $P2_1$. L'étude structurale de la phase C_3 permet de lui attribuer une structure cristalline monoclinique. Les diagrammes que nous avons utilisés lors de notre étude correspondent à ceux des phases dont les molécules ont été préalablement orientées dans la phase nématique. Nous avons constaté que l'orientation moyenne des molécules dans les phases cristallines C_3 et C_4 est identique à celle de la phase nématique orientée. Ont ainsi été développées dans ce chapitre des informations jugées utiles pour l'interprétation de quelques résultats obtenus dans les phases désordonnées de MBBA. Notre démarche consiste à supposer que les conformations moléculaires dans les phases cristallines de MBBA sont voisines de celles de la phase C_4 . Bien que nous ne l'ayons pas fait, l'étude structurale des phases smectiques C_1 et C_2 devra être plus aisée lorsqu'on connaît le mode d'agencement des molécules dans la phase se trouvant en amont (C_0) et celui dans les phases se trouvant en aval (C_3 , C_4).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

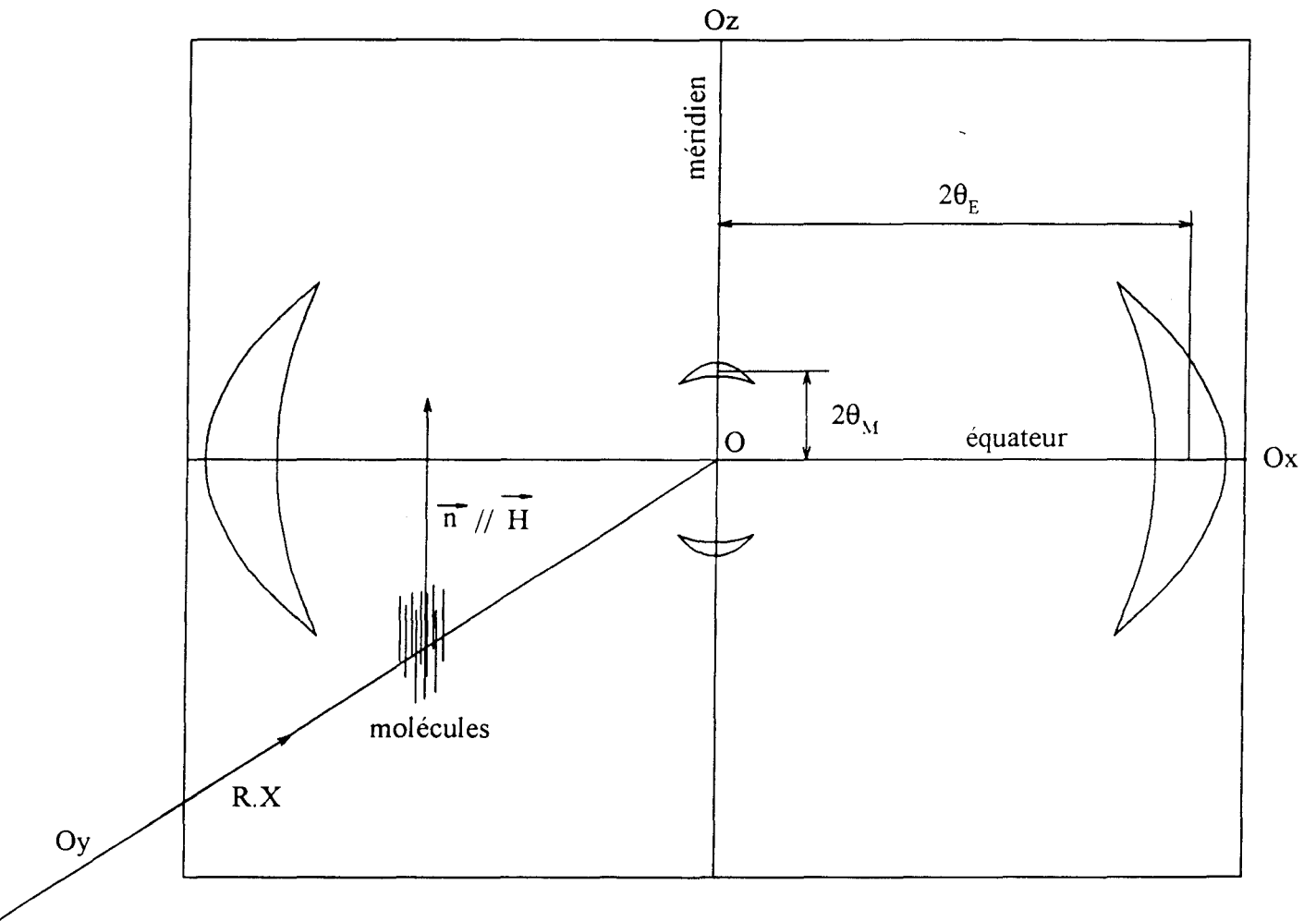
- [1] R. Boese, M.Yu. Antipin, M. Nussbaumer, D. Bläser
Liq. Cryst., 12 (1992) 431-440
- [2] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé
J. Appl. Cryst., 10 (1977) 73-74
- [3] A. Boultif, D. Louër
J. Appl. Cryst., 24 (1991) 987-993
- [4] P.M. de Wolff
J. Appl. Cryst., 5 (1968), 108-113
- [5] G.S. Smith, R.L. Snyder
J. appl. Cryst., 12 (1979), 60-65
- [6] A.M. Levelut, J. Doucet, M. Lambert
J. de Phys., 35 (1974) 773-779
- [7] A.J. Leadbetter, R.M. Richardson, C.N. Colling
J. de Phys., Colloque C1, 36 (1975), 37-43
- [8] A. Elouatib
Thèse d'Université, n° 381, (1989) Lille I
- [9] G. Pepy, R. Fouret, M. More, L.Rosta,
Liq. Cryst., 5 (1989), 571-577
- [10] B.K. Vainshtein
"Diffraction of X-ray by Chain Molecules"
Elsevier, Amsterdam (1966)

Chapitre IV

ETUDE STRUCTURALE
DES PHASES
NEMATIQUE ET C0

I. INTRODUCTION

La diffraction des rayons X permet non seulement de déterminer la structure d'une phase cristalline [1,2] mais aussi la répartition des atomes et des molécules dans un milieu peu ordonné ou totalement désordonné [1]. Dans le cas des liquides monoatomiques, la statistique des atomes voisins est obtenue à partir de l'intensité diffusée dans une section quelconque de l'espace réciproque passant par l'origine. Dans celui des liquides à molécules polyatomiques, on peut déterminer la distribution radiale d'atomes intra et intermoléculaires moyennant quelques hypothèses simplificatrices aussi bien sur la forme de la molécule que sur la symétrie du milieu diffusant. Dans le cas de la phase nématique, supposer que les molécules sont rigides et de forme cylindrique ne suffit pas pour aboutir à des résultats faciles à interpréter. En effet, la distribution des axes de paquets de molécules conduit à une superposition des statistiques intra et intermoléculaires difficile à analyser. On applique alors une force extérieure sur le milieu diffusant afin d'en modifier la symétrie. Ainsi, le cliché de diffraction d'une phase nématique au sein de laquelle les molécules sont orientées par un champ magnétique présente plusieurs anneaux, sous formes d'arcs de cercles concentriques, dont chacun correspond à un type d'interférences bien déterminé. La figure IV.1 montre le schéma d'un cliché type d'une phase nématique orientée [3,4,5], seuls les arcs externes constituant les croissants sont représentés. Les molécules sont alignées statistiquement suivant la direction Oz, le faisceau direct est sur l'axe Oy. Les deux axes Ox et Oz sont des axes de symétrie pour le cliché. Les deux croissants situés sur l'axe Ox, et à $2\theta_E$ du faisceau direct, sont dus aux interactions entre molécules parallèles voisines. L'étude quantitative de la position de ces arcs permet de déterminer la distance moyenne entre les molécules adjacentes tandis que celle de leur extension radiale renseigne sur le



R.X : rayons X monochromatiques

\vec{n} : direction d'orientation moyenne des molécules

\vec{H} : champ magnétique externe

$2\theta_E, 2\theta_M$: angles de diffusion

(Ox,Oy) : plan équatorial

Fig.IV 1 - Cliché de diffusion X d'une phase nématique orientée

paramètre d'ordre caractérisant le système [3,6]. La position des deux croissants situés sur l'axe Oz, et à $2\theta_M$ du faisceau direct, est fonction de la valeur des longueurs moléculaires. Ces interprétations découlent des observations expérimentales. En effet, divers auteurs [7,8] ont trouvé que lorsque la longueur moléculaire augmente, la position angulaire des croissants méridiens diminue alors que celle des croissants équatoriaux n'est sensible qu'aux variations de la largeur des molécules. Des études théoriques permettent de valider ces résultats [6,9]. Par ailleurs, lorsqu'on utilise un compteur diffractométrique, permettant de mesurer plus précisément les intensités diffusées, plusieurs pics apparaissent sur le diagramme. Delord *et al.* [9] ont montré que des effets d'interférences intramoléculaires peuvent en général se situer aussi bien sur l'axe Ox que sur l'axe Oz, les positions des maxima déterminent les distances interatomiques au sein d'une molécule : le long de l'axe Oz apparaît des intensités caractérisant des distances interatomiques en projection sur l'axe d'isotropie et le long de Ox celles caractérisant des distances interatomiques en projection sur le plan équatorial de l'espace direct. En somme, les effets des interférences intramoléculaires le long de l'axe d'isotropie et ceux des interférences interatomiques dans le plan équatorial sont déconvolués grâce à l'utilisation d'un échantillon orienté. Ceci est à la base de la méthode expérimentale que nous avons utilisée. Les termes choisis pour distinguer les croissants ont été empruntés à ceux utilisés en diffraction X sur poudre. On qualifie alors d'intensités équatoriales celles mesurées dans le plan perpendiculaire à l'axe Oz et d'intensités méridiennes celles mesurées sur l'axe Oz du cliché. Puisque les diffractomètres de poudre sont conçus pour mesurer les intensités dans le plan horizontal, nous devons adopter une autre configuration de la préparation pour pouvoir détecter toutes les intensités. L'usage est de placer l'échantillon dans un capillaire cylindrique centré

perpendiculairement au faisceau direct. Nous avons alors choisi d'orienter les molécules dans un plan perpendiculaire à l'axe du capillaire. A l'issue de cette opération d'alignement, on coupe le champ magnétique et il suffit ensuite de tourner la préparation autour de l'axe du capillaire pour mesurer les intensités dites équatoriales et méridiennes. Tout se passe comme si on faisait basculer le plan du cliché de diffraction autour de l'axe Ox et tourner ensuite l'échantillon autour de Oy . Ceci est à l'origine du terme "hybride" que nous avons utilisé pour qualifier cette méthode d'analyse puisqu'elle s'inspire de la méthode du cristal tournant, sans qu'on ait véritablement un monocristal, et de la méthode de poudre, car la méthode de détection s'y apparente. Une difficulté majeure de cette méthode est la suivante. La phase nématique se désorientant facilement à cause des effets d'agitation thermique, il est préférable de la maintenir sous l'effet du champ magnétique pendant la collecte des données. De plus, l'électroaimant doit se trouver en dehors du trajet des rayons X. Ceci est facile à mettre en oeuvre pour la mesure des intensités méridiennes nécessitant un alignement des molécules perpendiculairement au faisceau direct. En revanche, la mesure des intensités équatoriales est compromise puisque les molécules doivent être alignées dans la direction des rayons X. Ce qui, d'une part, est techniquement difficile à réaliser à cause de l'encombrement des appareils de mesure et, d'autre part, modifie la nature des phénomènes observés à cause de l'absorption des rayons X par les matériaux constituant l'électroaimant. Peut-on alors espérer mesurer correctement les intensités équatoriales de la phase nématique ? Des mesures approximatives peuvent être réalisées. En effet, nous avons constaté que les molécules placées par capillarité dans le tube de Lindemann ont tendance à s'aligner parallèlement à l'axe de ce dernier sans l'effet d'un champ magnétique. Il existe donc une orientation préférentielle des molécules dès l'introduction du

produit dans le capillaire, on se ramène pratiquement au cas de la configuration adoptée lors de l'enregistrement d'un cliché. Mais l'alignement dû aux effets de capillarité est insuffisant pour que les effets d'interférences intra et intermoléculaires puissent être totalement déconvolués. La contribution des intensités méridiennes sur les mesures d'intensités équatoriales n'est négligeable que dans la mesure où les divers effets d'interférences apparaissant sur les diagrammes se trouvent à des positions angulaires distinctes, ce qui est fort heureusement le cas dans MBBA. Pour toutes ces raisons, la phase nématique orientée n'a été étudiée que pour deux positions particulières de l'échantillon : celle où les molécules sont perpendiculaires au faisceau de rayons X dans le plan équatorial et celle où elles lui sont parallèles.

Le problème de désorientation pouvant affecter la phase nématique préalablement orientée peut être évité lorsque celle-ci est gelée, à basse température. On peut alors couper le champ magnétique sans que l'échantillon se désoriente de façon notable, le temps de relaxation est supposé largement supérieur à la durée d'acquisition. Nous avons ainsi pu étudier les diagrammes de rayons X sur poudre des phases métastables orientées de MBBA à différents angles de positionnement de l'échantillon par rapport aux rayons X. L'utilisation d'un cryostat conçu par l'équipe cryogénique de notre laboratoire [10] nous permet d'y coupler un moteur piloté par ordinateur, ceci afin d'enregistrer automatiquement les diagrammes à différents angles de rotation et à différentes températures de l'échantillon. C'est ainsi que la phase C_0 a pu être étudiée en fonction de ces paramètres. Un calcul de paramètre d'ordre est alors relativement aisé si les opérations élémentaires d'alignement et de trempe de la préparation sont correctement effectuées.

Ce chapitre est composé de sept paragraphes principaux. Les cinq premiers concernent l'étude structurale de la phase nématique et de la phase C_0 . La comparaison des informations en découlant devra conforter les hypothèses sur les effets d'interférences intermoléculaires. En effet, les distances que reflètent les pics dus aux interférences intermoléculaires dans la phase nématique doivent être modifiés lorsque celle-ci est gelée. Le sixième paragraphe présente l'étude de la phase C_0 en fonction de la température. Il a pour but la détermination de P_2 , paramètre d'ordre dépendant des angles d'orientation des molécules par rapport au directeur [11,12]. Dans l'ordre chronologique des travaux effectués sur les cristaux liquides, la notion de paramètre d'ordre a d'abord été décrite pour la phase nématique et ensuite étendue à d'autres mésophases. Puisque nous n'avons pas suffisamment d'informations pour la déterminer dans la phase nématique, nous n'abordons cette notion que dans l'étude sous champ magnétique et en fonction de la température de la phase C_0 . Le septième paragraphe résume l'essentiel des résultats exposés dans ce chapitre.

II. FORMULATION MATHÉMATIQUE DES INTENSITÉS DIFFUSÉES [6,9]

L'intensité moyenne diffusée par un milieu constitué de n atomes - repérés par des vecteurs \vec{r} - s'écrit :

$$(a) \quad I(\vec{Q}) = \left\langle \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f_j(\vec{Q}) f_k(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle$$

où :

- $|\vec{Q}| = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$: module du vecteur d'onde

- f_j, f_k : facteur de diffusion atomique

- $\langle . \rangle$: moyenne sur l'ensemble des configurations des atomes dans le milieu

On peut écrire (1) sous la forme :

$$(2) \quad I(\vec{Q}) = \sum_{j=k}^n f_j^2(\vec{Q}) + \sum_{j,k \neq j}^n f_j(\vec{Q}) f_k(\vec{Q}) \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{jk}} \rangle$$

Le premier terme représente la somme des intensités diffusées par n atomes isolés. Le second terme représente les effets d'interférence dus à l'arrangement mutuel des atomes. Pour un matériau composé de n atomes identiques, (2) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$(3) \quad I(\vec{Q}) = n \left[f^2(\vec{Q}) + \frac{f^2(\vec{Q})}{n} \sum_{j,k \neq j} \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{jk}} \rangle \right]$$

En posant :

$$(4) \quad Z(\vec{Q}) = 1 + \frac{1}{n} \sum_{j,k \neq j} \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{jk}} \rangle$$

- Fonction d'interférence -

on obtient :

$$(5) \quad Z(\vec{Q}) - 1 = \frac{I(\vec{Q}) - f^2}{n f^2}$$

On peut généraliser les équations (3), (4), et (5) pour le cas de N molécules identiques constituées d'ensembles rigides de s atomes. Il suffit de définir un facteur de forme moléculaire à partir de la somme sur les s atomes d'une molécule :

$$(6) \quad F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^s f_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j}$$

(\vec{r}_j : position de l'atome j dans la molécule)

En l'absence de toutes corrélations entre les molécules, on peut écrire :

$$(3) \quad I(\vec{Q}) = N \left[\langle F^2(\vec{Q}) \rangle + \frac{\langle F(\vec{Q}) \rangle^2}{N} \sum_{l, l' \neq l} \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ll'}} \rangle \right]$$

(où \vec{r}_l , resp. $\vec{r}_{l'}$: position de la molécule ponctualisée l , resp. l')

et :

$$(5) \quad Z_N(\vec{Q}) - 1 = \frac{I_N(\vec{Q}) - \langle F^2(\vec{Q}) \rangle}{\langle F(\vec{Q}) \rangle^2}$$

où $I_N(\vec{Q}) = \frac{I(\vec{Q})}{N}$: intensité normalisée à une molécule

Comme on ne peut pas mesurer le pic central de l'intensité, on pose :

$$(7) \quad I'_N(\vec{Q}) = I_N(\vec{Q}) - I_N(\vec{0})$$

et on écrit :

$$(8) \quad i(\vec{Q}) = Z_N(\vec{Q}) - Z_0(\vec{Q}) - 1 = \frac{I'_N(\vec{Q}) - \langle F^2(\vec{Q}) \rangle}{\langle F(\vec{Q}) \rangle^2}$$

$Z_0(\vec{Q})$ est le maximum central de $Z_r(\vec{Q})$ dont la transformée de Fourier est $Z_m(\vec{Q}) = \frac{1}{V}$, où V est le volume moyen offert à une molécule (densité moyenne).

Le calcul des valeurs moyennes tient compte des probabilités de positions relatives (translation ou rotation) des molécules. Ces probabilités sont liées à la forme des molécules ainsi qu'à la symétrie du milieu diffusant. Trois cas sont particulièrement intéressants. Ce sont :

- le milieu à symétrie sphérique
- le milieu à symétrie cylindrique
- le milieu linéaire

III. FONCTIONS DE DISTRIBUTION

III.1 Milieu à symétrie sphérique

L'application de la transformée de Fourier à $i(Q)$ conduit à :

$$4\pi r^2 [z_N(r) - z_m] = 8\pi r^2 \int_0^\infty Q^2 i(Q) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ = 8\pi r^2 \int_0^\infty Q^2 i(Q) j_0(Qr) dQ$$

(9)

- Si la molécule a une symétrie proche d'une symétrie sphérique et peut prendre toutes les orientations avec la même probabilité, alors :

$$(10a) \quad \langle F(\vec{Q}) \rangle = \sum_j f_j(\vec{Q}) \frac{\sin(Qr_j)}{Qr_j} = \sum_j f_j(\vec{Q}) j_0(Qr_j)$$

$$\langle F^2(\vec{Q}) \rangle = \sum_j \sum_k f_j(\vec{Q}) f_k(\vec{Q}) \frac{\sin(Qr_{kj})}{Qr_{kj}} = \sum_j \sum_k f_j(\vec{Q}) f_k(\vec{Q}) j_0(Qr_{kj})$$

- (10b) -

où $j_0(Qr)$ est la fonction de Bessel sphérique

- Si la molécule est de forme anisotrope, on ne pourra calculer que des distributions radiales d'atomes. Dans ce cas, pour des atomes identiques de facteur de diffusion f , on a :

$$(11) \quad \langle F^2(Q) \rangle = \langle F(Q) \rangle^2 = f^2$$

et on peut appliquer (9) avec :

$$(12) \quad i(Q) = \frac{I_n(Q) - f^2}{f^2}$$

III.2 Milieu à symétrie cylindrique

On définit des coordonnées cylindriques (R, ψ, Z) pour le vecteur \vec{Q} . La symétrie cylindrique implique que les fonctions $F(\vec{Q})$ et $i(\vec{Q})$ ne dépendent que de R et de Z . En outre, les mesures effectuées dans le plan équatorial ne concernant que les intensités $I(R, 0)$, l'application de la transformée de Fourier-Bessel à $i(Q)$ conduit à l'expression suivante :

$$(13) \quad 2\pi r [z_c(r) - z_{cm}(r)] = 4\pi^2 r \int_0^\infty i(R) J_0(Rr) R dR$$

• Si la molécule peut prendre toutes les orientations autour de son axe Oz avec la même probabilité alors :

$$(14) \quad \langle F(R) \rangle = \sum_1^N f_j(R) J_0(Rr_j)$$

où $J_0(Rr_j)$ est la fonction de Bessel cylindrique, équivalente, dans le cas bidimensionnel, à la fonction $j_0(Qr)$ définie précédemment dans le cas tridimensionnel.

• Si la corrélation d'orientation de deux molécules n'est pas négligeable, on utilisera (13) seulement pour des distributions cylindriques d'atomes.

III.3 Distribution linéaire d'atomes

Pour un milieu constitué de files d'atomes - de facteur de diffusion f - dans la direction Oz , on définit pour Q dans la direction Oz (diffusion méridienne) une intensité réduite :

$$(15) \quad i(Q) = \frac{I_n(Q) - f^2}{f^2} ,$$

laquelle, par transformée de Fourier, donne :

$$(16) \quad z_l(r) - z_{lm}(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} i(Q) \cos(Qz) dQ$$

- *Distribution linéaire des atomes en projection sur l'axe Oz* -

III.4 Cas du milieu nématique

Schématiquement, on considère que la phase nématique est formée de molécules parallèles, de centres de gravités décorrélés, et caractérisée par un ordre à courte portée défini dans le plan perpendiculaire à l'axe commun. Les molécules s'arrangent par paquets dont chacun possède un axe de symétrie de révolution. En l'absence de perturbations extérieures, l'orientation des divers axes est quelconque. Le cliché de rayons X est alors analogue à celui des liquides avec une symétrie de révolution autour du faisceau direct (anneau liquide). Cependant, des parois frottées, des champs électriques ou magnétiques ou même des frottements lors du remplissage de tube de Lindemann par capillarité, provoquent une orientation commune des axes moléculaires. On obtient un "monocristal liquide" caractérisé par des diffusions équatoriales et méridiennes. Les axes des différents paquets sont alors répartis autour d'une direction moyenne (axe d'isotropie ou directeur) suivant une loi $f(\beta)$, l'angle d'inclinaison des molécules

étant β . Le nombre $dN(\beta)$ de molécules ayant leur axe compris entre β et $\beta+d\beta$ est $2\pi f(\beta)\sin\beta d\beta$. On norme $dN(\beta)$ en intégrant sur tout le domaine angulaire :

$$N = \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi f(\beta) \sin \beta d\beta$$

- Nombre de molécules par unité de volume -

L'intensité diffusée par deux molécules parallèles s'écrit [9]:

$$(17) \quad I(R, Z) = 2f^2 \left[1 + \frac{\sin^2(\pi Lz)}{(\pi z)^2} J_0(aR) \right]$$

où : - a est la distance entre les deux molécules

- f est le facteur de diffusion de chaque molécule

- L représente la longueur du segment diffusant

- R et Z sont les coordonnées cylindriques réciproques

On voit que l'intensité est concentrée dans un plan perpendiculaire à l'axe des molécules puisque le facteur d'interférence de Laüe a sa demi-largeur proportionnelle à $1/L$. Cette localisation d'intensités dans le plan équatorial est d'autant plus marquée que l'alignement des molécules persiste sur plusieurs longueurs moléculaires. Les extrema de $I(R,0)/f^2$ correspondent alors à ceux de la fonction $J_0(aR)$. Le premier maximum de la fonction de Bessel cylindrique se trouve à $aR=7.0156$, c'est-à-dire aussi à $aR/2\pi=1.117$. Un calcul rapide permet alors d'estimer la distance intermoléculaire à partir de l'angle de diffusion correspondant au maximum de l'intensité équatoriale divisée par le carré du facteur de diffusion. Comme $R=4\pi\sin(\theta)/\lambda$, on obtient :

$$(18) \quad 2a\sin(\theta)=1.117*\lambda$$

Cette formule suppose que les molécules ont une symétrie cylindrique et sont parfaitement parallèles entre elles.

Le processus de diffusion entre molécules parallèles correspond au croissant principal dont le maximum se trouve sur la section équatoriale. S'il y a peu de molécules perpendiculaires au directeur et s'il n'y a pas de corrélation entre les projections des centres de gravité de molécules, la diffusion méridienne contient essentiellement des informations sur la structure intramoléculaire. En réalité, l'intensité en chaque point sera la résultante des intensités dues aux interférences intramoléculaires et intermoléculaires. Mais on peut faire l'hypothèse que ces deux processus sont indépendants.

La diffusion par un milieu nématique orienté dépendra donc de la structure de la molécule, en particulier des projections de distances interatomiques sur l'axe moyen de symétrie, de l'ordre à courte distance perpendiculaire à l'axe d'isotropie et de la loi de répartition angulaire $f(\beta)$. Les fonctions de distribution linéaire et cylindrique explicitées dans les précédents paragraphes permettent d'atteindre la structure interne et l'ordre moléculaire.

IV. METHODE D'EXPLOITATION DE MESURES

IV.1 Correction de polarisation

Le faisceau incident est partiellement polarisé par un monochromateur et l'intensité diffusée doit donc être divisée par un facteur de polarisation :

$$(19) \quad P(\vec{Q}) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha) \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha)}$$

où 2α est l'angle de diffraction pour la réflexion sur les plans $10\bar{1}1$ du quartz du monochromateur.

IV.2 Mise à l'échelle de l'intensité diffusée

Les intensités expérimentales corrigées de $P(\vec{Q})$ sont exprimées en unité arbitraire. On peut les normaliser en utilisant la loi de conservation totale des intensités, explicitée par l'égalité de Parseval :

$$(20) \quad \int_0^{\infty} I(Q) 2\pi Q dQ = \int_0^{\infty} \sum f_j^2(Q) 2\pi Q dQ$$

En pratique, on prend comme borne supérieure de l'intégrale la plus grande valeur de \vec{Q} pour laquelle $I(\vec{Q})$ est techniquement mesurable. Cette valeur maximale dépend de l'extension angulaire dans laquelle s'effectue les mesures d'intensités. Sur le montage expérimental que nous avons utilisé, Q_{max} est aux environs de 4\AA^{-1} . Comme nous le verrons dans le prochain paragraphe, cette limitation de l'espace réciproque peut générer des erreurs d'interprétation des résultats issus des calculs de transformée de Fourier.

IV.3 Les effets de troncature sur la transformée de Fourier

D'après les remarques précédentes, un diagramme théorique doit être multiplié par une fonction de coupure $W(Q)$, laquelle peut être définie de la façon suivante : $W(Q) = 1$ pour $0 < Q < Q_{max}$ et nulle ailleurs. La transformée de Fourier de $i(Q)$ devra donc être convoluée avec celle de $W(Q)$ qui est une fonction $J_0(Q_{max} r)$.

Pour $I(Q)$ constituée d'un seul pic, on observe (figure IV.2), en plus d'un pic principal, des maxima secondaires et, le rapport des intensités du maximum principal sur les intensités des maxima secondaires sera d'autant plus faible

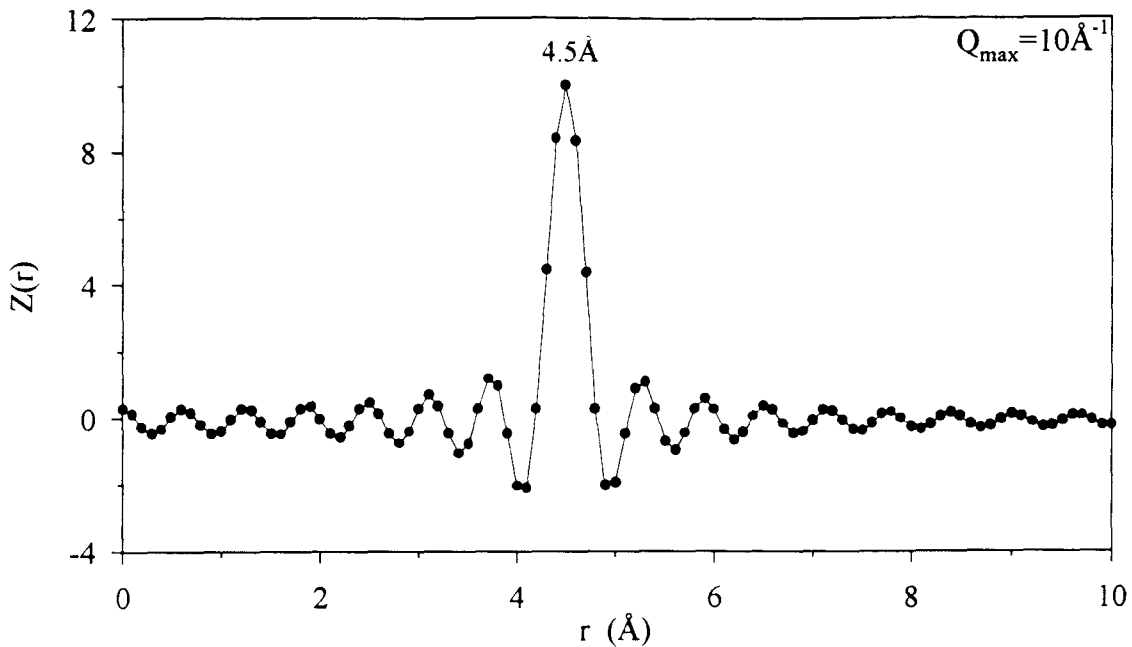


Fig. IV.2 - Illustration de l'effet de troncature de l'espace réciproque sur la T.F.

que Q_{\max} sera plus petit. Il s'ensuit que la transformée de Fourier donne des résultats qu'il faut analyser ensuite soigneusement pour détecter les positions des pics secondaires. Une méthode rapide et efficace consiste à pondérer la fonction à transformer par une fonction du type $\exp(-aQ^2)$ dont le rôle est de réduire les effets secondaires. Il suffit ensuite de comparer les résultats avec et sans ce facteur de convergence (c'est-à-dire selon que a est égal ou différent de 0).

- Dans le cas d'une distribution linéaire d'atomes, les premiers pics secondaires dus à la limitation de l'espace réciproque se trouvent à des positions

$$(21) \quad r = l_k \pm \frac{5}{4} * \frac{2 \pi}{Q_m}$$

où l_k indique la position correspondant au $k^{\text{ème}}$ pic lorsque la distribution peut s'exprimer sous la forme :

$$(22) \quad z(r) = \sum_k \delta_k(r - l_k)$$

- Pour une distribution cylindrique, la position des pics secondaires est sensiblement la même.

V. DETERMINATION DES DISTANCES INTERATOMIQUES

V.1 Introduction

Nous avons étudié la répartition spatiale d'atomes dans la phase nématique et dans la phase C_0 . La démarche adoptée est la suivante : le diagramme expérimental de diffusion X est d'abord corrigé du facteur de polarisation puis normalisé, on lui applique ensuite une transformée de Fourier-Bessel. Cette dernière étape aboutit à la fonction de distribution cylindrique d'atomes dont les positions des maxima correspondent à des distances interatomiques, en projection sur le plan équatorial ou sur l'axe d'isotropie du milieu selon que l'on exploite les intensités équatoriales ou les intensités méridiennes. L'opération de normalisation évoquée ci-dessus nécessite un calcul préliminaire de diffusion atomique : nous n'avons pas pris en compte les atomes d'hydrogène ($Z=1$), dont la contribution au phénomène de diffusion X est négligeable, et nous avons considéré que la diffusion d'un atome d'azote ($Z=7$) ou d'un atome d'oxygène ($Z=8$) est identique à celle d'un atome de carbone ($Z=6$). Lors des calculs numériques de transformée de Fourier, nous avons choisi un incrément de 0.1\AA pour les distances r de l'espace direct. Afin de ne pas trop alourdir nos représentations graphiques, les points discrets correspondant aux résultats de calcul sont remplacés par une courbe continue grâce à une interpolation polynomiale. A cause de l'influence de la limitation de l'espace réciproque sur les résultats de calcul, l'analyse quantitative des fonctions de distribution est délicate. Pour minimiser les risques de mauvaises interprétations, nous réduisons l'émergence des pics "parasites" en introduisant un facteur de convergence dans l'expression de l'intégrale de Fourier. Comme nous le verrons par la suite, cette méthode est efficace pour lever les ambiguïtés.

V.2 Section équatoriale

V.2.1 Phase nématique

- *Effet de capillarité sur la texture :*

La figure IV.3a montre le diagramme d'une phase nématique issue de la phase C₆ et introduite par capillarité dans un tube de Lindemann. Après cette opération, nous avons chauffé puis refroidi la préparation pour provoquer la transformation réversible nématique-liquide. Le diagramme de la phase nématique issue de la phase liquide est représenté par la figure IV.3b. Ensuite, le capillaire contenant le produit a été placé dans un réfrigérateur afin de cristalliser MBBA. Nous avons de nouveau reproduit la phase nématique en maintenant la phase cristalline quelques minutes à l'ambiante, le troisième diagramme (fig.IV.3c) correspond à la phase nématique ainsi obtenue.

Le pic équatorial du premier diagramme est très intense, ceci caractérise un alignement préférentiel des molécules parallèle à l'axe du capillaire. Cet alignement est fortement réduit lorsqu'on fait passer la phase nématique en phase liquide. Les deux derniers diagrammes montrent que, lorsque les effets de capillarité sont détruits, les paquets de molécules ont une orientation statistique dans la phase nématique. La différence entre les diagrammes n'est donc due qu'à des effets viscoélastiques. En fait, lorsqu'on introduit MBBA dans un tube de Lindemann par effet de capillarité, le produit est soumis à un phénomène d'écoulement visqueux dans un tube cylindrique. De Gennes *et al.* [12] ont montré que les molécules se trouvant au centre du tube s'alignent suivant leur sens d'écoulement. Puisque les rayons X irradiant la partie centrale de la

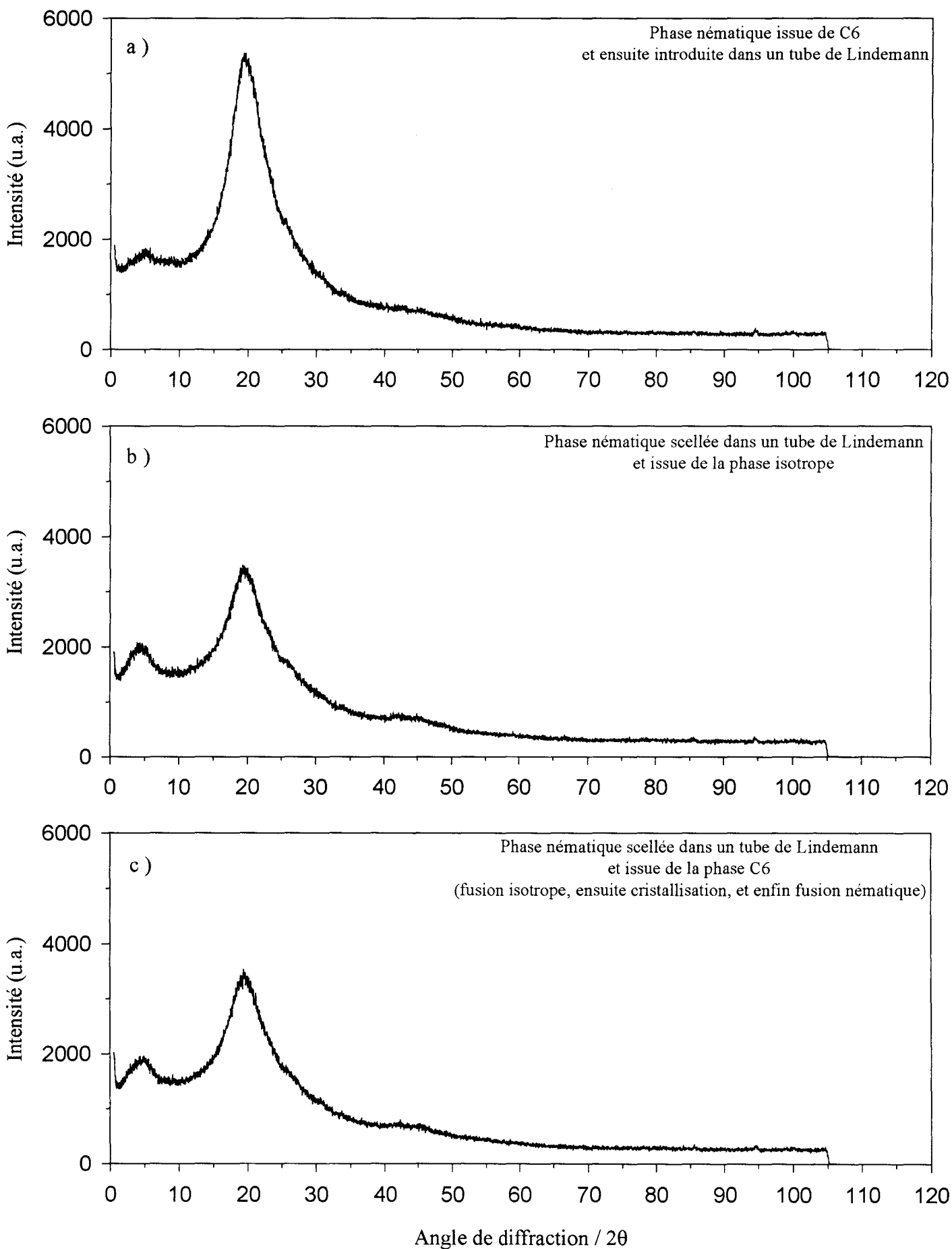


Fig.IV.3 - Diagrammes de diffusion X de la phase nématique

préparation, les intensités diffusées s'apparentent à celles d'une phase nématique orientée par un champ magnétique. L'analyse quantitative des pics équatoriaux mesurés ainsi devrait donner une bonne approximation des distances intermoléculaires.

- *Diagramme expérimental :*

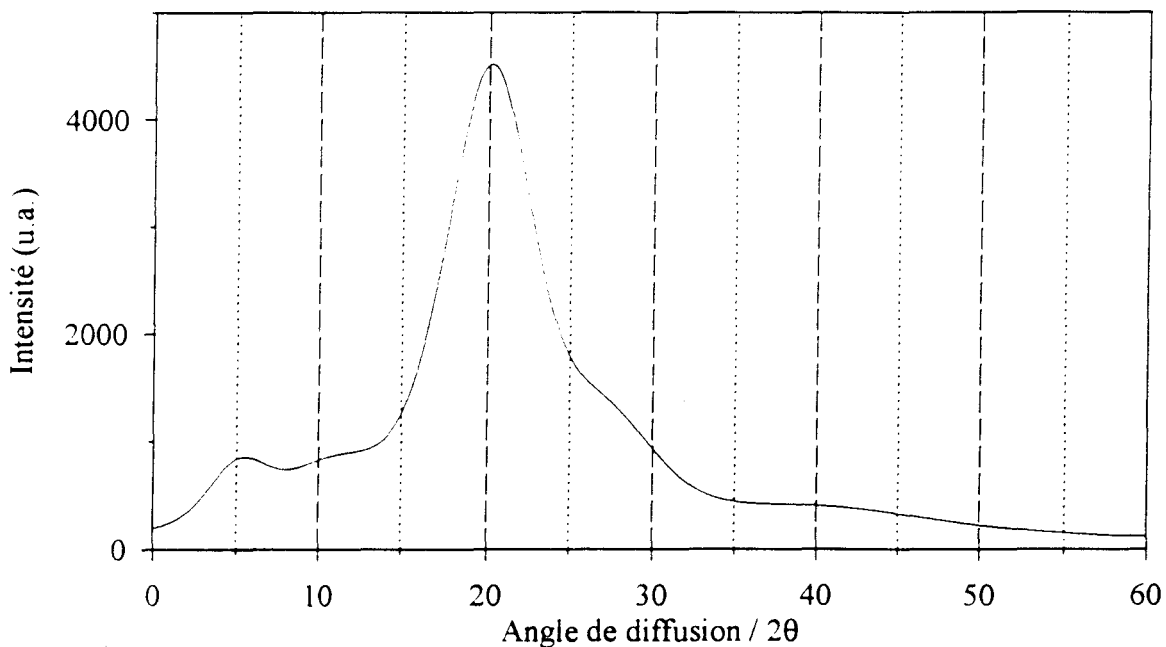
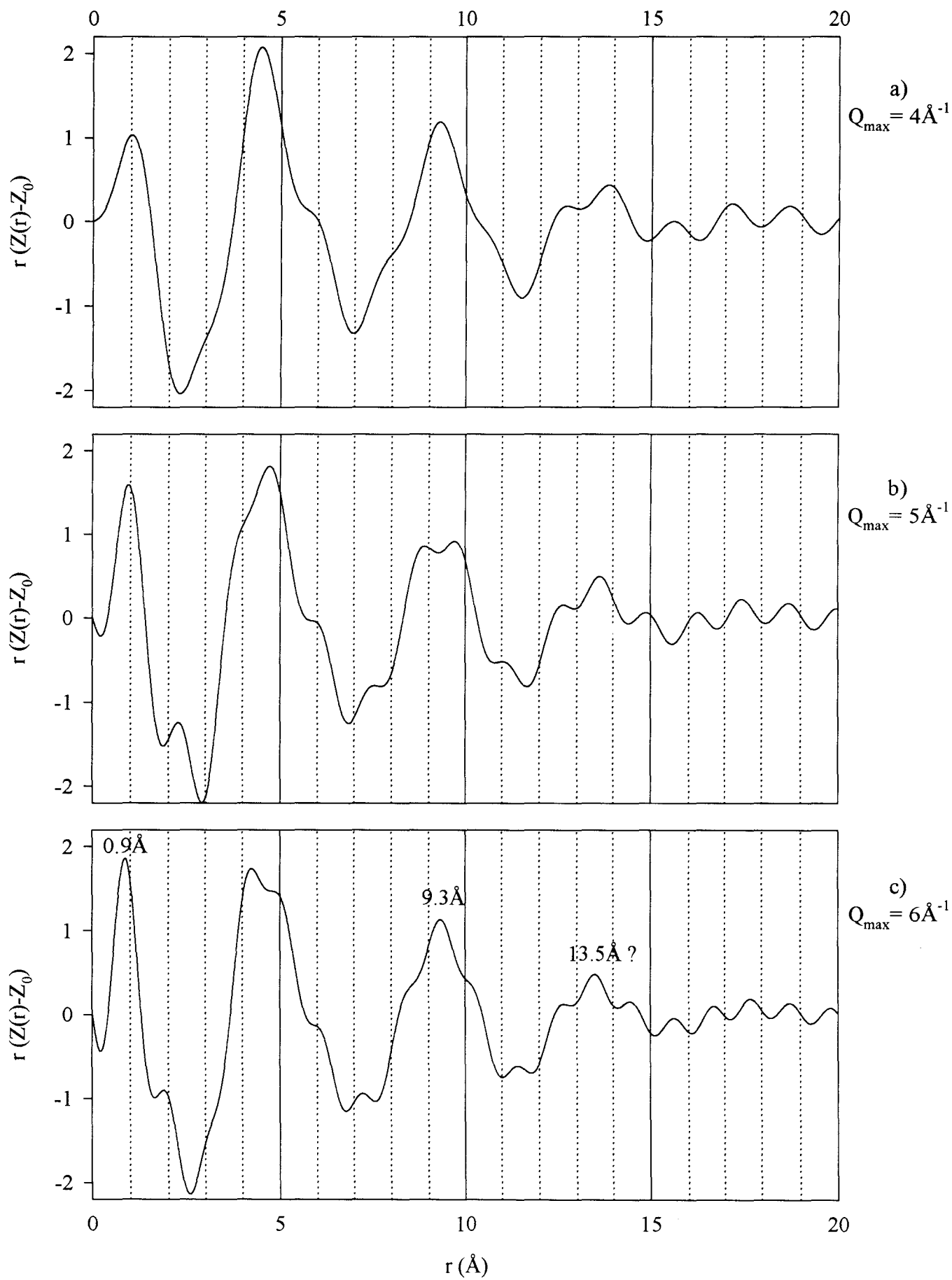


Fig.IV 4 - Diagramme de diffusion équatoriale de la phase nématique

Le diagramme de diffusion X représenté sur la figure IV.4 correspond aux intensités équatoriales. La courbe continue est obtenue à partir d'une interpolation des points expérimentaux par des fonctions de Voigt. La position du maximum de l'anneau liquide est mesurée à 20.03°, qui correspond à une distance intermoléculaire de 4.9Å d'après la relation (18). La comparaison de cette valeur avec celle obtenue à partir des calculs de fonction de distribution permettra de vérifier la validité de la formule (18) dans le cas de MBBA.

- *Résultats de calcul de la fonction de distribution :*

Les figures IV.5a, b, et c montrent les fonctions de distribution obtenues pour trois valeurs des bornes maximales d'intégration : 4\AA^{-1} , 5\AA^{-1} et 6\AA^{-1} . Nos résultats font apparaître des doublets de pics fortement convolués avec un pic par rapport auquel ils sont symétriques. Ces figures illustrent la difficulté d'interprétation des fonctions de distribution. Les "satellites" de chaque pic caractéristique d'une distance interatomique s'écartent de celui-ci lorsque Q_{\max} augmente, d'où l'intérêt d'effectuer les calculs sur un large domaine de l'espace réciproque. Les calculs effectués à $Q_{\max}=6\text{\AA}^{-1}$ permettent de déterminer deux distances interatomiques : 0.9\AA et 9.3\AA (fig.IV.5.c). Nous constatons sur la figure IV.5b que tous les pics situés aux environs de 9\AA sont secondaires. Ce type de situation peut induire en erreur lors de l'attribution des pics observés à des distances caractéristiques dans la phase étudiée. Sur les trois figures, les pics situés aux environs de 5\AA sont difficiles à analyser ; ceux dont les positions sont supérieures à 10\AA sont douteux et peuvent ne provenir que des artefacts de calculs. Pour mettre en évidence les pics principaux, on a choisi un facteur de convergence égal à 0.05. Les figures IV.6 a, b et c montrent que, finalement, les distances caractéristiques observées dans la phase nématique sont les suivantes : 0.9\AA , 4.5\AA , 9.3\AA et 13.5\AA . Le rayon d'interaction moléculaire dans la phase nématique est estimé à environ 15\AA . Compte tenu des résultats obtenus dans la phase cristalline C_4 , montrant que le diamètre moléculaire est d'environ 4.9\AA , la distance d'interaction évaluée ci-dessus traduit la taille transverse d'un "paquet orienté" en terme de nombre de molécules. Ainsi, l'ordre transverse dans la phase nématique subsiste jusqu'au troisième cylindre de coordination. Afin de connaître les atomes pouvant contribuer aux distances calculées, celles ci sont comparées avec les distances mesurées dans la phase C_4 .



**Fig. IV.5 - Fonctions de distribution équatoriale de la phase nématique dans MBBA
Sans facteur de convergence**

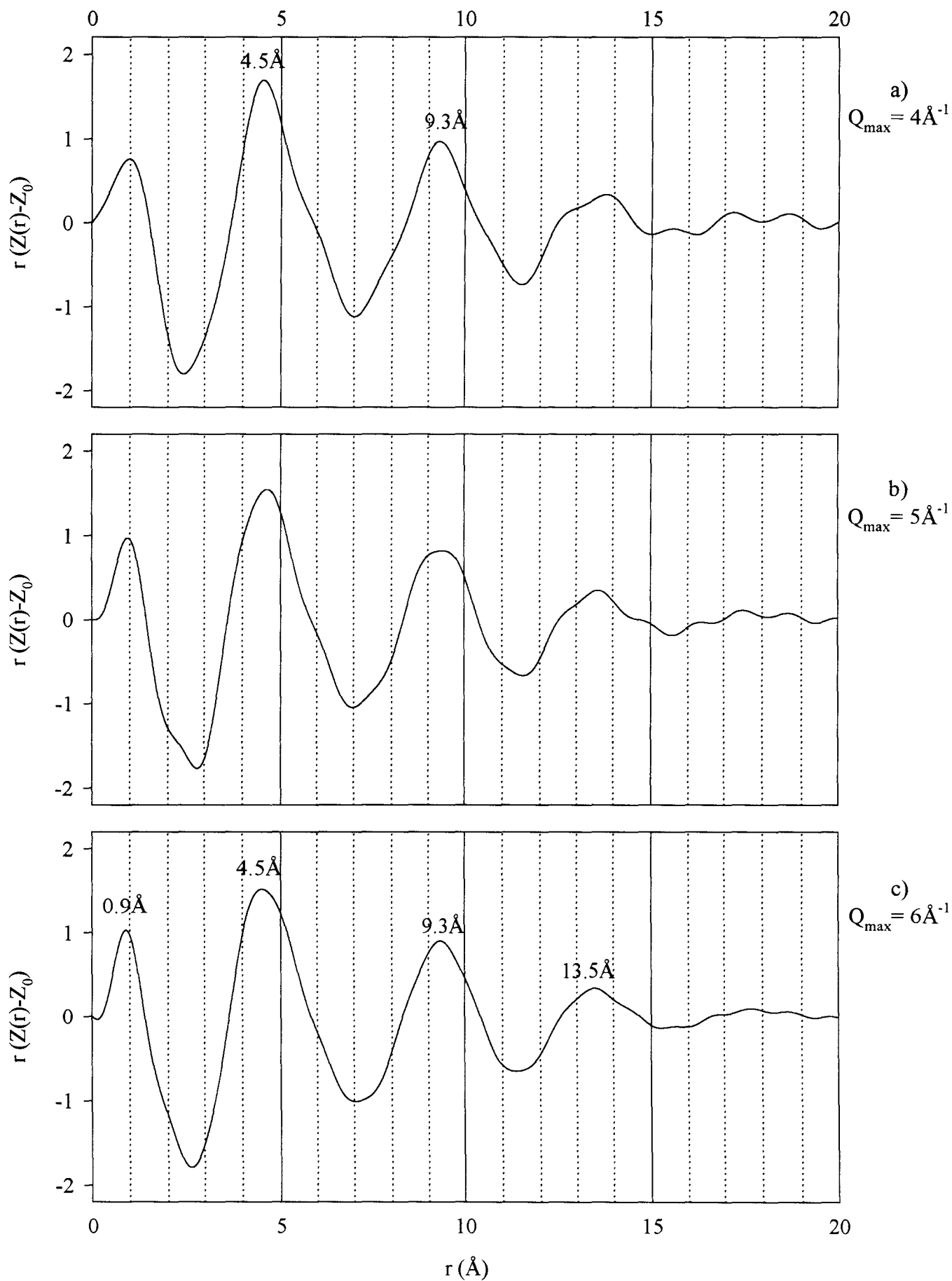


Fig. IV.6 - Fonctions de distribution équatoriale de la phase nématique dans MBBA
Facteur de convergence=0.05

La figure IV.7 montre la multiplicité des valeurs de distances interatomiques de C_4 en projection sur le plan équatorial. Nous avons pris 37 molécules réparties sur trois semi-hexagones concentriques : 1 molécule au centre + 6 voisines les plus proches + 12 deuxièmes voisines + 18 troisièmes voisines. La molécule au centre des hexagones correspond à la conformation *cis* dans une maille (fig.III.7, page 61). Quatre molécules premières voisines appartiennent à cette même maille et deux autres à la maille voisine obtenue par translation de vecteur \vec{b} . La sixième molécule (*trans*) de la maille centrale appartient au deuxième hexagone de coordination. La valeur 1.1Å mesurée dans la phase C_4 correspond à la distance interatomique la plus fréquente. Elle correspond aux distances entre atomes de carbone situés sur la périphérie et sur l'axe du cycle benzénique ; ces atomes sont numérotés C2-C1, C2-C4,...dans la molécule (cf. figure III.6). On en dénombre huit dans chaque cycle. En supposant que la figure de coordination de la projection équatoriale des molécules dans la phase nématique est proche de celle de la phase C_4 , nous concluons que la distance 0.9Å mentionnée sur la figure IV.6c correspond à une distance intramoléculaire probable dans la phase nématique et correspond à la distance entre les atomes cités précédemment. Les plus grandes distances, aussi bien dans la phase C_4 que dans la phase nématique, sont celles entre les atomes appartenant à des molécules différentes. Elles proviennent d'un calcul de distributions d'atomes mais on peut finalement les considérer comme des distances moyennes intermoléculaires. Ces résultats montrent que sans avoir fait un calcul de fonction de distribution d'axes moléculaires, nécessitant la ponctualisation des molécules, donc un calcul de facteur de forme moléculaire, nous pouvons accéder aux distances intermoléculaires dans la phase nématique. Notons qu'il s'agit de projections de distances sur le plan équatorial de l'espace direct. Une projection de distance

Fig.IV.7 - Carré de la multiplicité des distances interatomiques de C4 en projection dans le plan équatorial

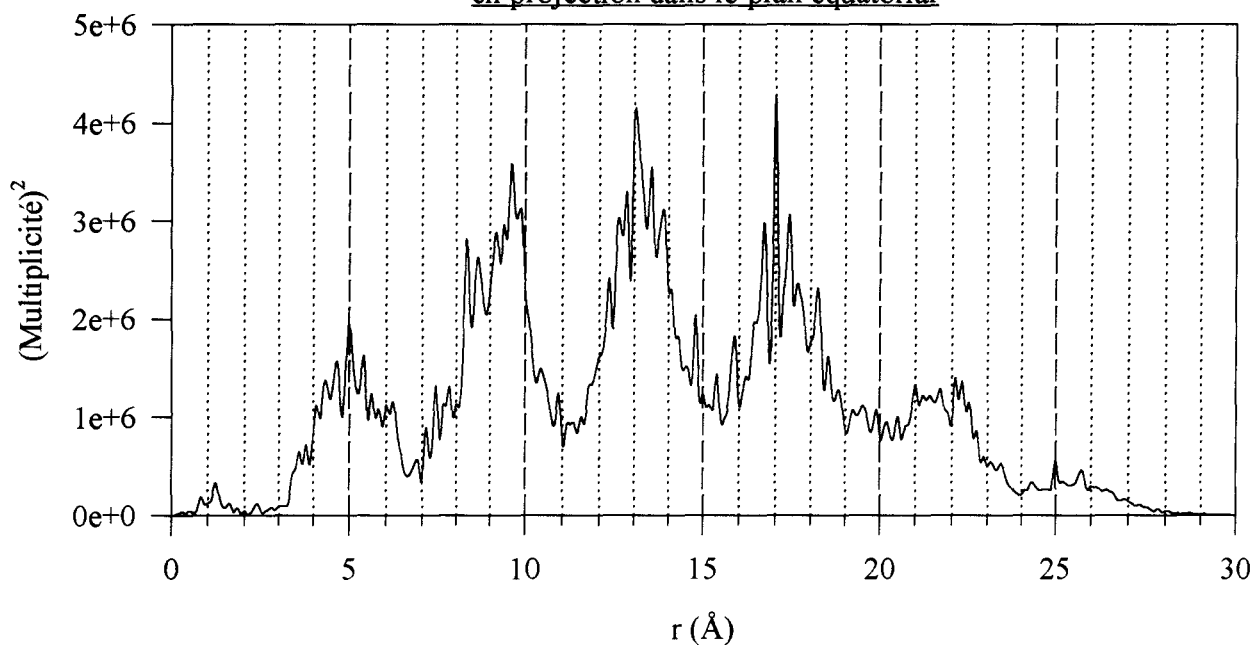
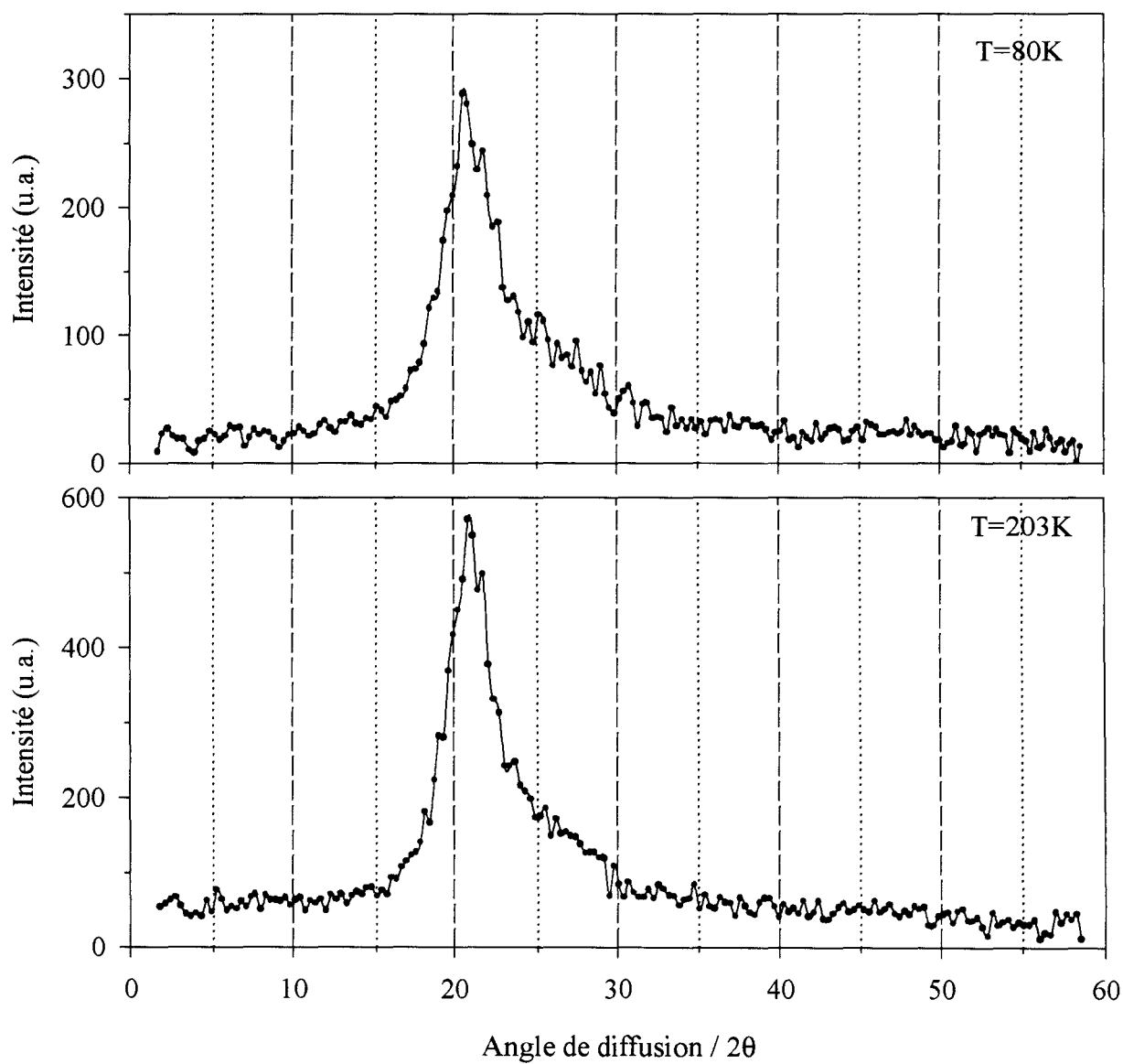


Fig.IV.8 - Intensités équatoriales de la phase C0



intermoléculaire inférieure au plus grand diamètre de la molécule ($\approx 5\text{\AA}$) traduit un arrangement décalé des molécules suivant leurs axes longs. Les maillons moléculaires de plus grands diamètres (cycles benzéniques) ont une forte affinité avec ceux de plus faibles diamètres (pont C=N, bouts de chaînes). La relation (18) permettant d'obtenir une distance égale à 4.9\AA est sujette à caution puisque la valeur calculée est supérieure de 9% à celle obtenue par un calcul de fonction de distribution. Il semble donc qu'il faut tenir compte de l'ensemble du diagramme de diffusion pour déterminer la distance intermoléculaire dans la phase nématique de MBBA, la relation (18) ne donnant qu'un ordre de grandeur.

V.2.2 Phase nématique gelée

Les figures IV.8a et IV.8b représentent les intensités équatoriales enregistrées à deux températures : 80K et 203K. Des problèmes techniques d'encombrement de matériels constituant l'appareillage limitent la mesure des intensités dans un domaine étroit de l'espace réciproque : $Q_{\max}=4\text{\AA}^{-1}$. Les fonctions de distribution dans la phase C_0 sont représentées sur les figures IV.9b et IV.9c ; la figure IV.9a représente celle dans la phase nématique calculée précédemment pour la même valeur de Q_{\max} . Un facteur de convergence égal à 0.20 permet de déterminer les positions des pics principaux : $0.6\text{\AA} / 4.5\text{\AA} / 9.0\text{\AA} / 13.4\text{\AA} / 17.4\text{\AA}$ à 80K et $0.6\text{\AA} / 4.5\text{\AA} / 8.9\text{\AA} / 13.2\text{\AA} / 17.5\text{\AA}$ à 203K. Nous constatons que dans la phase C_0 , les interactions subsistent jusqu'à environ 25\AA , c'est-à-dire jusqu'au cinquième cylindre de coordination. La taille transversale des domaines a donc augmenté de 60% en fin de trempe. La distance entre proches voisines, autrement dit la distance minimale d'approche, est inchangée tandis que celle entre voisines supérieures diminue. Ainsi, la diminution de l'agitation thermique n'affecte que les distances entre molécules non adjacentes. On observe aussi cette tendance

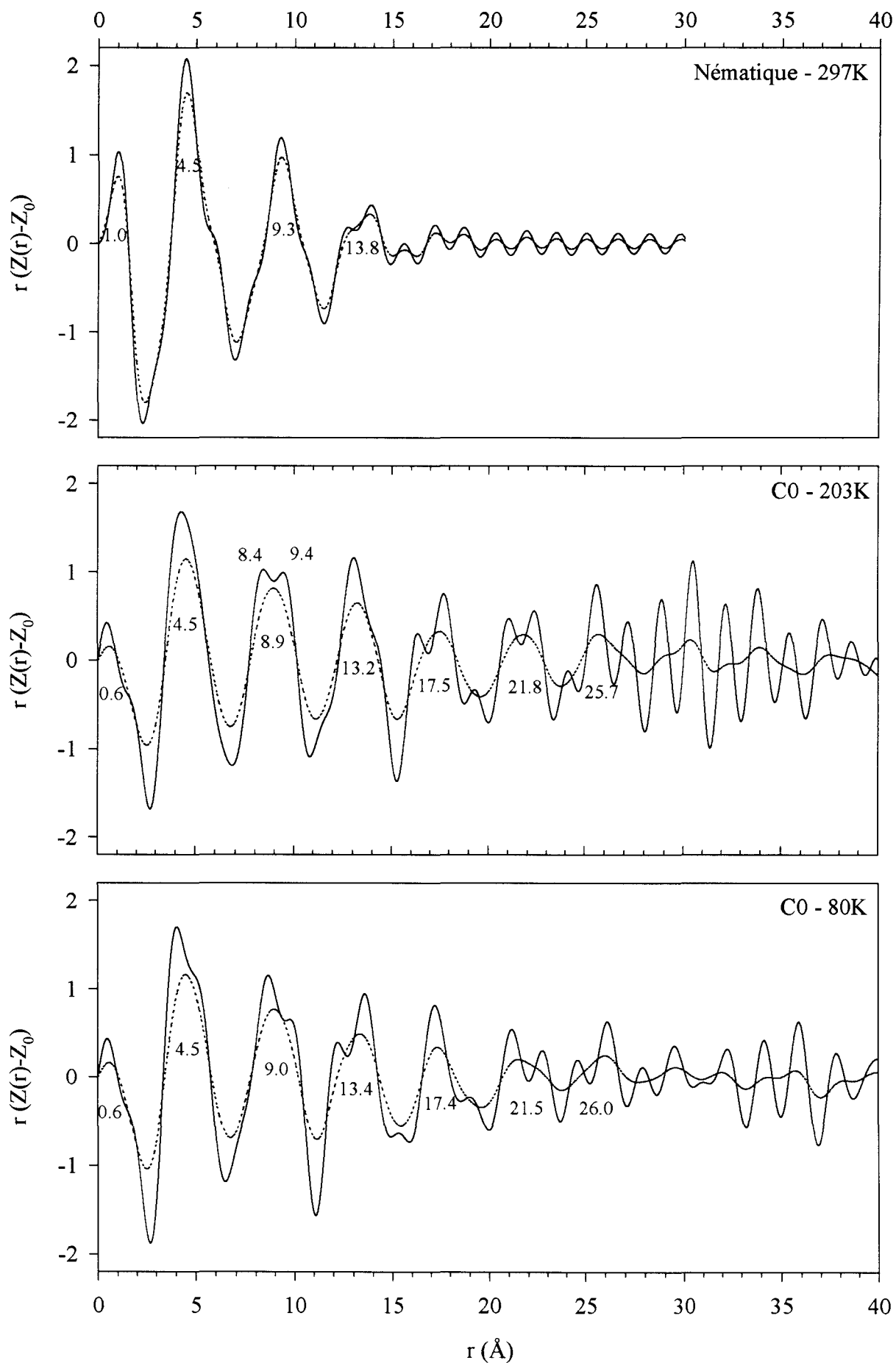


Fig.IV.9 - Fonctions de distribution équatoriale de la phase C0 dans MBBA
Trait discontinu : avec facteur de convergence
Trait continu : sans facteur de convergence

lorsqu'on augmente la température de la phase C_0 . Cette fois, puisqu'on est en présence d'une phase gelée, l'augmentation de la température a pour effet de restructurer la phase. Les molécules acquièrent peu à peu les degrés de liberté qu'elles ont perdus lors de l'opération de trempe et adoptent des positions relatives favorables à une minimisation d'énergie, ce qui se traduit ici par une diminution d'espace libre intermoléculaire. Les pics observés à des distances supérieures à 20\AA sont très difficiles à interpréter mais on peut néanmoins préciser qu'ils sont plus rapidement atténués à 80K qu'à 203K lorsque la distance r augmente. Cette interprétation, certes qualitative, confirme qu'un ordre transverse s'établit au cours d'un réchauffement de la phase C_0 .

La distance intramoléculaire diminue lorsqu'on passe de la phase nématique à la phase C_0 . Ceci ne peut pas être dû à un mouvement de basculement moléculaire car si c'était le cas, l'angle de basculement serait de 53° , valeur excessivement élevée sachant que la transformation de phases concernée est considérée comme simplement un gel de mouvements moléculaires. Ce n'est pas dû non plus aux effets de troncature de l'espace réciproque car d'après les mesures de distances effectuées dans la phase nématique, l'erreur absolue commise aux faibles valeurs de r , lorsque Q_{\max} passe de 4\AA^{-1} à 6\AA^{-1} , n'atteint pas 0.4\AA . De plus, la contribution des pics secondaires dont l'importance est favorisée par une faible valeur de Q_{\max} décale le pic principal vers les grandes valeurs de r . Ce qui voudrait dire qu'une meilleure précision de mesures conduirait à une valeur inférieure à celle que nous avons déterminée. Ce maximum à 0.6\AA peut fort bien correspondre à des distances interatomiques exocycliques. Mais cela n'explique pas la disparition du pic à 0.9\AA , caractérisant la distance entre atomes du cycle. On peut alors supposer que les positions atomiques dans les chaînes aliphatiques conduisent à des distances de l'ordre de 0.6\AA en projection sur le plan équatorial

et que leur nombre est très supérieur à celui correspondant à 1.2\AA dans un cycle benzénique. Comme on n'observe pas dans la phase C_4 un grand nombre de distances inférieures à 1.1\AA , nous déduisons que la conformation moléculaire dans C_0 est très différente de celle dans C_4 , la distance minimale d'approche entre les molécules restant pratiquement constante.

V.3 Section méridienne

- *Diagramme expérimental :*

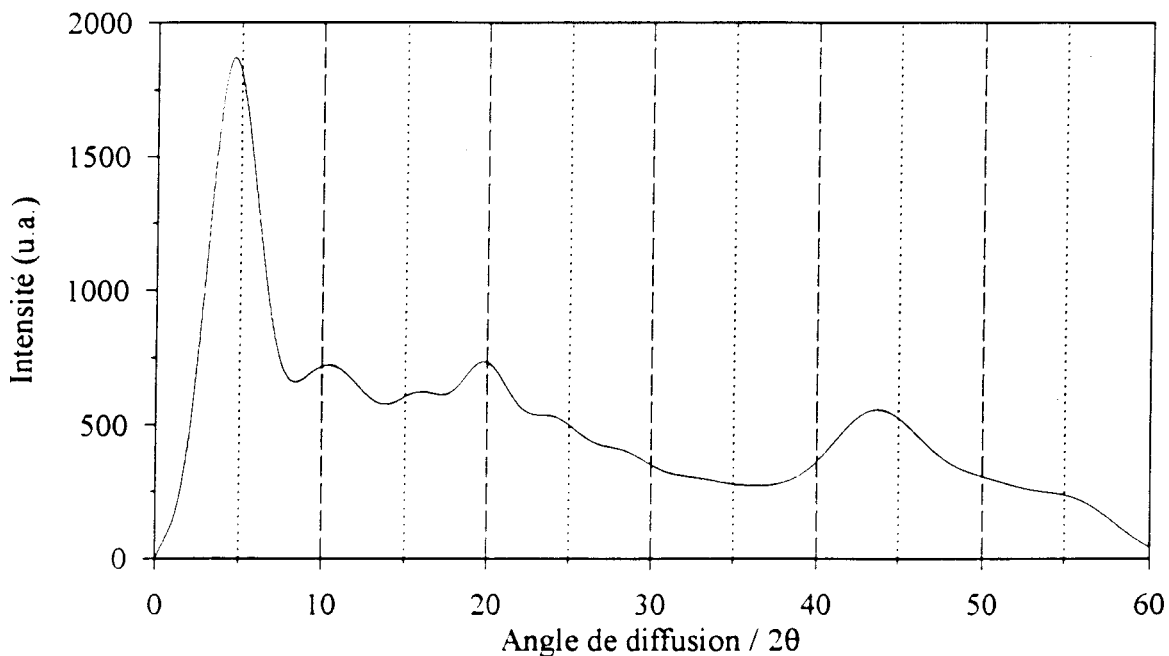


Fig. IV.10 - Diagramme de diffusion méridienne de la phase nématique

- La figure IV.10 montre un diagramme expérimental de la diffusion méridienne de la phase nématique. Aucune mesure similaire n'a pu être correctement effectuée dans la phase C_0 , l'intensité du pic aux petits angles est trop faible pour être exploitée.

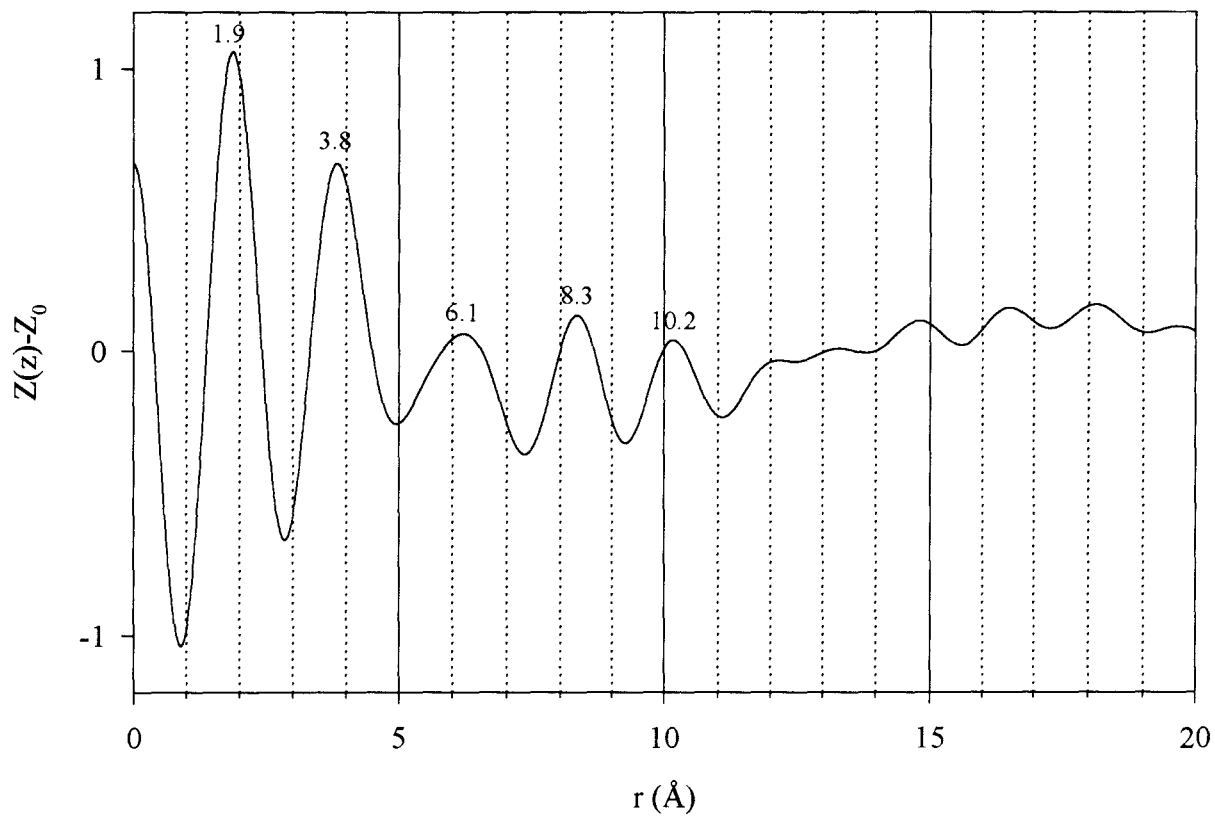
• *Résultats de calcul de la fonction de distribution :*

Les méthodes de calcul de fonctions de distribution linéaires d'atomes sont identiques à celles de fonctions de distribution cylindriques. Comme le montre la figure IV.11, les maxima observés correspondent à des pics principaux. Nous verrons par la suite que les résultats de comparaison de toutes les valeurs de distances supposées caractéristiques de la phase nématique à celles trouvées dans la phase C_4 sont satisfaisants. La figure IV.12 donne la multiplicité de la projection des distances interatomiques sur l'axe d'inertie de chacune des trois molécules de la phase C_4 . Le nombre de distances interatomiques dans une molécule constituée de n atomes est égal à $n(n-1)/2$. On en calcule donc 190 dans le cas de MBBA dont une molécule contient 20 atomes. Delord *et al.* [9] ont annoncé que la différence entre les valeurs calculées dans une phase nématique et dans une phase cristalline est due à un angle de désorientation non nul des molécules par rapport au directeur. La relation $d_{mes} = d_{exp} \cos(\beta)$ devrait permettre d'évaluer cet angle noté β . D'après les valeurs de distances reportées dans le tableau ci-dessous, la valeur moyenne de β est estimée à 21° . Ainsi, les molécules dans la phase nématique sont orientées de 21° par rapport au directeur.

Valeurs des distances intramoléculaires dans C_4 et interatomiques dans le nématique

Molécule cis-butyl	2.2Å	4.2Å	6.4Å	8.6Å	10.9Å
Molécule trans-butyl(BA plan)	2.1Å	4.2Å	6.4Å	8.5Å	?
Molécule trans-butyl	2.2Å	4.1Å	?	?	?
Nématique	1.9Å	3.8Å	6.1Å	8.3Å	10.2Å
<i>Angle β_{moyen}</i>	28.6°	24.1°	18°	14°	21°

a) Sans facteur de convergence



b) Avec facteur de convergence (0.03)

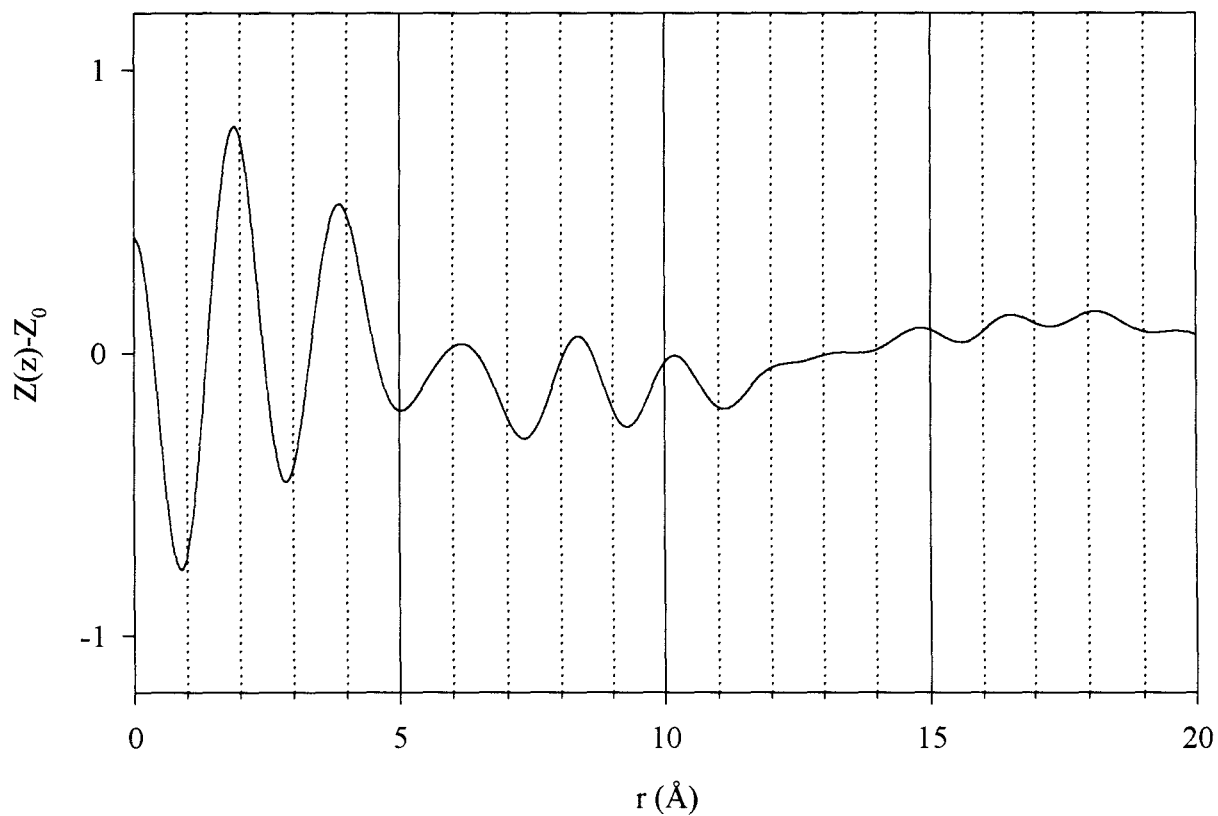


Fig. IV.11 - Fonctions de distribution linéaires d'atomes en projection sur l'axe d'isotropie de la phase nématique dans MBBA

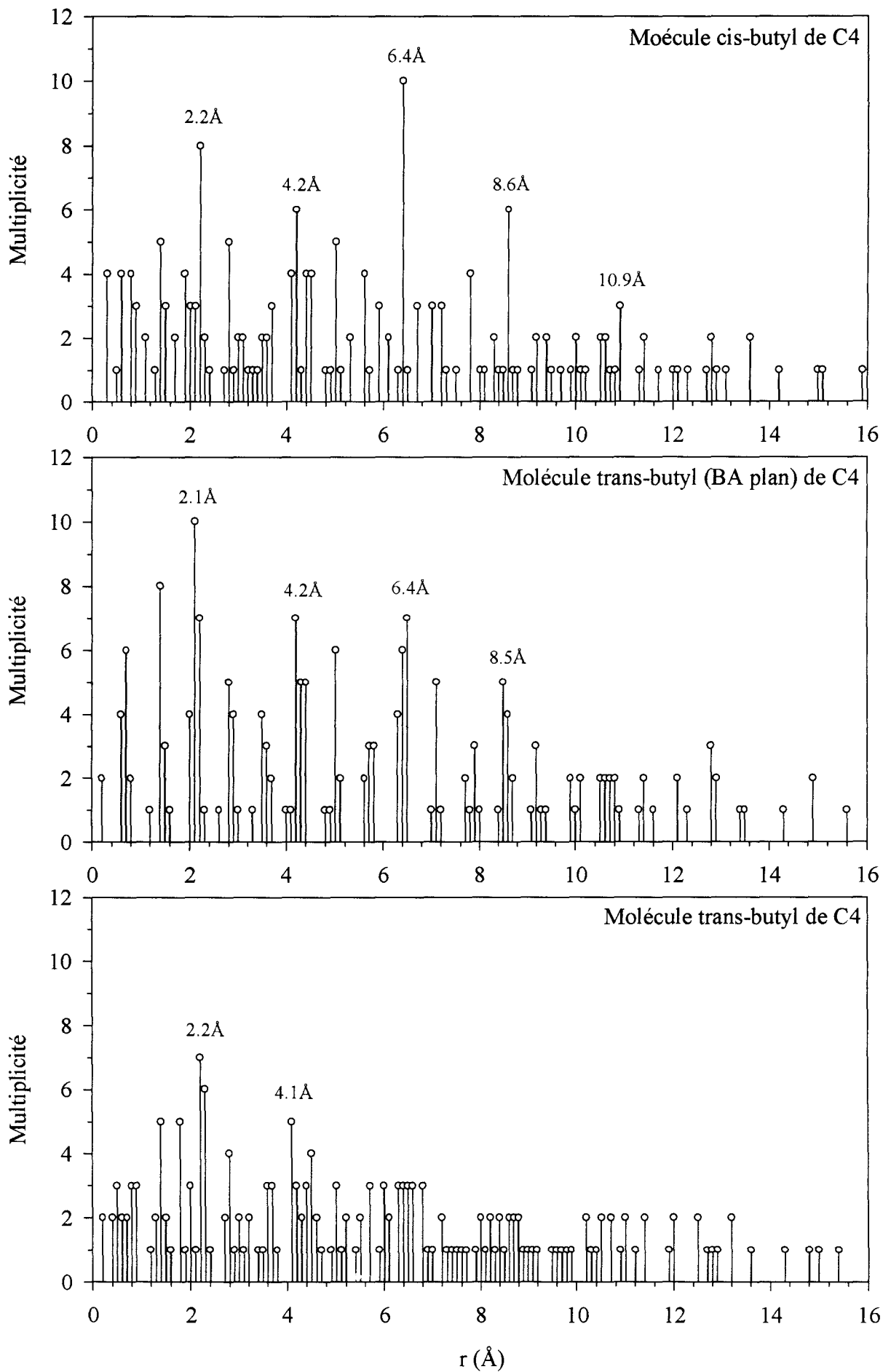


Fig.IV.12 - Multiplicité des distances interatomiques en projection sur l'axe moléculaire

V.4 Conclusion

Les expériences dites "sous champ magnétique" effectuées sur les mésophases de MBBA nous ont permis de séparer les effets d'interférences équatoriales et méridiennes. Et grâce aux calculs de fonctions de distribution, nous avons pu déterminer les distances interatomiques en projection sur le plan équatorial et sur l'axe d'isotropie de la phase nématique. Les mesures d'intensités diffusées par la phase C_0 ne nous ont pas permis de calculer les distances interatomiques le long du directeur. Nous n'avons donc pu analyser que les modifications de distances équatoriales induites par un changement de la température du milieu. Néanmoins, les mesures des distances méridiennes dans la phase nématique ont permis d'accéder à l'angle d'inclinaison des molécules par rapport au directeur. Les mesures de distances équatoriales montrent que le rayon d'interaction moléculaire, et donc aussi la taille d'un paquet moléculaire, augmente de 60% lorsque la phase nématique est gelée. De plus, on observe une diminution globale des distances intermoléculaires, déduite des mesures de distances interatomiques. Le milieu tend donc à la fois à diminuer l'espace intermoléculaire et à augmenter le nombre de molécules par paquets. Un accroissement de la température de la phase C_0 provoque les mêmes effets mais de moindre amplitude. Nous étudions dans le prochain paragraphe l'évolution de la longueur de corrélation transverse au cours d'un réchauffement de la phase C_0 . Nous déterminons aussi celle du paramètre d'ordre angulaire. Et nous verrons que l'ordre orientationnel s'établit avant l'ordre de position.

VI. ETUDE DE L'ORDRE D'ORIENTATION ET DE POSITION DANS LA PHASE C0 [13-17]

VI.1 Méthode de calcul d'un paramètre d'ordre orientationnel

Pour décrire l'ordre moléculaire dans un milieu directionnel, on définit une fonction "probabilité d'orientation" d'un axe moléculaire. Dans le cas où le milieu étudié est à symétrie cylindrique, la probabilité d'orientation peut être exprimée en fonction d'un seul paramètre angulaire β . On développe cette fonction, notée $f(\beta)$, en série de fonctions orthogonales, les polynômes de Legendre $P_n(\cos\beta)$:

$$(22) \quad f(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \langle P_n(\cos\beta) \rangle P_n(\cos\beta)$$

Toute rotation de π (ou multiple de π) autour de tout axe perpendiculaire à la molécule étant un élément de symétrie, les fonctions $f(\beta)$ et $f(\pi-\beta)$ sont égales. Il s'ensuit que les harmoniques impaires dans l'expression (22) sont identiquement nulles. Les expressions de P_2 et de P_4 sont les suivantes :

$$(23) \quad P_2(\cos\beta) = \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1)$$

$$(24) \quad P_4(\cos\beta) = \frac{1}{8} (35\cos^4\beta - 30\cos^2\beta + 3)$$

Dans l'étude des cristaux liquides, on définit un paramètre d'ordre S - égal à $\langle P_2 \rangle$ - qui vaut 1 pour un alignement parfait des molécules et 0 pour une orientation aléatoire. On considère généralement que le milieu nématique est constitué de domaines dans lesquels les molécules sont, en moyenne, orientées dans une direction \vec{n} . Les domaines sont eux-mêmes orientés par rapport au directeur global \vec{N} . Il existe alors trois paramètres d'ordre : S_A caractérisant l'orientation

des molécules par rapport à \vec{n} , S_B celle de \vec{n} par rapport à \vec{N} et S_C celle des molécules par rapport à \vec{N} ; ils vérifient la relation de fermeture $S_C = S_A \cdot S_B$.

En 1960, Maier et Saupe [13] ont bâti une théorie dans laquelle ils supposent que l'énergie d'une molécule de cristal liquide ne dépend pas de son environnement particulier mais de la moyenne des interactions correspondant à toutes les orientations. Ainsi, l'énergie potentielle d'une molécule j s'écrit :

$$(25) \quad u_j = -A \cdot S \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta_j - 1)$$

A est un facteur d'échelle positif dépendant du volume

β_j est l'angle que fait l'axe de la molécule avec le directeur

Comme :

$$(26) \quad S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1)$$

on a :

$$(27) \quad \langle u \rangle = -A \cdot S \cdot \frac{1}{2} (\langle 3 \cos^2 \beta_j \rangle - 1) = -A \cdot S^2$$

et l'énergie potentielle par mole est alors :

$$(28) \quad U = -\frac{1}{2} N_A \cdot S^2$$

(N est le nombre d'Avogadro)

L'énergie décroît lorsqu'on passe d'une phase totalement désordonnée ($S=0$) à une phase totalement ordonnée ($S=1$). Cette décroissance s'oppose au terme d'entropie $-T\Delta S$.

Avec ce modèle, on peut calculer la fonction de partition Z :

$$(29) \quad Z = \int_0^1 \exp[-u_j / kT] d(\cos \beta_j)$$

à partir de laquelle peuvent être calculées des fonctions thermodynamiques telles que l'entropie et l'enthalpie libre. Lorsque A/kT est plus grand qu'une valeur critique, c'est-à-dire à basse température ou si la constante d'interaction A est grande, il existe un minimum de l'enthalpie libre G qui correspond à la phase stable (la phase nématique). Inversement, si la température est suffisamment grande ou si A est faible, le minimum de G correspond à $S=0$, i.e. à la phase isotrope. La valeur critique susmentionnée est $(A/kT)_c = 4.55$, pour $S=0.43$.

Dans l'approximation du champ moyen, la minimisation de l'enthalpie libre par rapport aux variations de $f(\beta)$, avec la condition de normalisation $\int f d\Omega = 1$, donne [12] :

$$(30) \quad f_{MS}(\beta) = A \cdot \exp(a \cos^2 \beta)$$

Différents auteurs [14,15] ont montré que si les molécules s'arrangent en paquets (domaines), l'intensité le long des croissants de diffusion s'exprime par :

$$(31) \quad I(\omega) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} f_d(\beta) \frac{1}{\cos^2(\omega)} (\tan^2 \beta - \tan^2 \omega)^{-1/2} \sin(\beta) d\beta$$

où ω et β sont définis comme suit :

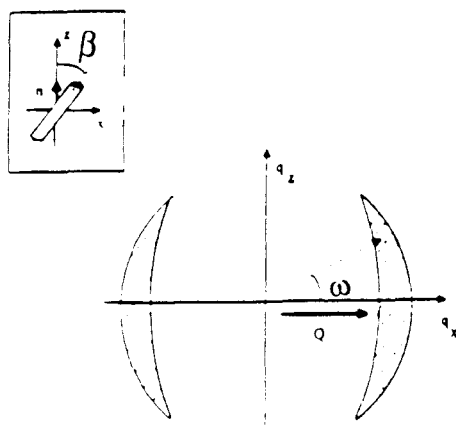


Fig.IV.13 - Définition géométrique de β et de ω

$f_d(\beta)$ est la fonction de distribution d'orientation de domaines. Si on fait l'approximation que les fluctuations des molécules individuelles dans les paquets sont négligeables, alors on peut considérer que $f_d(\beta) = f(\beta)$.

L'application de la forme (30) à l'équation (31) donne [16] :

$$(32) \quad I_{MS}(\omega) = \frac{A\pi^{1/2}}{2\nu} \exp(\nu^2) \operatorname{erf}(\nu)$$

où : $\nu = a^{1/2} \cos(\omega)$ et $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur

Deutsch [16] a donné les méthodes de détermination de $f_d(\beta)$ ainsi que P_2 et de P_4 à partir des profils de $I(\beta)$ mesurées. L'expression de $\langle P_2 \rangle$ par exemple est donnée par :

$$(33) \quad \langle P_2 \rangle = 1 - \frac{3}{2N} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\omega) \cdot \left\{ \sin^2(\omega) + \sin(\omega) \cdot \cos^2(\omega) \cdot \ln \left[\frac{1 + \sin(\omega)}{\cos(\omega)} \right] \right\} d\omega$$

Haase *et al.* [17] suggèrent de prendre pour $I(\beta)$ l'intensité intégrée radialement pour une valeur donnée de l'angle β plutôt que l'intensité au pic. Nous avons opté pour ce choix lors de nos calculs de $\langle P_2 \rangle$.

Pour des températures voisines de la température ambiante, il est impossible avec les conditions expérimentales utilisées de faire la mesure sur la phase nématique. Aussi, nos mesures concernent uniquement la phase C_0 à divers stades de la transformation de C_0 vers C_1 .

VI.2 Méthode expérimentale

VI.2.1 Traitement thermique

Le calcul du paramètre d'ordre orientationnel et celui de la longueur de corrélation transverse sont effectués pour quatre températures de la phase C_0 (80K, 195K, 203K et 204K) et pour une température de la phase C_1 (204K). Après que l'échantillon a atteint le degré de transformation auquel nous voulons déterminer le paramètre d'ordre, il est refroidi à 80K afin d'y effectuer les mesures (fig.IV.14). On élimine ainsi les effets de dilatation dus à l'élévation de température pour ne faire apparaître dans nos mesures que les effets de mise en ordre partiel au cours du réchauffement. La durée de chaque palier à la température d'étude est de 10mn. Celle des acquisitions à 80K est de 12h environ. Dans un souci de clarté de présentation, la figure IV.14 ne reproduit pas rigoureusement les durées susmentionnées. Chaque diagramme de diffusion correspond à un angle fixe du capillaire (c'est-à-dire aussi à celui du directeur) et nous avons choisi un pas de 4.5° lors de la rotation progressive de l'échantillon. Au cours du réchauffement de C_0 jusqu'à 204K, un début de transformation de C_0 en C_1 s'est probablement produit. Auquel cas, les mesures effectuées à 80K, après que l'échantillon a subi un maintien de 10mn à 204K, contiennent des informations à la fois sur la phase C_0 et sur la phase C_1 . Celle-ci est entièrement obtenue à partir de C_0 en effectuant un maintien isotherme de 12h à 204K. Après les dernières acquisitions à 80K, l'échantillon est réchauffé jusqu'à l'ambiante.

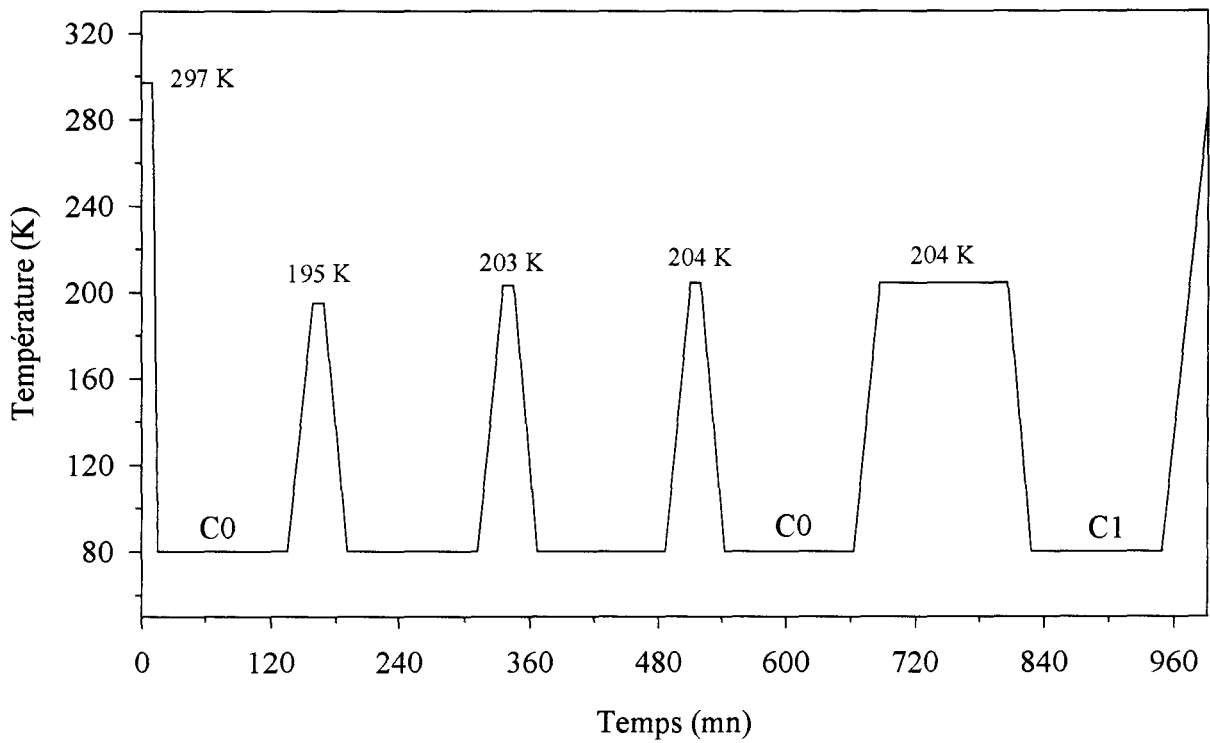


Fig.IV.14 - Traitement thermique effectué lors de l'étude de l'évolution de $\langle P_2 \rangle$

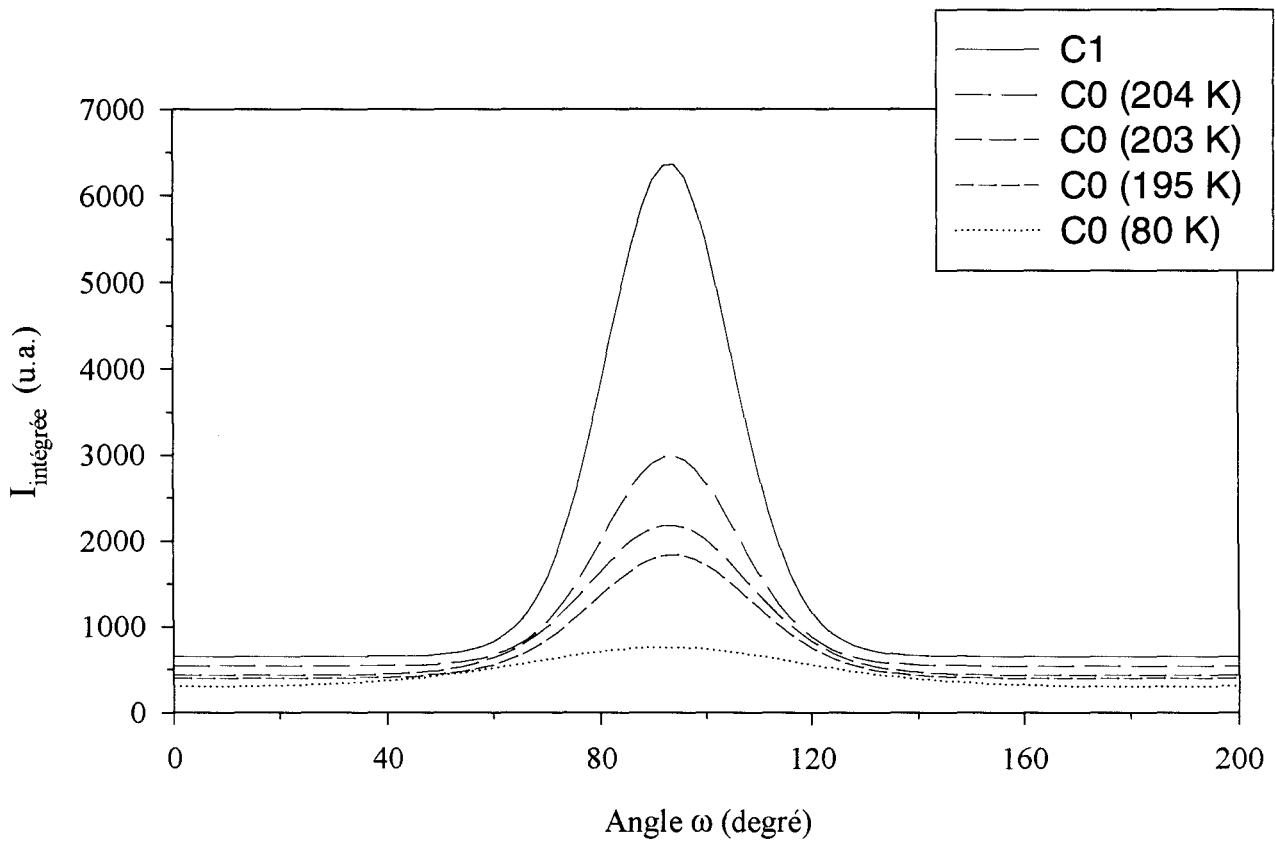


Fig.IV.15 - Evolution des intensités intégrées équatoriales en fonction de l'angle ω à différentes températures

VI.2.2 Résultats

La figure IV.15 montre l'évolution des intensités intégrées équatoriales en fonction de l'angle de rotation du directeur autour d'un axe vertical à différentes températures de l'échantillon. Afin de mieux visualiser leurs évolutions, les courbes sont décalées les unes par rapport aux autres vers les ordonnées positives. Elles reflètent la distribution orientationnelle des axes longs moléculaires autour du directeur. Nous constatons une augmentation de l'intensité $I(\beta)$ et une diminution de la largeur de chaque pic au cours du réchauffement. A chaque température, le calcul de $\langle P_2 \rangle$ est effectué à partir des mesures de l'intensité intégrée $I(\beta)$. La taille transverse d'un paquet de molécules, ou en d'autres termes la longueur de corrélation dans le plan équatorial, est déterminée par la largeur à mi-hauteur, notée ΔQ , du pic de diffusion correspondant au maximum d'intensité de $I(\beta)$. Nous utilisons pour cela la relation de Hosemann :

$$(34) \quad L [\text{Å}] = 5.6/\Delta Q \quad [6]$$

La représentation graphique du paramètre d'ordre angulaire $\langle P_2 \rangle$ en fonction de la longueur de corrélation L permet de donner une idée précise sur les possibilités de corrélations d'ordre de position et d'orientation (figure VI.16 ; MS comme Maier-Saupe). Une courbe continue reliant les points a été tracée pour mieux se représenter les variations de ces paramètres.

VI.2.3 Discussion

Nous constatons une variation en fonction de la température dans le même sens de $\langle P_2 \rangle$ et de L . Ainsi, au cours d'un réchauffement progressif de la phase C_0 , l'arrangement moléculaire est à la fois orientationnel et positionnel. Il semble que l'ordre orientationnel s'établisse plus rapidement que l'ordre de position pour

atteindre une valeur de saturation, estimée à 0.87. Le paramètre $\langle P_2 \rangle$ est pratiquement constant pendant la transition de C_0 vers C_1 . En revanche, L augmente brusquement de 100\AA à 330\AA . La transformation de C_0 vers C_1 est donc essentiellement un phénomène de réarrangement des positions moléculaires. On peut supposer qu'à la transition vitreuse, constatée autour de 205K , la mobilité moléculaire est telle qu'elle permet un meilleur remplissage de l'espace intermoléculaire grâce à un arrangement mieux ordonné des axes moléculaires autour du directeur. L'essentiel du phénomène de mise en ordre orientationnel s'établit dans la phase C_0 au cours d'un réchauffement. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus au cours des travaux de Dolganov *et al.* [18] sur un échantillon orienté mais dont le mode opératoire est différent du nôtre. Leurs mesures sont effectuées à divers stades de transformation de C_0 vers C_1 à 202K .

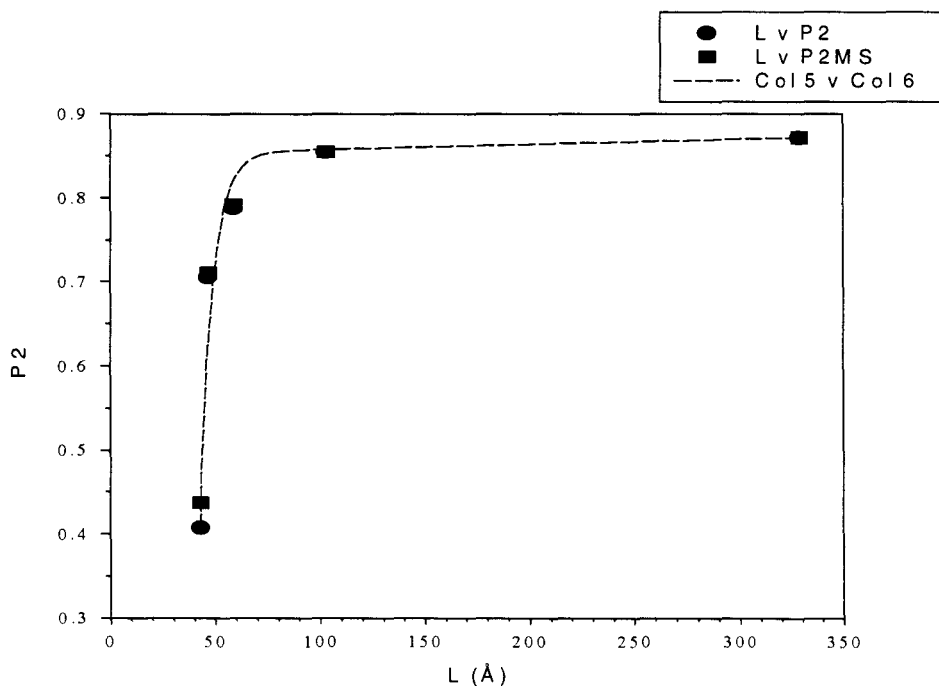


Fig.IV.16 - Courbe représentative du paramètre d'ordre $\langle P_2 \rangle$ en fonction de la longueur de corrélation L

Température (K)	80	195	203	204	204
L (Å)	43	47	59	103	329
<P2>	0.40	0.70	0.78	0.85	0.87
<P2>MS	0.43	0.71	0.79	0.85	0.87

Tableau récapitulatif des résultats de calcul de <P2> et de L

VII. CONCLUSION

Ces études structurales de la phase nématique et de la phase C_0 ont permis de déterminer les distances interatomiques et intermoléculaires. Les analyses qualitatives et quantitatives de la variation de ces distances en fonction de la température montrent que lors de la trempe, la distance minimale d'approche intermoléculaire ne varie pas. Aussi bien au cours de la trempe qu'au cours du réchauffement de la phase C_0 , les distances entre molécules non adjacentes diminuent et le rayon d'interaction moléculaire augmente. Ceci traduit une augmentation de la densité des paquets moléculaires. Par ailleurs, la longueur de corrélation varie dans le même sens que le paramètre d'ordre orientationnel. Ainsi, une mise en ordre progressive s'établit au fur et à mesure de l'élévation de la température de C_0 . Nous avons pu montrer que la transformation de C_0 vers C_1 est essentiellement un phénomène de réarrangement de positions des molécules. Le réarrangement des axes moléculaires autour du directeur s'effectue au cours de la remontée en température et atteint pratiquement son degré d'ordre maximal avant que la transformation de C_0 vers C_1 ne s'établisse. Les valeurs calculées des distances intramoléculaires le long du directeur montrent que la structure interne de la molécule dans la phase nématique est différente de celle dans la phase C_0 mais proche de celle dans la phase C_4 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Guinier
"Théorie et techniques de la radiocristallographie"
Dunod, Paris (1964)
- [2] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont
"Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale"
Peeters, Louvain-la-Neuve (1984)
- [3] J. Falgueirettes
Bull. Soc. franç. Crist., LXXXII (1959) 171-200
- [4] I.G. Chistyakov
Sov. Phys. Uspekhi, 9, 4, (1967) 551-573
- [5] A.J. Leadbetter, R.M. Richardson, C.N. Colling
J. de Phys., Colloque C1, 36 (1975) 37-43
- [6] B.K. Vainshtein
"Diffraction of X-ray by Chain Molecules"
Elsevier, Amsterdam (1966)
- [7] A. De Vries
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10 (1970) 219-236
- [8] A.M. Levelut, B. Zaghoul, F. Hardouin
J. de Phys., Lettres, 43 (1982) 83-87
- [9] P. Delord
Thèse, n° A O 4372, (1970) Montpellier
- [10] G. Odou, D. Naviez
Spectra 2000, 17 (1989) 49-55
- [11] E.B. Priestley, P.J. Wojtowicz, Ping Sheng
"Introduction to Liquid Crystals"
Plenum Press, New York (1974)
- [12] P.G. de Gennes, J. Prost
"The Physics of Liquid Crystals"
Clarendon Press, Oxford (1993)
- [13] W. Maier, A. Saupe
Z. Naturforsch. Teil, 15a (1959) 882 / *Ibid.*, 15a (1960) 287
- [14] A.J. Leadbetter, E.K. Norris
Mol. Phys., 38, 3 (1979) 669-686

- [15] A.J. Leadbetter, P.G. Wrighton
J. de Phys., Colloque C3, 40 (1979) 234-242
- [16] M. Deutsch
Phys. Rev. A, 44, 12 (1991) 8264-8270
- [17] W. Haase, Z.X. Fan, H.J. Müller
J. Chem. Phys., 89, 5 (1988) 3317-3322
- [18] V.K. Dolganov, R. Fouret, C. Gors, M. More
Phys. Rev. E, 49, 6 (1994) 5230-5233

Chapitre V

ETUDE DES
TRANSFORMATIONS DE
PHASES DE MBBA AU
VOISINAGE DE
L'AMBIANTE

INTRODUCTION

Comme le montre le diagramme de phases de MBBA, les transformations au voisinage de l'ambiante sont loin d'être maîtrisées. Les incertitudes concernent aussi bien la séquence des transformations de phases que la nature même des phases pouvant apparaître. Les deux branches principales du diagramme sont reliées par une phase notée S dont la nature et le mode d'obtention sont encore à déterminer. Certains auteurs [1] annoncent qu'une exposition prolongée de trois jours de la phase C_6 à une température proche de l'ambiante conduit à la phase C_4 . Afin de reproduire les transformations de phases annoncées et de mieux appréhender le problème, nous avons effectué plusieurs traitements thermiques isothermes et anisothermes des phases C_4 , C_6 et nématique. Cette étude nous permet de compléter les informations sur la stabilité relative des phases de MBBA au voisinage de l'ambiante. Nous avons choisi trois méthodes expérimentales lors de nos investigations : diffraction des rayons X sur poudre, analyse enthalpique différentielle et analyse thermomicroscopique. Les résultats se reportant aux deux premières méthodes constituent les deux parties de ce chapitre. Les résultats obtenus lors des observations par microscopie optique sont exposés au prochain chapitre.

Section 1

ANALYSE DIFFRACTOMETRIQUE

I. INTRODUCTION

L'appareillage de diffraction X utilisé est le même que celui décrit dans les chapitres précédents. Nos objectifs étant de caractériser les phases, l'orientation préalable des molécules par un champ magnétique n'est pas indispensable pour mener à bien notre étude. L'échantillon, placé dans un verre de Lindemann, subit un refroidissement lent ou rapide selon que l'on veut reproduire la phase C₆ ou la phase C₄. Les mesures d'intensités diffractées étant moyennées dans le temps, il est difficile de suivre une transformation de phases au cours d'un anisotherme. En effet, les signaux de diffraction X d'une phase ordonnée peuvent être masqués par ceux, diffus, d'une phase naissante désordonnée. Ceci est particulièrement gênant lorsqu'il s'agit d'observer les éventuelles transformations d'une phase cristalline peu avant sa fusion nématique. C'est la raison pour laquelle les résultats exposés dans ce présent chapitre sont, en grande partie, obtenus en isotherme.

II. TRAITEMENTS THERMIQUES ISOTHERMES

II.1 Traitements thermiques isothermes de la phase C₆

II.1.1 Introduction

La phase C₆ soumise à un maintien isotherme est obtenue par deux modes différents de refroidissement. Le premier consiste à refroidir lentement la phase nématique ; c'est le mode d'obtention classique de C₆ préconisé par divers auteurs [2,3,4]. Le deuxième consiste à refroidir rapidement la phase nématique jusqu'à une température légèrement supérieure à T_g=205K : la surfusion n'est pas suffisante pour geler la phase nématique, laquelle cristallise rapidement et entièrement en phase C₆. Ce phénomène a aussi été constaté lors de nos

observations au microscope optique. Un des clichés photographiques exposés au sixième chapitre (cliché n°4) montre que la phase C_6 croît aux dépens de la phase nématique sous forme d'aiguilles dont la taille diminue lorsqu'on accroît la vitesse de refroidissement.

II.1.2 Recuit après refroidissement rapide

La descente est effectuée à une vitesse supérieure à 40 K/mn. En fin de refroidissement, la température de l'échantillon est égale à 210K. Il subit un recuit de 2 heures et il est ensuite réchauffé jusqu'à 270K. Enfin, on le maintient à cette température pendant un temps plus ou moins long.

Nous constatons sur la figure V.1 que la phase C_6 se transforme en C_4 . La transformation est quasi complète au bout de trois heures de recuit. La reproduction de C_0 n'est plus la condition nécessaire pour atteindre la phase C_4 . En revanche, nous n'avons jamais observé la transformation de C_4 vers C_6 . Ces résultats sont analogues à ceux obtenus auparavant par divers auteurs [1,5].

Pendant la durée d'observation, cette transformation n'est pas systématique. La raison est probablement la suivante. Comme mentionné ci-dessus, le nombre d'aiguilles de C_6 au cours de la transition de phases augmente avec la vitesse à laquelle on refroidit la phase nématique. Or, indépendamment du type de cinétique [6,7], le temps d'incubation - temps qui s'écoule entre le début du recuit et celui de l'apparition de la phase naissante - diminue lorsque le nombre de ces sites de germination augmente. Si les valeurs, choisies ou accidentelles, des paramètres expérimentaux (température à laquelle on trempe, durée de séjour de

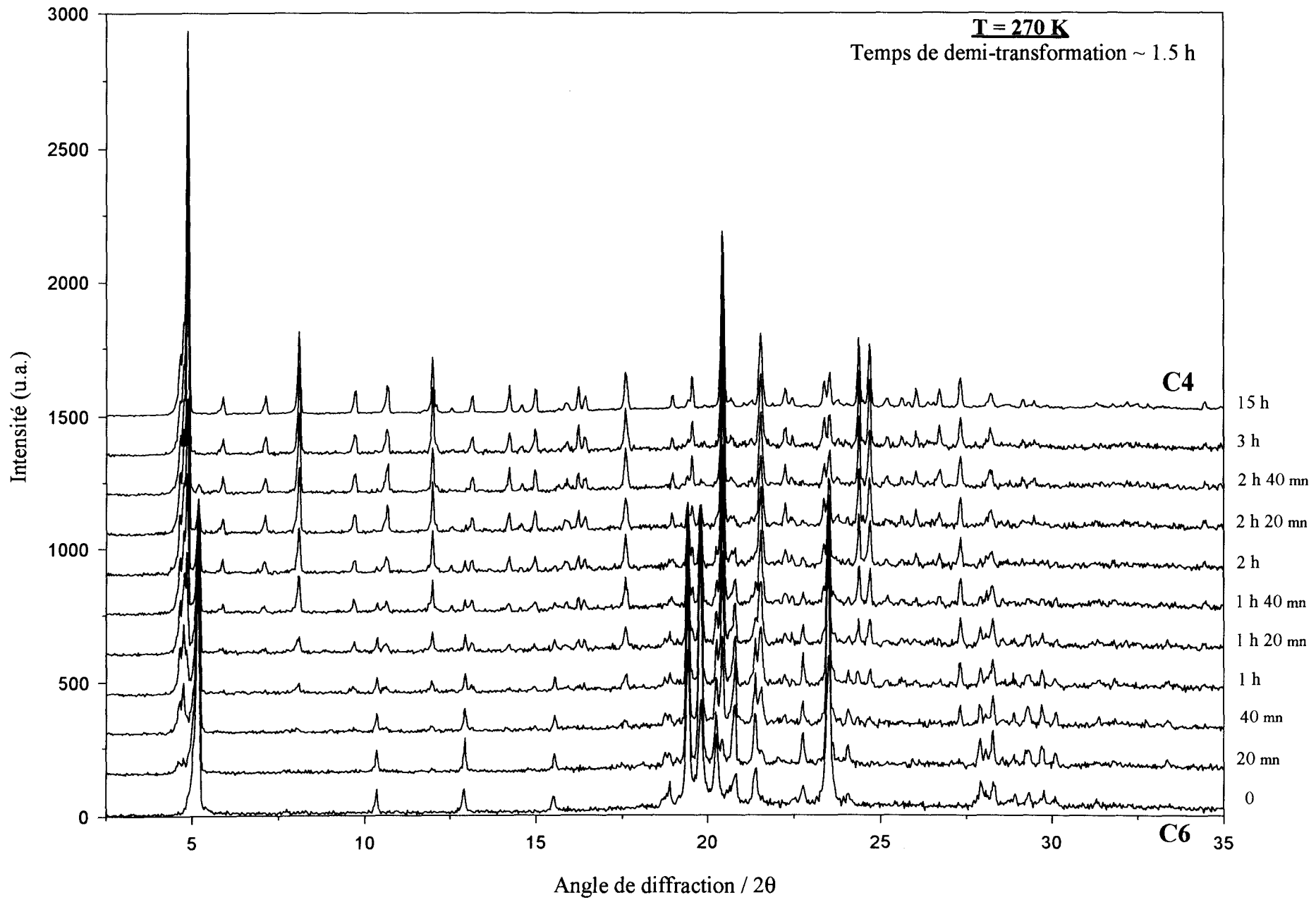


Fig. V.1 - Evolution de diagrammes de diffraction X sur poudres au cours de la transformation de C6 vers C4 à 270K

l'échantillon à cette température et à 270K, vitesse de refroidissement,...) sont défavorables à la multiplication de ces sites, alors le temps d'incubation peut être excessivement long. Puisque notre but était de déterminer les transformations possibles de la phase C_6 , nous avons préféré ne pas trop nous attarder à étudier l'influence des différents paramètres sur la cinétique de transformation de C_6 vers C_4 .

II.1.3 Recuit après refroidissement lent

La vitesse choisie est de 2 K/mn. L'échantillon est refroidi jusqu'à 110K. Il y subit ensuite un recuit de 2 heures. Puis, un réchauffement continu de la phase C_5 donne, aux alentours de 210K, la phase C_6 que l'on soumet enfin à des isothermes proches de l'ambiante. Les résultats les plus intéressants sont obtenus lors de l'isotherme effectué à 290K. Pour tous les isothermes effectués à des températures inférieures, nous constatons que les pics de diffraction de la phase C_6 sont inchangés ; la transformation de C_6 , si elle peut avoir lieu à ces températures, nécessiterait des durées de recuit plus longues que celles programmées lors de notre étude.

Nous constatons (figure V.2) que la phase C_6 se transforme en une autre phase, différente de C_4 . C'est la preuve indéniable que, proche de l'ambiante, il existe bel et bien une phase différente et de C_4 et de C_6 . L'analyse qualitative du diagramme (nombreux pics fins sur toute la gamme de 2θ) permet de supposer qu'il s'agit d'une phase cristalline. Nous appellerons C_7 cette nouvelle phase de MBBA. Les tentatives de détermination de structure cristalline de cette phase n'ont pas pu aboutir à des résultats satisfaisants.

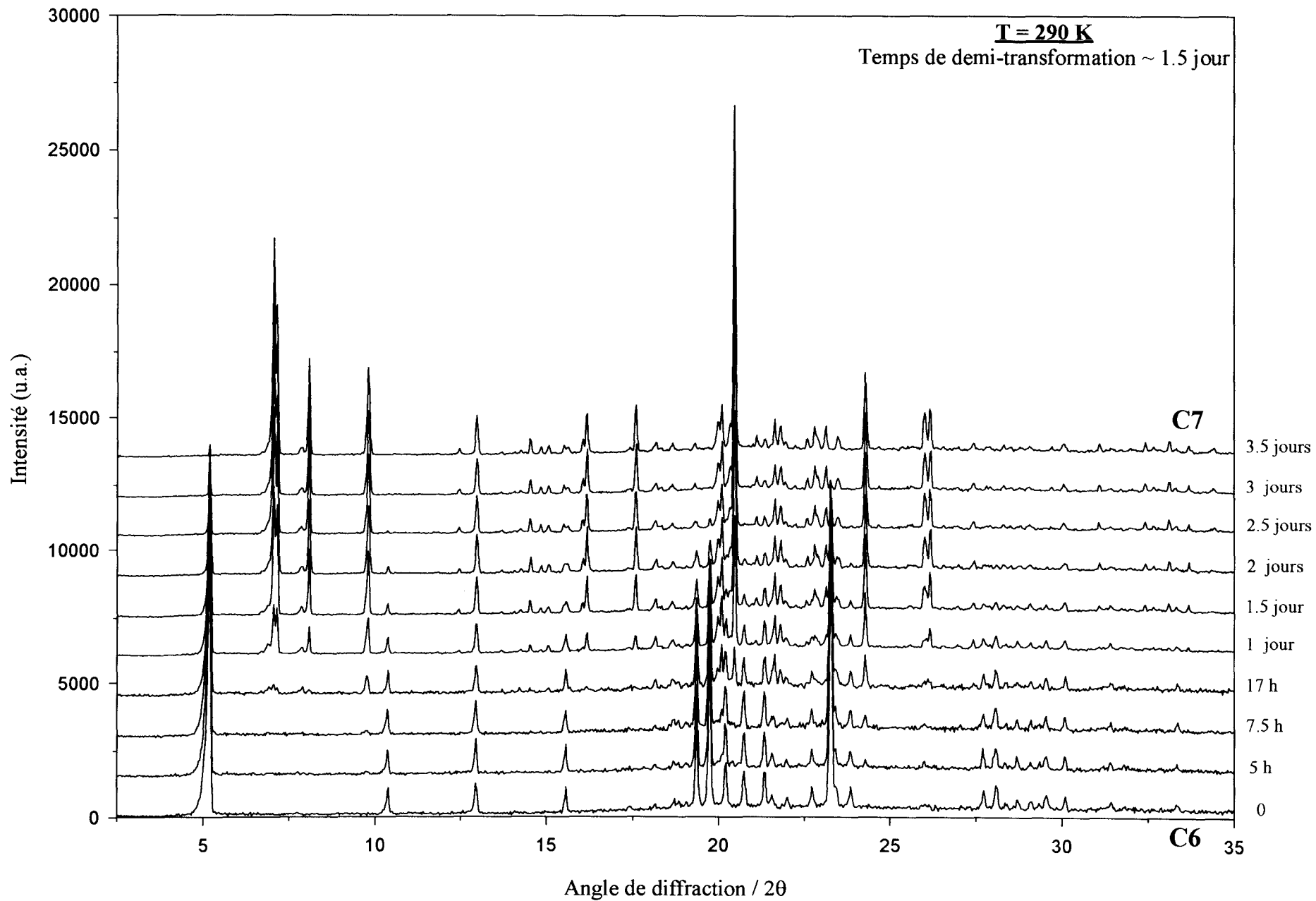


Fig. V.2 - Evolution de diagrammes de diffraction X sur poudres au cours de la transformation de C6 vers C7 à 290K

II.2 Traitement thermique isotherme de la phase C₄

La phase C₄ est obtenue à partir d'un réchauffement par paliers de la phase C₀, chaque palier correspond à une transformation décrite dans le diagramme de phases. Comme le montre la figure V.3, un maintien isotherme à 290K a permis d'obtenir une nouvelle phase (C₇ ?). Nous avons pu reproduire plusieurs fois ce résultat mais le temps d'incubation peut être de quelques heures à plusieurs jours. Lors de nos investigations, un temps d'incubation de seulement quelques heures était plutôt considéré comme une providence.

Tableau V.1 - Angle de diffraction 2θ de la phase C₇

2 θ_a	7.133	8.137	13.049	*13.791	*14.336	*14.894	15.170	16.216	18.273
2 θ_b	7.076	*7.158	*7.871	8.0867	*9.813	*12.464	12.990	*14.540	*14.846
2 θ_a	*18.406	18.723	*19.165	19.408	*19.719	20.118	20.408	20.524	*20.890
2 θ_b	15.075	*15.506	*15.627	*16.062	16.173	*17.413	*17.594	18.166	18.646
2 θ_a	*21.098	21.384	21.722	21.907	22.069	22.313	22.862	22.985	23.200
2 θ_b	19.291	*19.985	20.094	20.327	20.467	*21.110	21.346	21.697	21.802
2 θ_a	23.589	24.395	*25.714	*25.879	26.116	26.245	*27.370	27.589	*27.851
2 θ_b	21.943	22.211	22.576	22.795	22.883	23.133	23.482	24.280	26.005
2 θ_a	27.971	*28.334	*28.585	*28.885	*29.156	*29.510	30.185	*32.899	34.505
2 θ_b	26.164	27.430	27.897	30.042	*31.076	*32.410	*33.093	*33.662	34.406

Le tableau V.1 ci-dessus donne les positions des pics de diffraction de la phase naissante. Entre 0° et 35°, on dénombre 27 pics dont les angles de diffraction coïncident à 0.1° près (en caractère typographique gras dans le tableau) avec ceux de la phase C₇ précédemment citée. Dans ce tableau, 2 θ_a correspond aux angles de diffraction de la phase C₇ issue de C₄ alors que 2 θ_b correspond à ceux

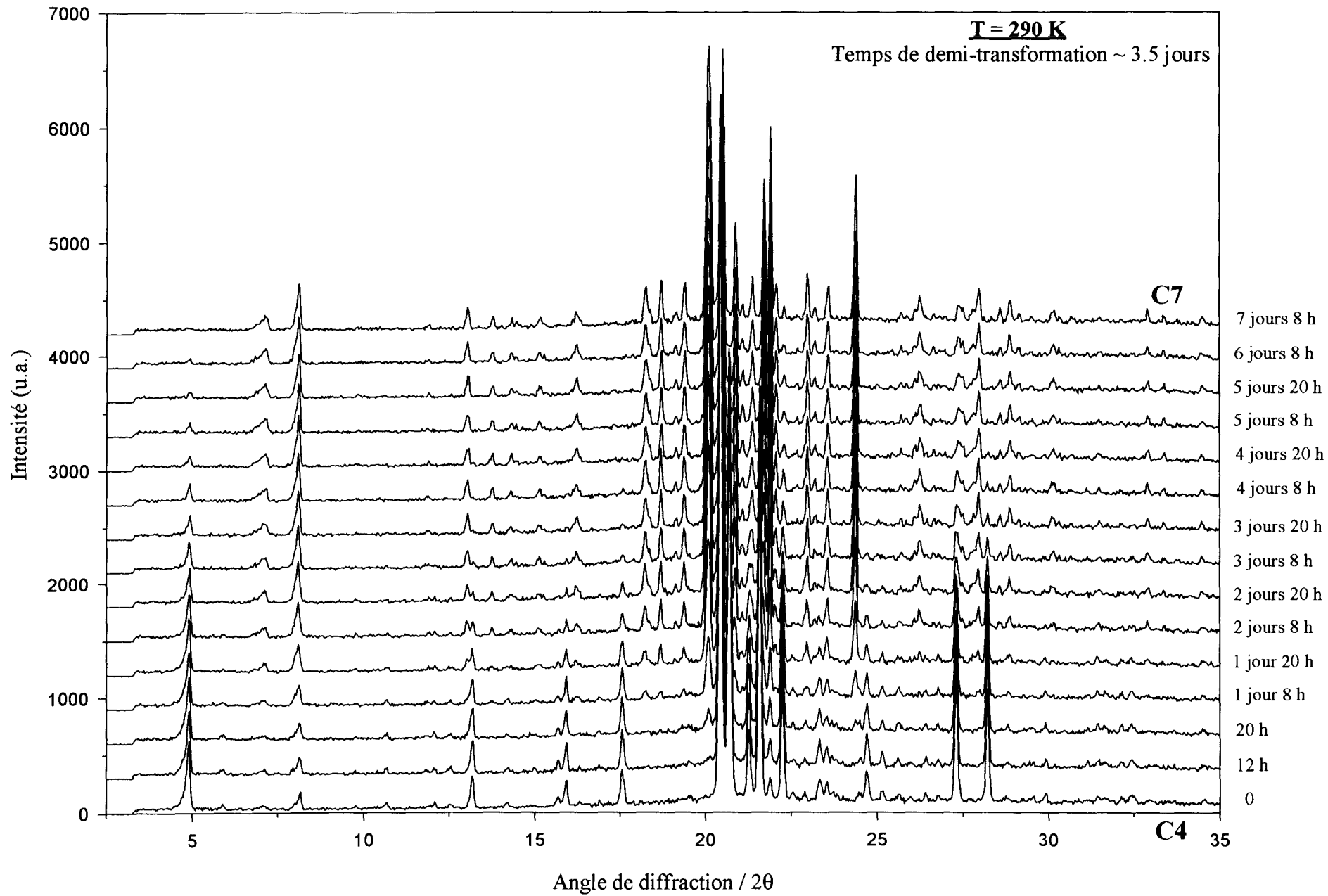


Fig. V.3 - Evolution de diagrammes de diffraction X sur poudres au cours de la transformation de C4 vers C7 à 290K

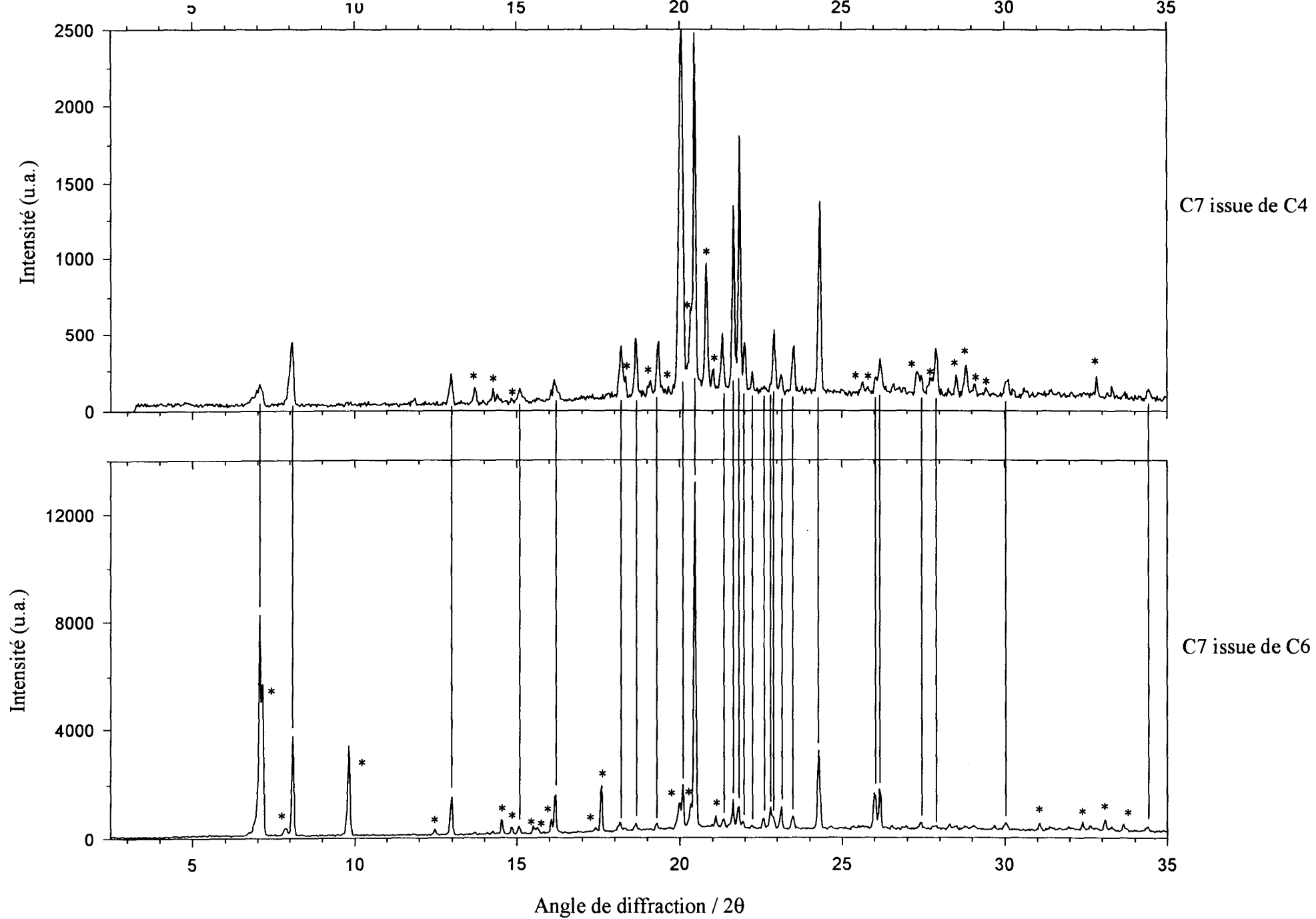


Fig.V.4 - Comparaison de deux diagrammes de la phase C7 : le premier correspond à C7 issue de C4 et le deuxième à C7 issue de C6

de la même phase mais issue de C_6 . Le traitement mathématique des phénomènes de diffraction étant assez complexe, il est peu probable que des diagrammes de diffraction ayant autant de pics situés aux mêmes positions puissent correspondre à des structures cristallines différentes. Cela étant, la phase cristalline obtenue à partir de C_4 n'est autre que C_7 . La figure V.4a montre que les intensités aux petits angles sont beaucoup moins intenses que celles aux grands angles, alors que sur la figure V.4b c'est globalement l'inverse. Les pics qui apparaissent sur un diagramme mais pas sur l'autre sont repérés par des astérisques. Les extinctions apparentes seraient dues à un phénomène d'orientation préférentielle. Dans cette interprétation, la nature de la phase mère importe peu. En effet, même pour les phases C_7 issues uniquement de C_4 au cours d'autres expériences, les intensités des pics situés aux mêmes positions sont différentes.

III. TRAITEMENTS THERMIQUES ANISOTHERMES

Lorsqu'une phase cristalline est refroidie avant que sa fusion ne soit complète, la phase nématique se transforme systématiquement en la phase qui vient de lui donner naissance (figures V.5, V.6). La phase nématique peut donc très bien se transformer par exemple en phase C_4 à condition qu'il y ait encore quelques germes cristallins au début de l'opération de refroidissement. Nous avons constaté qu'une phase nématique exempte de germes de C_4 ou de C_7 conduit toujours à la phase C_6 . Un refroidissement lent d'une phase nématique "pure" est donc une condition nécessaire et suffisante pour reproduire la phase C_6 . Nous avons observé que le retard à la transition diminue avec la vitesse de refroidissement sans toutefois disparaître.

Fig. V.5 - Phase C4 / chauffe suivie d'un refroidissement

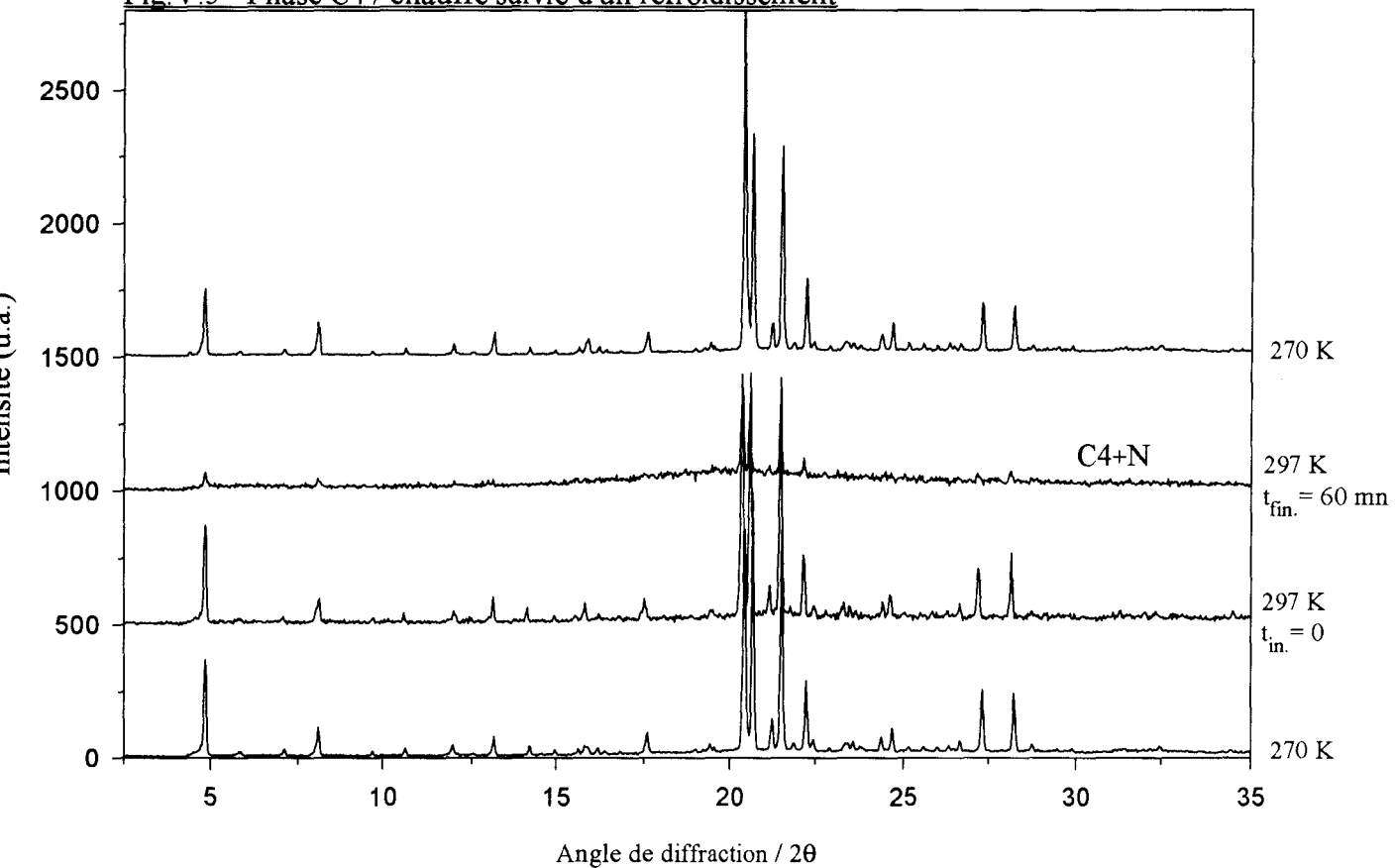
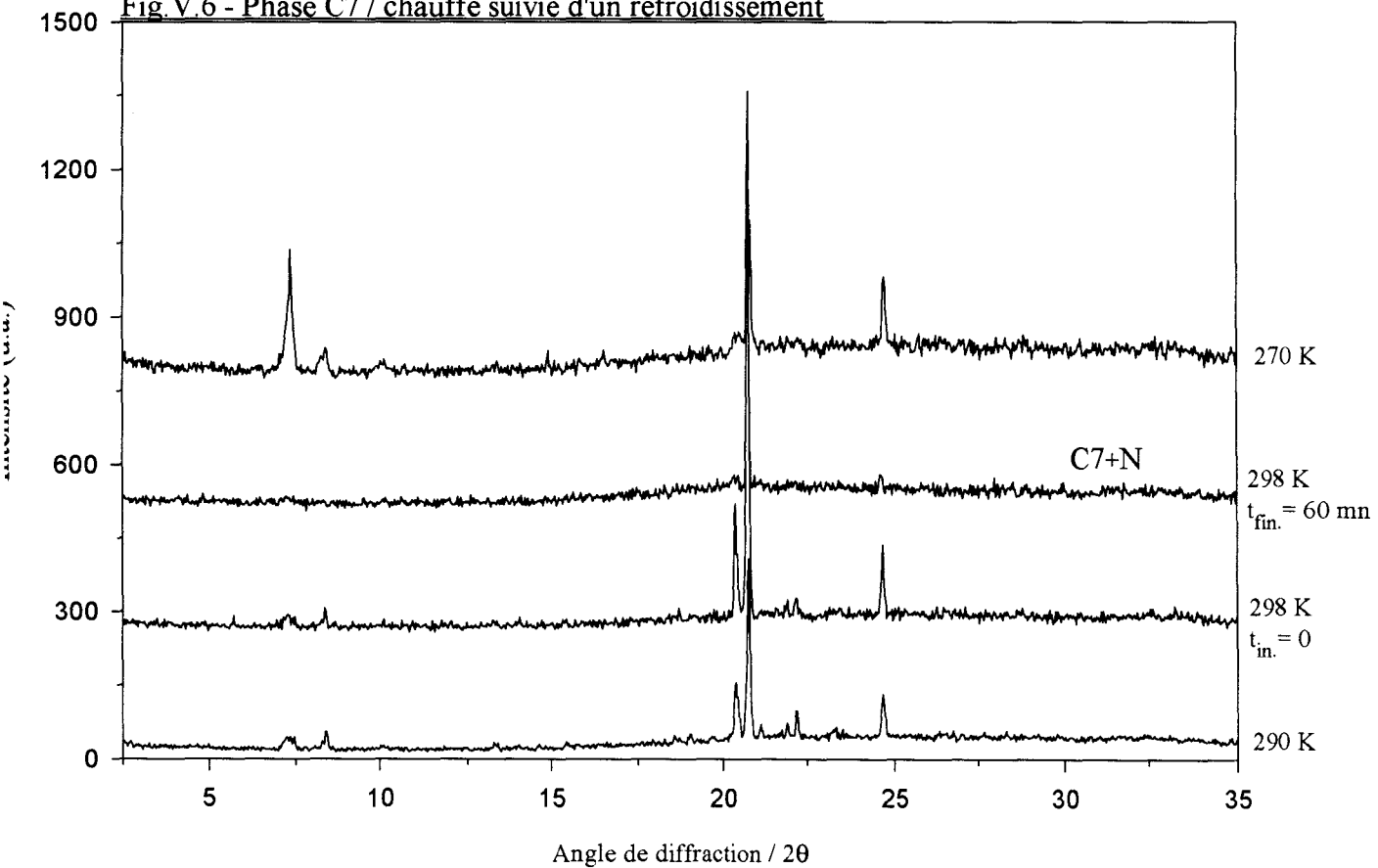


Fig. V.6 - Phase C7 / chauffe suivie d'un refroidissement



IV. CONCLUSION

Nos mesures montrent que la phase C_4 peut être obtenue à partir de la phase C_6 mais que la cinétique de cette transformation est encore mal maîtrisée. Puisque la transformation inverse n'a jamais été observée, nous pouvons supposer que la phase C_4 est plus stable que la phase C_6 dans le domaine de température exploré.

Une nouvelle phase cristalline, que nous notons C_7 , peut apparaître au cours d'un isotherme, à 270K à partir de C_6 et à 290K à partir de C_4 . Aucune transformation inverse n'a jamais été constatée. La phase C_7 obtenue ne subit aucune modification ni au cours de différents maintiens isothermes, ni au cours d'une descente et d'une remontée en température. Nous pouvons ainsi supposer que, de toutes les phases cristallines connues de MBBA, C_7 est la plus stable. Comme nous le verrons dans la prochaine partie, les mesures effectuées par analyse enthalpique différentielle confirment ce résultat.

Les traitements thermiques anisothermes montrent que la phase nématique peut se transformer en phase C_4 au cours d'un refroidissement. Il suffit pour cela qu'il y ait quelques germes de la phase cristalline au sein du nématique. La reproduction de la phase C_6 à partir d'une phase nématique issue de C_4 nécessite donc un recuit prolongé de plusieurs heures à l'ambiante de la phase nématique .

Section 2

ANALYSE CALORIMETRIQUE

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

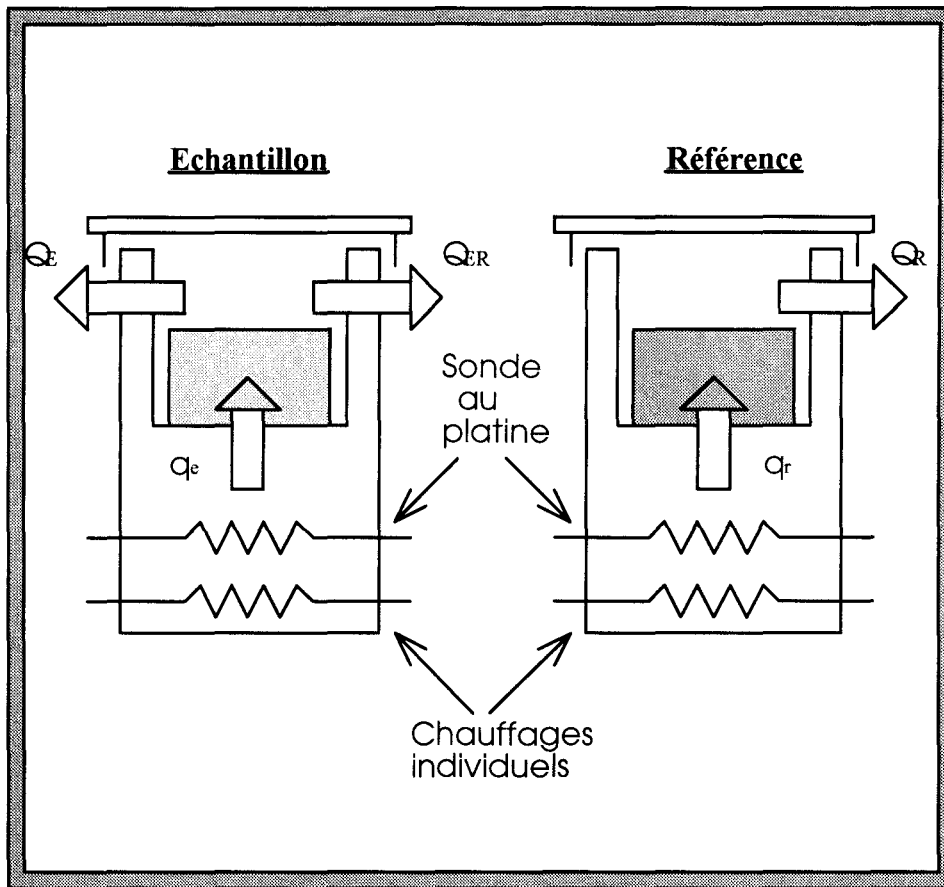
I.1 Principe

L'analyse enthalpique différentielle, désignée par DSC (Differential Scanning Calorimetry), est couramment utilisée pour étudier les transformations de phases. Tous nos thermogrammes sont obtenus à l'aide de l'appareil DSC7 commercialisé par Perkin Elmer.

La partie essentielle de l'appareil est schématisée par la figure V.7. La cellule, dont la température est constante ou variable selon le programme choisi, contient l'échantillon étudié (E) et un corps de référence (R). Une variation de température de la cellule peut produire une ou des réactions exc- et/ou endothermiques de l'échantillon. Deux couples thermoélectriques permettent de mesurer respectivement les températures de E et de R : l'écart de température entre E et R est traduit par l'appareil en écart de puissance à fournir pour compenser la différence. On peut mesurer ainsi, au cours d'une transformation de phases, la quantité $dQ_E/dt - dQ_R/dt$; Q_E étant l'énergie thermique transférée de l'échantillon à l'enceinte et Q_R l'énergie thermique transférée de la référence à l'enceinte.

Une description plus détaillée des échanges thermiques mis en jeu au cours d'une expérience de DSC est présentée dans d'autres ouvrages [8,9,10,11]. Notons simplement qu'on y propose de relier la forme d'un thermogramme au type de transition de phases (1er ou 2nd ordre).

Fig. V.7 - Schéma d'une tête de mesure



Q_E : énergie thermique transférée de l'échantillon à l'enceinte

Q_R : énergie thermique transférée de la référence à l'enceinte

q_e : énergie thermique transférée de la résistance chauffante à l'échantillon

q_r : énergie thermique transférée de la résistance chauffante à la référence

dQ_E/dt : flux thermique entre échantillon et enceinte

dQ_R/dt : flux thermique entre référence et enceinte

dQ_{ER}/dt : flux thermique entre échantillon et référence

dq_e/dt : flux thermique entre résistance chauffante et échantillon

dq_r/dt : flux thermique entre résistance chauffante et référence

T_E : température de l'échantillon

T_R : température de la référence

T_P : température programmée

I.2 Caractéristiques de l'appareil DSC7

Le système d'appareillage utilisé permet d'effectuer des mesures à basse température jusqu'à -180°C . Nous avons utilisé de l'azote liquide comme fluide réfrigérant et de l'hélium comme gaz d'échange. On peut choisir une vitesse de chauffe ou de refroidissement allant de $0.1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ à $200^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Les expériences d'analyse enthalpique différentielle ont le mérite d'être des procédés rapides mais nécessitent un étalonnage de l'appareil de mesure sur la totalité de l'intervalle de température à explorer. Dans le cas de l'étude de MBBA, le domaine de température qui nous intéresse se situe entre -100°C et 40°C . L'étalonnage de DSC7 a été effectué avec de l'eau et de l'adamantane. La température de transition solide-solide de l'adamantane et l'énergie correspondante sont respectivement égales à -64.5°C et 24.81J/g . La sensibilité en température est estimée à 0.1°C et la précision des mesures d'énergie est de 0.1% .

II. PRESENTATION DE THERMOGRAMMES DE MBBA

II.1 Préparation de l'échantillon

Nous plaçons MBBA en phase nématique dans une capsule en aluminium de volume $50\mu\text{l}$. Avant de sceller la capsule, on vérifie sur un banc chauffant que le produit ne s'écoule pas lorsqu'on le fait passer à l'état liquide. Ceci permet d'éviter une interprétation erronée liée à l'état de l'interface capsule-produit. Nous avons utilisé des produits de masses différentes, parfois inférieures au milligramme, au cours de nos investigations. Les thermogrammes obtenus au cours d'un réchauffement ont la même allure que ceux représentés sur les figures V.8 et V.9. Ces résultats sont en accord avec ceux que l'on trouve dans la littérature [4,12,13].

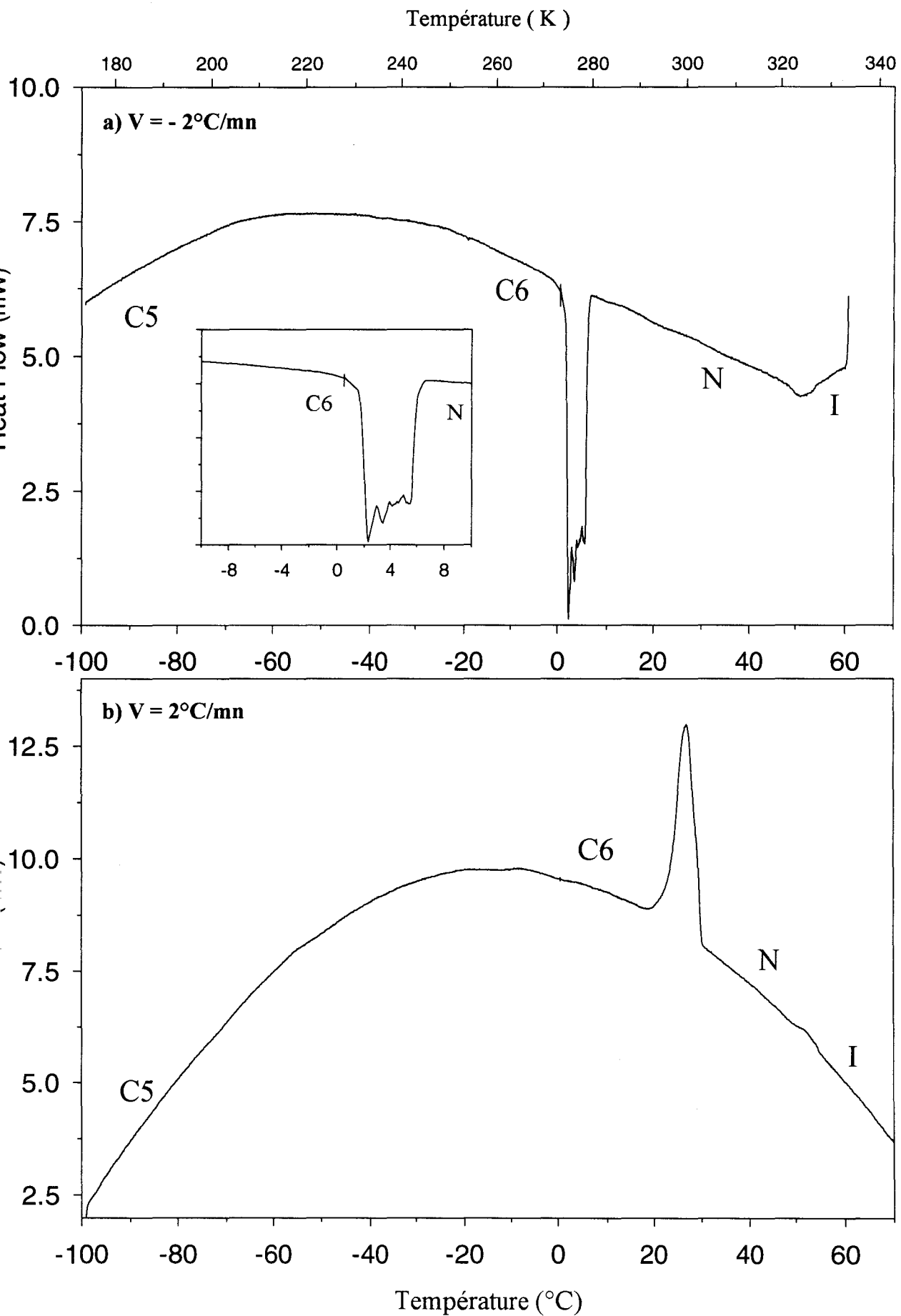


Fig. V.8 - Thermogrammes correspondant à un refroidissement/réchauffement lent

II.2 Thermogramme obtenu au cours d'un refroidissement/réchauffement lent

II.2.1 Mode opératoire

Nous avons utilisé des vitesses de refroidissement inférieures à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ pour favoriser la cristallisation complète de MBBA. Pour des vitesses plus élevées, on risque de provoquer un surrefroidissement important jusqu'à une température nettement inférieure à la température de cristallisation. Ceci favoriserait une trempe totale ou partielle de l'échantillon, une trempe partielle faisant apparaître un mélange de phases cristalline et nématique gelée.

Après avoir entièrement cristallisé MBBA, nous effectuons un recuit de la phase C₅ pendant une heure à -100°C . Nous réchauffons ensuite l'échantillon jusqu'à la fusion nématique, le thermogramme correspondant à cette remontée est représenté sur la figure V.8b. La vitesse de chauffe n'a pas d'incidence sur la nature des phases obtenues au cours de ce réchauffement continu.

II.2.2 Commentaires

Au cours de la cristallisation de la phase nématique, on obtient des pics en "dents de scie" (fig V.8a). Des observations au microscope optique permettent d'avoir au moins une interprétation possible. En effet, la phase C₆ croît dans la phase nématique sous forme d'aiguilles et ceci pourrait être à l'origine des multiples pics de cristallisation sur le thermogramme. Certes, les textures observées au microscope optique seront décrites dans le prochain chapitre mais, il s'avère nécessaire d'en aborder certaines parties dans ce paragraphe. La cristallisation étant un phénomène exothermique, la chaleur dégagée pourrait réchauffer la masse avoisinante non cristallisée. La température est alors inhomogène au sein

de l'échantillon. Le réchauffement local provoque donc une observation différée de la cristallisation sur le thermogramme.

La transition $C_5 \rightarrow C_6$ annoncée dans le diagramme de phases n'apparaît pas sur le thermogramme. L'explication en est simple : l'énergie associée à cette transition de phases est probablement faible et nos mesures de DSC n'ont pas permis d'observer le signal correspondant. Les mesures effectuées sur le pic au voisinage de l'ambiante permettent de déterminer la température et l'énergie de transition $C_6 \rightarrow N$: $T_6 = 23.14^\circ\text{C}$; $\Delta H_6 = 58.08 \text{ J/g}$. Son entropie de fusion est donc égale à 0.196 J/g/K . On observe un pic endothermique de faible amplitude à 50°C . Il correspond indiscutablement à la transition $N \rightarrow$ Isotrope. Bien qu'assez faible, l'énergie de transition correspondante a pu être mesurée (1.81 J/g) et l'entropie de fusion isotrope calculée est égale à $5.6 \times 10^{-3} \text{ J/g/K}$.

II.3 Thermogramme obtenu après une trempe

II.3.1 Mode opératoire

Toutes nos opérations de trempe sont effectuées à la température -160°C et à une vitesse supérieure à 40°C/mn . Ces paramètres de trempe sont totalement empiriques et divers auteurs [12,13] considèrent que 40°C/mn est la vitesse critique de trempe. Après ce refroidissement rapide, la température de la tête de mesure de la DSC ne se stabilise qu'au bout de quelques minutes. L'échantillon est ensuite réchauffé jusqu'à -100°C à raison de 10°C/mn et y subit un recuit d'au moins 30mn. Aucune mesure n'est faite au cours de ce traitement thermique préliminaire. Pour terminer, on augmente continûment la température jusqu'à 60°C . Le thermogramme correspondant est représenté sur la figure V.9. La vitesse de chauffe choisie, égale à 5°C/mn , permet de mettre en exergue les

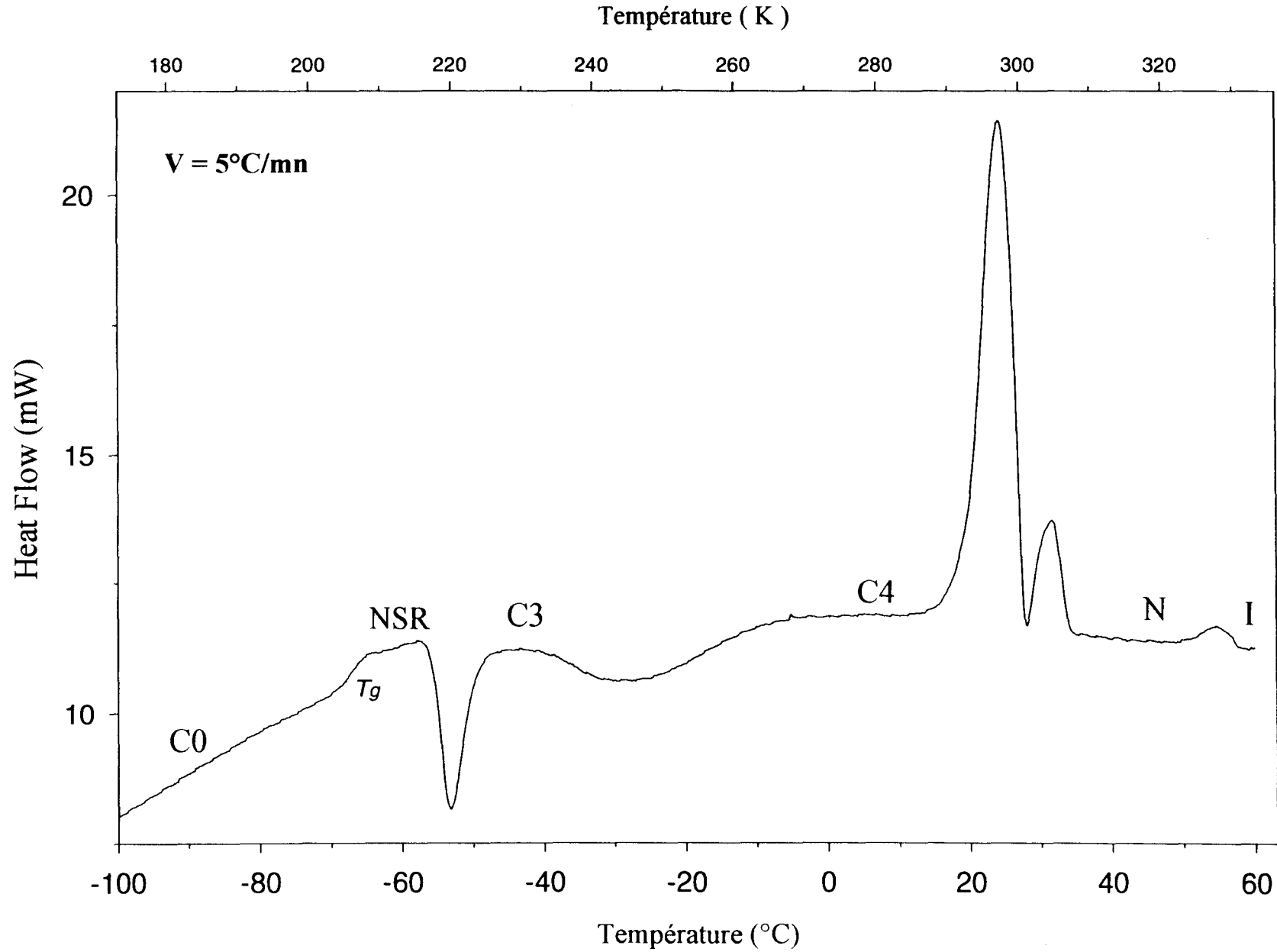


Fig.V.9 - Thermogramme enregistré au cours d'un réchauffement continu de la phase C_0 jusqu'à la phase isotrope

transformations de phases auxquelles on s'intéresse. Nous verrons par la suite que la vitesse de chauffe joue un rôle important dans l'élaboration de ces phases.

II.3.2 Commentaires

Une transition vitreuse apparaît aux environs de -70°C . Son apparition prouve que la phase nématique est figée lors de l'opération de trempe ; son amplitude permet d'estimer la qualité de la trempe effectuée. La transformation de C_0 vers C_1 et de C_1 vers C_2 est due à une restructuration, les enthalpies de transformations mises en jeu sont faibles et nous ne mesurons ainsi que la transformation globale de C_0 vers C_3 au cours du réchauffement continu. La phase C_3 se transforme ensuite en une autre phase métastable C_4 . Ces transformations de phases sont conformes à celles observées lors des expériences par diffraction X. Sur les thermogrammes, le recouvrement partiel des pics au voisinage de l'ambiante rend difficile l'identification des phases issues de C_4 . Toutes nos démarches ultérieures sont motivées par la caractérisation des transformations de phases proche de l'ambiante.

III. ETUDE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES

AU VOISINAGE DE L'AMBIANTE

III.1 Introduction

Nous avons effectué des traitements thermiques isothermes et anisothermes des phases C_4 et C_6 . Lors des opérations de trempe, les paramètres - vitesse et température de trempe - sont conformes à ceux décrits dans les paragraphes précédents.

III.2 Etude des transformations de C₄

III.2.1 Expériences à différentes vitesses de chauffe

Nous avons utilisé 11.45 mg de produit. La figure V.10 montre les résultats obtenus aux vitesses suivantes : 2°C/mn, 5°C/mn, 10°C/mn, 20°C/mn. La transformation de C₄ dépend fortement de la vitesse de réchauffement. Qualitativement, on constate l'apparition d'un pic exothermique vers 20°C sur le thermogramme enregistré à 2°C/mn. Nous supposons que ce pic existe aussi à d'autres vitesses mais que le chevauchement des pics ne permet pas de le distinguer. A ce stade de notre étude, nous ne pouvons pas déterminer la transformation que reflète ce pic exothermique.

Toutefois, nous pouvons annoncer avec certitude qu'à l'issue de la transformation de C₃, MBBA est dans la phase C₄. Au-delà du massif de pics exo-endothérmiques, et en deçà de la fusion isotrope, la phase nématique est la phase la plus stable. Le premier pic endothermique met donc en jeu la phase C₄ et le deuxième la phase nématique. Le recouvrement des pics rend difficile les analyses quantitatives. De ce fait, il nous a été difficile d'en extraire les énergies de transformations de phases. En ce qui concerne les températures de transitions de phases, elles sont définies par l'intersection de la ligne de base et du front de face des pics. On les notera par T_{onset} conformément à la dénomination figurant dans le logiciel de traitement de données de DSC7. La température au sommet d'un pic, notée par T_{peak} , permet d'estimer la durée pendant laquelle se produit la transition de phases. La durée nécessaire pour transformer entièrement la phase mère est alors calculée de la façon suivante :

$$\Delta t = (T_{peak} - T_{onset})/V \text{ où } V \text{ est la vitesse de chauffe}$$

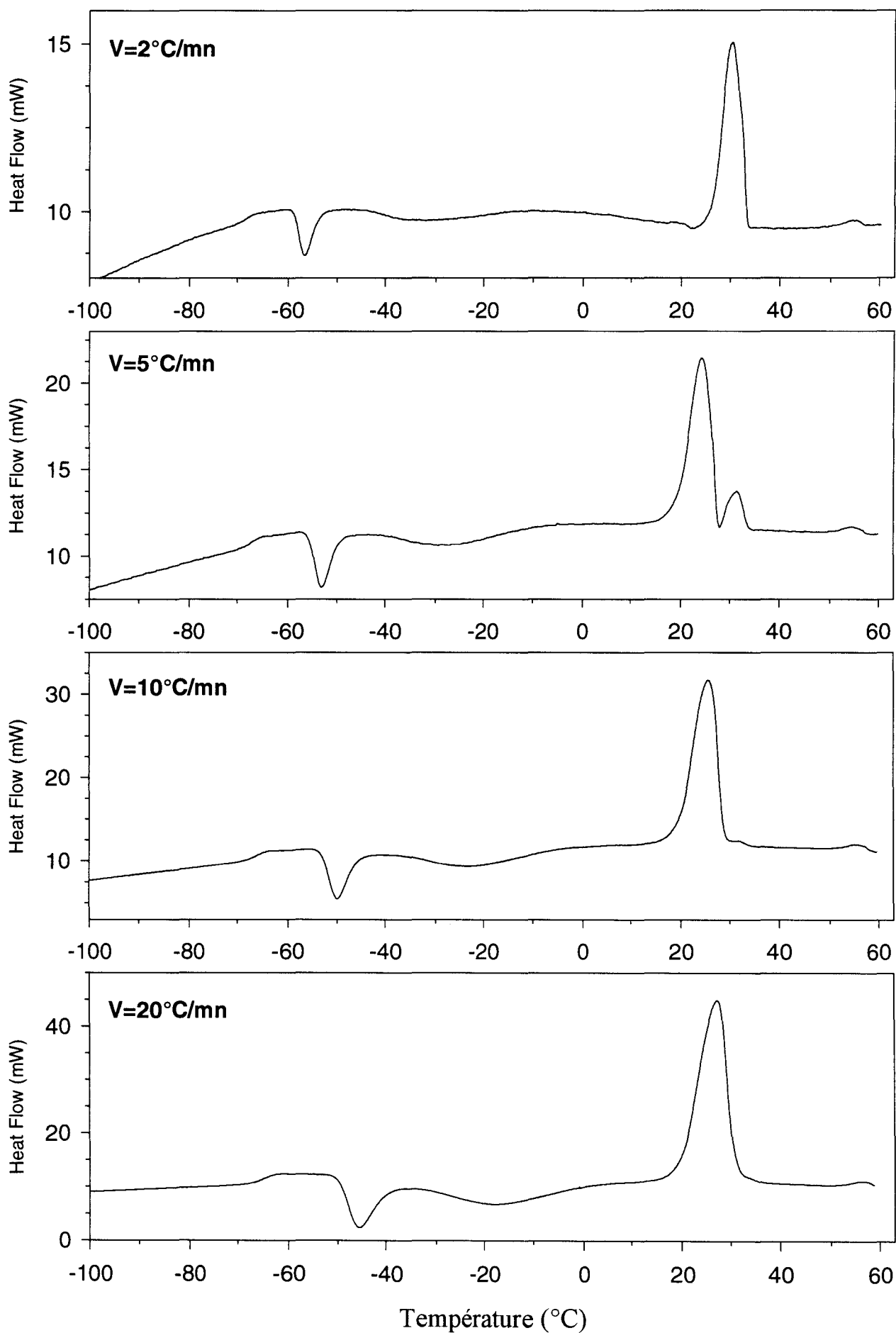
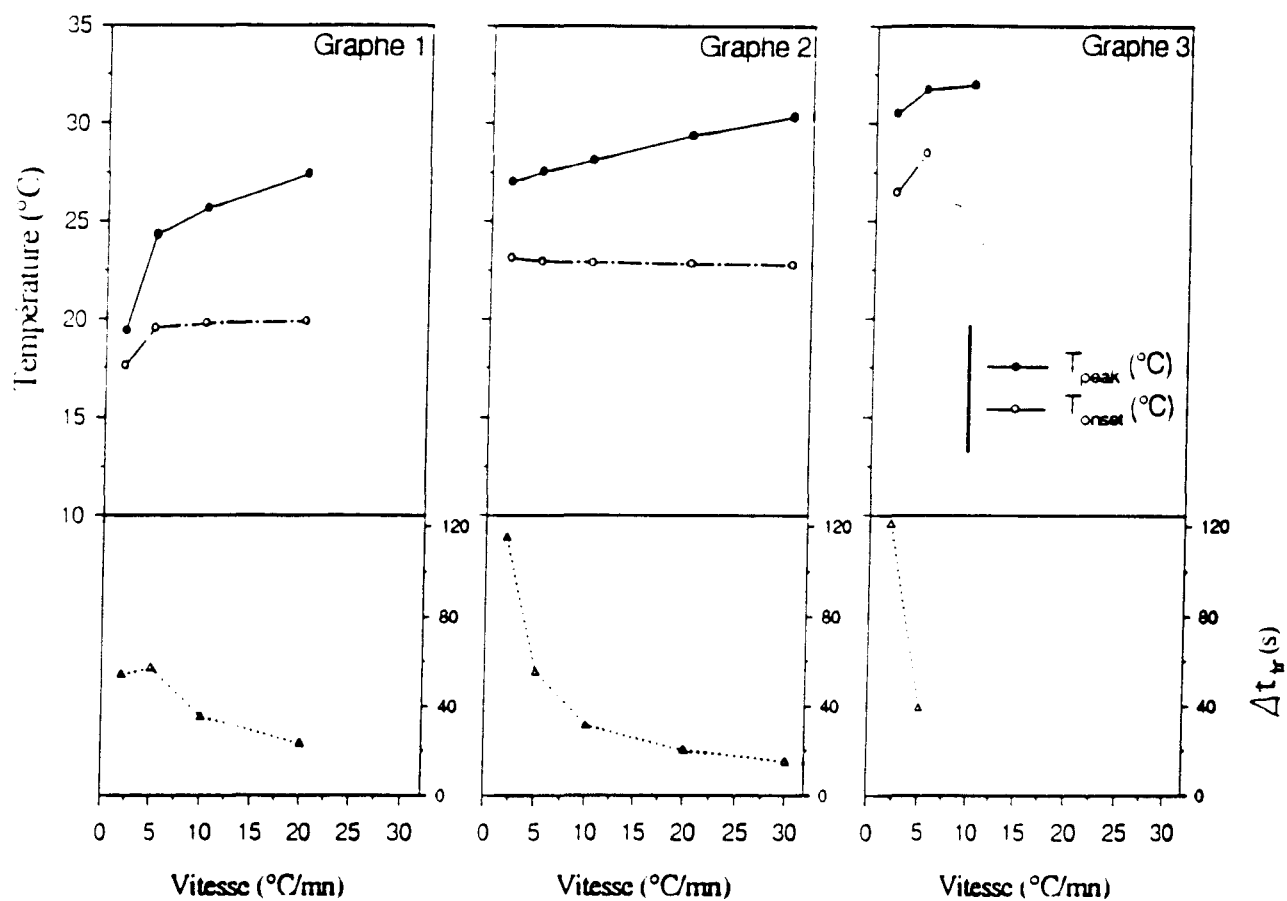


Fig.V.10 - Thermogrammes obtenus à différentes vitesses de chauffe

**Fig. V.11 - Evolution des températures de transformations de phases
en fonction de la vitesse de chauffe**



**Tableau V.2 - Valeurs des températures de transformations de phases
en fonction de la vitesse de chauffe**

Vitesse (°C/mn)		2	5	10	20	30
C4	T _{onset}	17.60	19.56	19.77	19.89	
	T _{peak}	19.4	24.29	25.65	27.44	
	Δt (s)	54	57	35	23	
C6	T _{onset}	23.14	22.92	22.88	22.79	22.72
	T _{peak}	26.98	27.49	28.11	29.38	30.34
	Δt (s)	115	55	31	20	15
C7	T _{onset}	26.46	28.44			
	T _{peak}	30.51	31.69	31.97		
	Δt (s)	121	39			

Les valeurs des températures T_{onset} et T_{peak} ainsi que celles de Δt pour les deux pics endothermiques sont reportées dans le tableau V.2. On y a aussi reporté les valeurs correspondant à la transition $C_6 \rightarrow N$. Nous représentons sur la figure V.11 leurs évolutions en fonction de la vitesse de chauffe : le graphe 1 correspond au premier pic et le graphe 3 au deuxième pic. Nous avons reporté sur le graphe 2 les résultats relatifs à la phase C_6 .

Sur les thermogrammes, on constate que lorsqu'on réchauffe l'échantillon à $20^\circ\text{C}/\text{mn}$, on observe un seul pic de fusion nématique - celui de C_4 . Nous en avons pu mesurer l'enthalpie de fusion : $\Delta H_4 = 64.82\text{J/g}$. L'entropie de fusion correspondante est égale à 0.221 J/g/K . Comme le montre le graphe 1, la température de transition mesurée à cette vitesse de chauffe s'aligne avec les températures mesurées sur le premier pic endothermique à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$. Nous déduisons que ce pic correspond à la transition de C_4 vers N . On constate sur les graphes 1 et 3 que la température T_{peak} de C_4 est plus sensible à la vitesse que ne l'est celle du deuxième pic endothermique. A des vitesses supérieures à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$, le recouvrement des pics est tel qu'il nous a été impossible de mesurer les températures T_{onset} et T_{peak} de la dernière transition de phases. Le graphe 3 montre l'existence d'une température de fusion nématique différente de celle de C_4 et de C_6 . Par ailleurs, les résultats obtenus aux rayons X montrent que la température de fusion de la phase C_7 est plus grande que celle de C_6 , elle-même supérieure à celle de C_4 . Nous pouvons supposer que, lors des expériences en DSC, le premier pic endothermique correspond à la fusion nématique de C_4 et le deuxième pic à celle de C_7 .

La diminution de la vitesse de chauffe tend à faire disparaître le premier pic endothermique et favorise l'apparition de la phase C_7 . Or, les résultats obtenus

aux rayons X montrent que la phase C₇ peut provenir de la phase C₄ au cours d'un recuit à 17°C. En supposant que la transformation peut avoir lieu à d'autres températures, on peut considérer qu'un thermogramme enregistré en remontée continue équivaut à une succession de recuits. L'intervalle de température dans lequel la transformation peut s'effectuer - qu'on appellera intervalle critique - est large et l'énergie mise en jeu au cours de la transformation continue est ainsi difficile à déceler. A une vitesse de remontée égale à 2°C/mn, le pic de fusion de C₄ est fortement convolué avec le signal exothermique correspondant à la transformation de C₄ vers C₇, ce qui explique la valeur erronée de $\Delta t(C_4)$ reportée sur le graphe 1. L'augmentation de la vitesse de chauffe tend à faire disparaître le pic de fusion de C₇. Ceci suggère que la cinétique de transformation de C₄ vers C₇ soit lente et qu'un passage rapide dans l'intervalle critique réduit la fraction transformée de C₄ en C₇. Afin de vérifier que C₇ peut être obtenue à partir de C₄ au cours d'une transformation continue, il serait intéressant de soumettre l'échantillon à des traitements thermiques isothermes et anisothermes.

III.2.2 Traitements thermiques isothermes

Les recuits ont été réalisés à 0°C, 5°C et 10°C. Après avoir trempé l'échantillon, nous le réchauffons jusqu'à la température de recuit à raison de 5°C/mn. Lorsque la durée de recuit programmée est écoulée, on le refroidit rapidement dans les mêmes conditions qu'une trempe. Nous espérons geler ainsi la ou les transformation(s) de C₄. Ensuite, l'échantillon est réchauffé jusqu'à sa fusion isotrope. Cette dernière opération de chauffe permet de connaître l'état dans lequel se trouvait le produit à l'issue du recuit. Ce cycle thermique est schématisé par la figure V.12a.

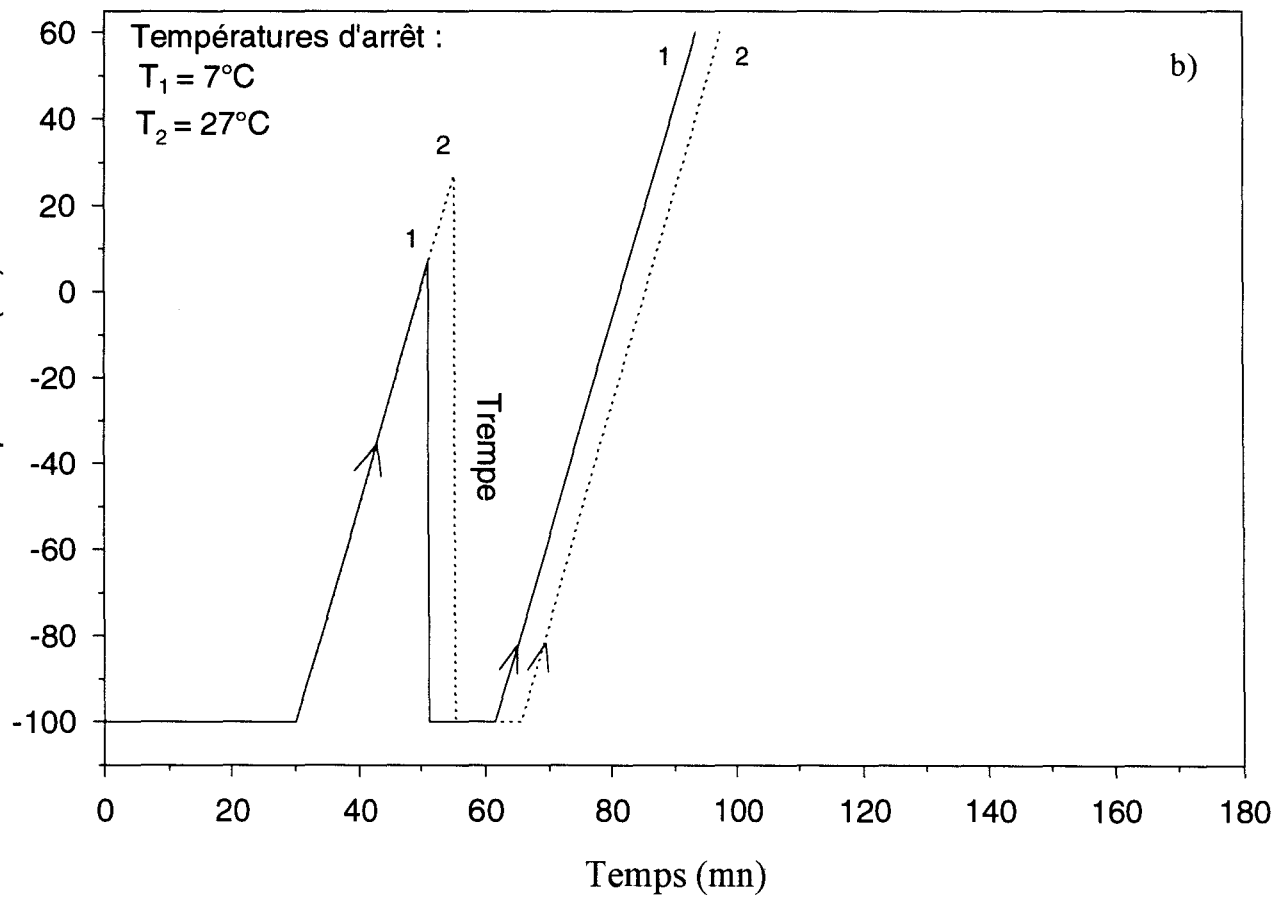
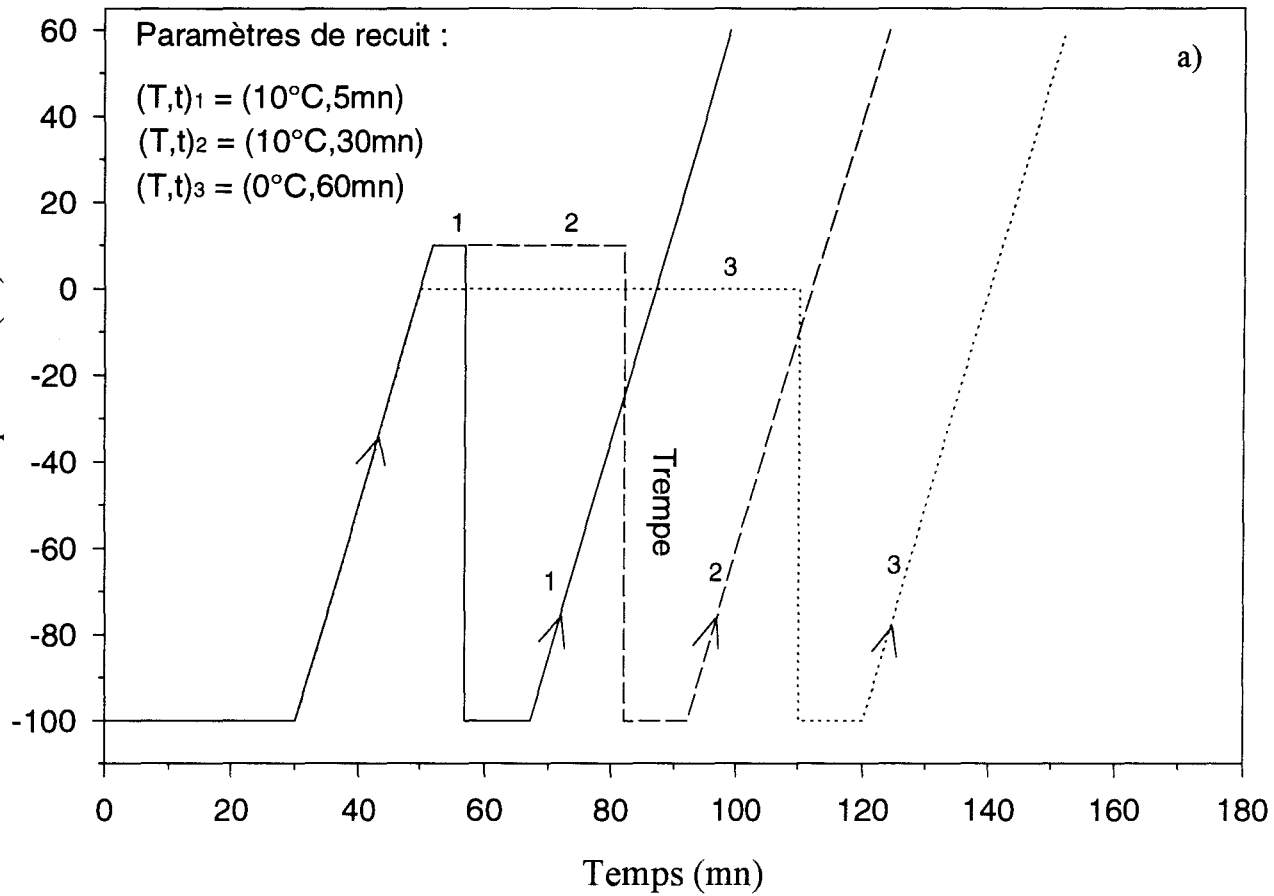


Fig.V.12 - Cycles de traitements thermiques

Sur de tels diagrammes, on représente les changements de températures et les isothermes par des droites. En toute rigueur, la courbe est plus complexe:

- La température réelle dépasse toujours la température de consigne de quelques degrés en fin de parcours. Ceci est dû à une puissance de chauffage surabondante.

- Au cours d'un isotherme, on constate des variations de la température réelle autour de la température de consigne.

Ces imperfections peuvent entraîner des gradients thermiques au sein de l'échantillon. Les figures V.13 , V.14 et V.15 montrent les résultats obtenus à différentes durées de recuit. La courbure des thermogrammes sur les figures V.13 et V.14 est due à une mauvaise stabilité de l'appareil DSC7. Ce phénomène apparaît au bout de plusieurs jours d'investigations expérimentales.

On constate que l'échantillon a subi une modification au cours du traitement thermique isotherme de C_4 . En effet, la proportion de C_7 augmente au cours du temps. Aucun "accident" n'apparaît sur le thermogramme avant la fusion de C_4 . Après un recuit de 30 mn à 10°C , un seul pic de fusion apparaît sur le thermogramme - celui de la phase C_7 ; son enthalpie de fusion est égale à 68.77J/g et l'entropie de fusion calculée est égale à 0.232 J/g/K . Nous observons la même transformation au bout de 13 h à 0°C . Nous pouvons supposer qu'à 5°C , la phase C_4 peut se transformer entièrement en C_7 . Comme nos expériences de rayons X ont montré la même transformation lors d'un recuit à 17°C , nous pouvons annoncer qu'à 0°C , 5°C , 10°C et 17°C , C_4 se transforme en C_7 mais que le temps d'incubation est plus ou moins long selon la technique expérimentale utilisée et, pour une même technique, selon l'histoire thermique de l'échantillon.

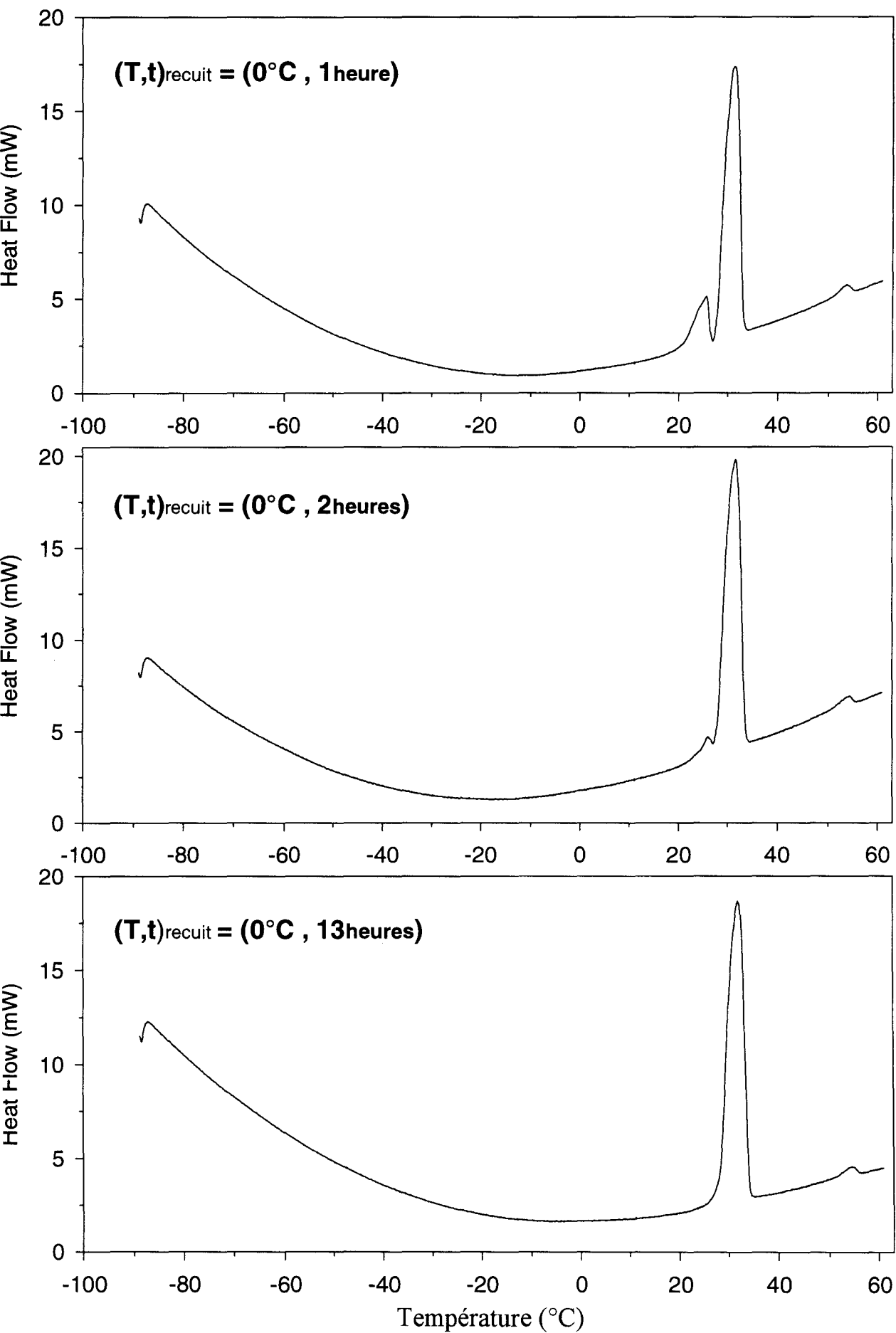


Fig.V.13 - Thermogrammes enregistrés après des traitements thermiques isothermes à 0°C

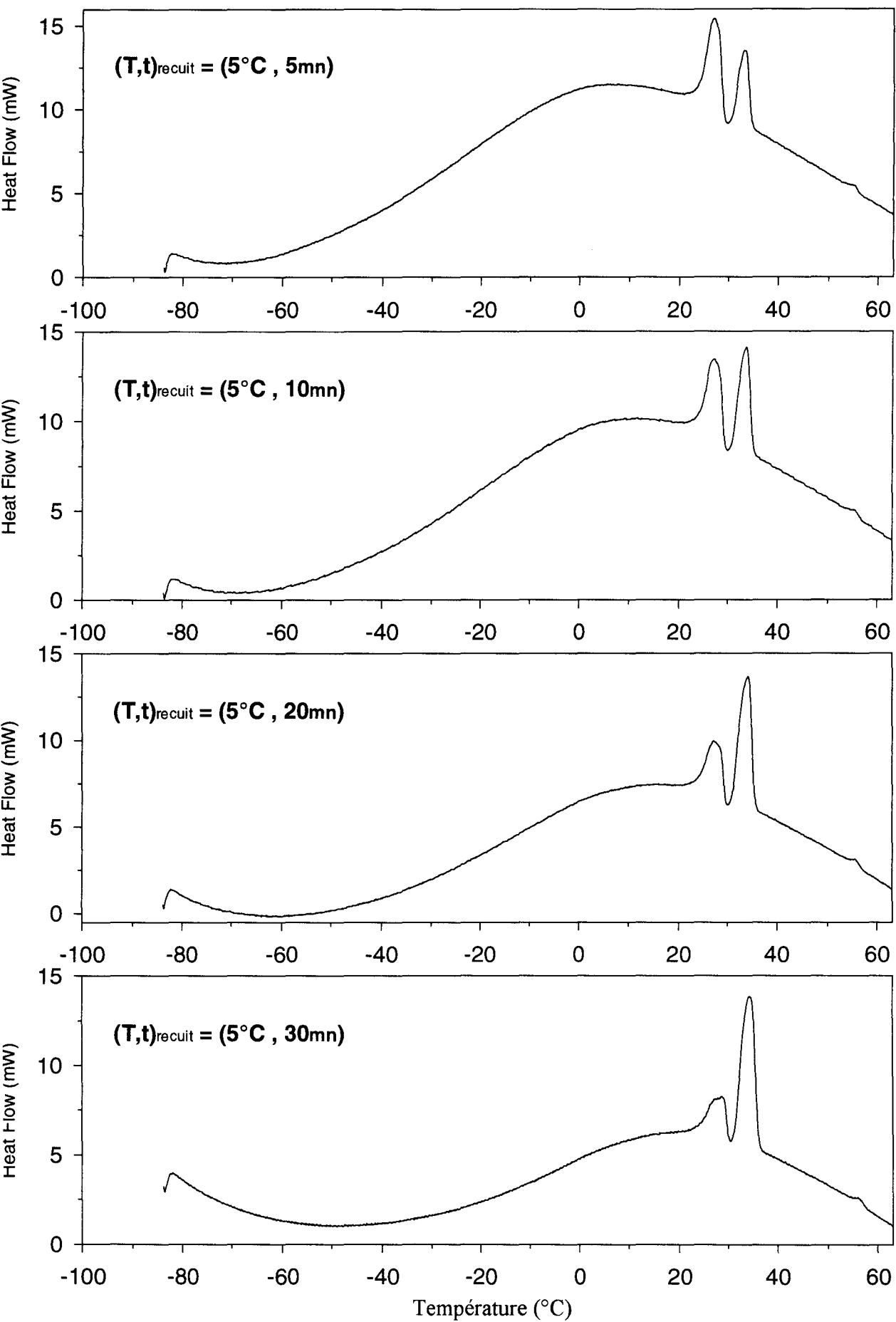


Fig.V.14 - Thermogrammes enregistrés après des traitements thermiques isothermes à 5°C

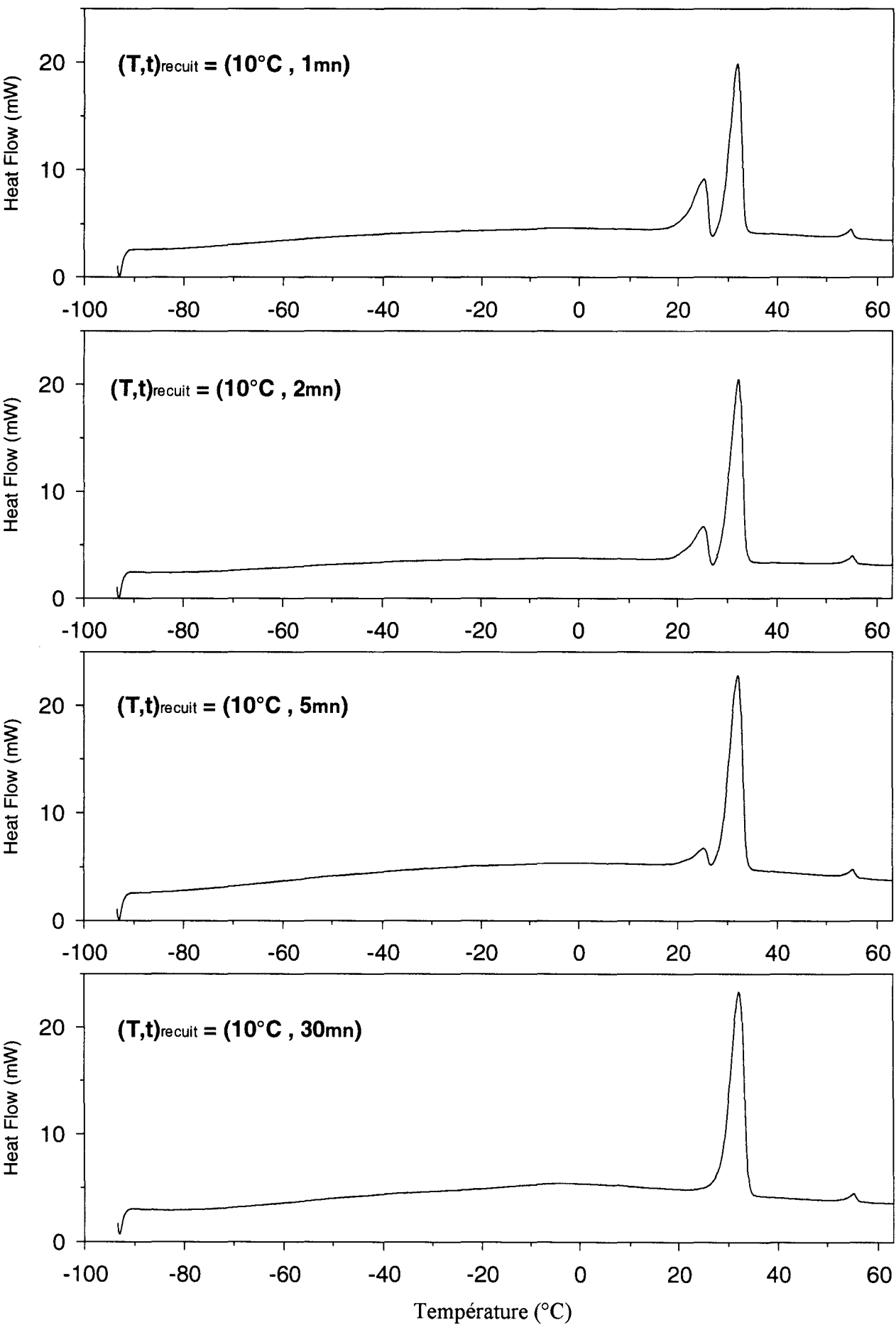


Fig.V.15 - Thermogrammes enregistrés après des traitements thermiques isothermes à 10°C

En DSC, le résidu du signal exothermique dû à cette transformation peut être à l'origine du pic exothermique apparaissant entre les pics de fusion de C₄ et de C₇.

III.2.3 Expériences à différentes températures d'arrêt

L'échantillon utilisé est le même que précédemment. La vitesse de réchauffement est fixée à 5°C/mn, considérée comme une vitesse intermédiaire. Les thermogrammes présentés dans ce paragraphe diffèrent par la température à partir de laquelle est effectuée la trempe. Cette température, que nous appellerons température d'arrêt, est située dans ou aux environs de la zone de recouvrement des pics. Concrètement, on effectue le traitement thermique suivant :

- L'échantillon est d'abord systématiquement trempé à partir de la phase isotrope
- Il est ensuite réchauffé jusqu'à la température d'arrêt (médaillon fig. V.16)
- Cet arrêt est suivi d'une trempe afin de geler l'état configurationnel du produit lors de son passage à la température d'arrêt
- Il est enfin réchauffé jusqu'à la fusion isotrope (fig. V.16)

Ce cycle thermique est illustré par la figure V.12b (page 146).

Au fur et à mesure que la température d'arrêt croît et s'approche de la température de fusion de C₄, la proportion de C₇ augmente. Sur le dernier thermogramme, enregistré après une trempe à partir de la température d'arrêt égale à 27°C, il apparaît un pic exothermique de faible amplitude au voisinage de -50°C. Ce pic peut fort bien correspondre à une transformation C₀ → C₃ et montre, dans ce cas, qu'au cours du refroidissement rapide, nous avons effectué une trempe partielle ou totale de la phase nématique. Nous considérons par la suite que la fraction volumique de la phase nématique gelée dans l'échantillon est négligeable

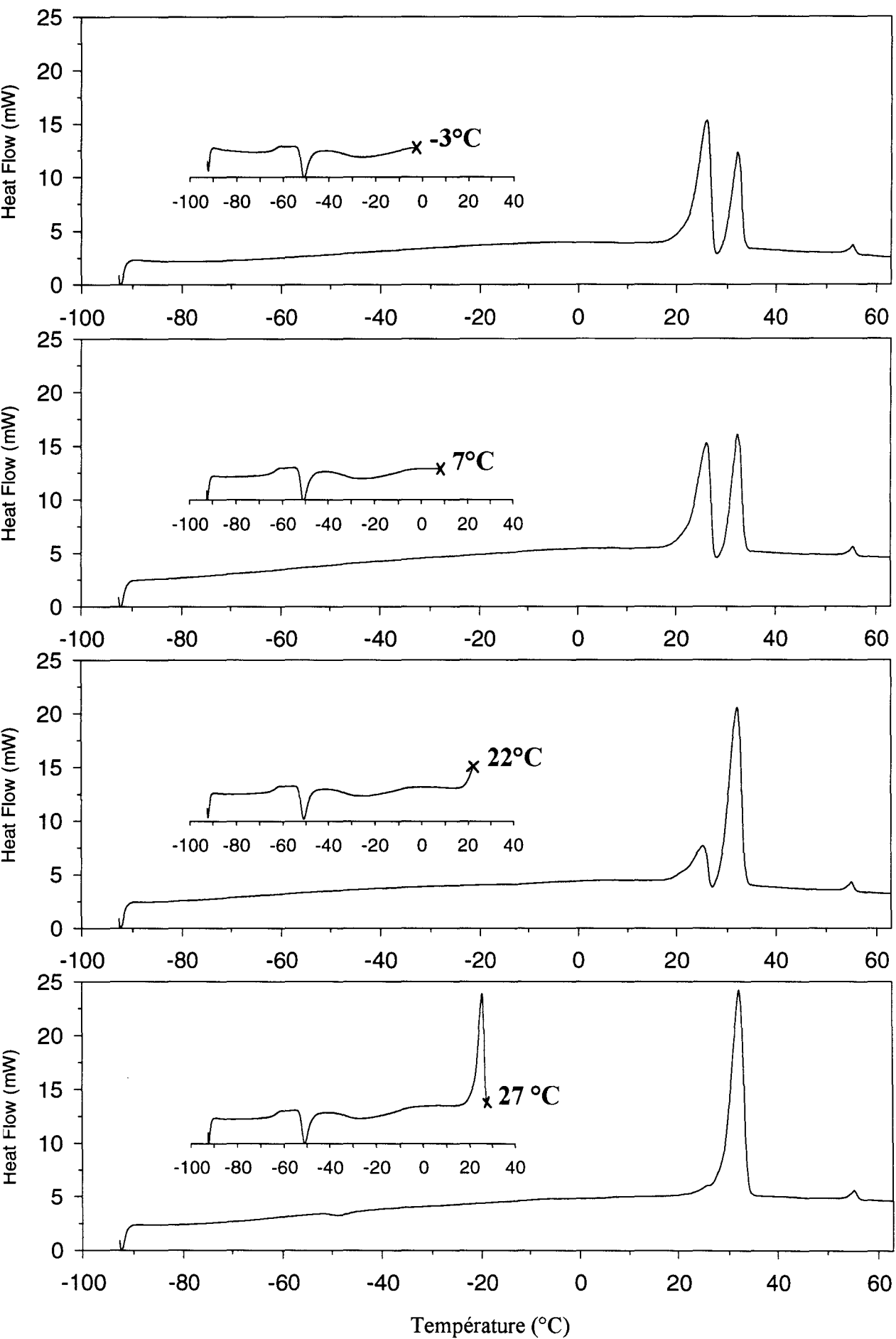


Fig.V.16 - Résultats d'expériences à différentes températures d'arrêt

par rapport à la quantité de C7 déjà présente. Le pic de fusion de C7 ne reflète dans ce cas que la quantité de C7 obtenue lors de la première opération de chauffe.

Afin de faire une comparaison quantitative avec les résultats obtenus en isotherme, nous avons mesuré l'enthalpie correspondant au pic de fusion de C7 qu'on notera par ΔH_{mes} (mes. pour mesurée). La fraction volumique X de C7 peut être calculée à partir de son enthalpie de fusion complète : $X = \Delta H_{\text{mes}}/\Delta H_7$. Comme l'énergie est déterminée à 0.1% près ($\approx 60 \times 10^{-3}$), l'erreur relative sur X est évaluée à 0.2%. Le tableau V.3 donne les valeurs mesurées de ΔH_{mes} ainsi que les valeurs calculées de X en fonction des températures d'arrêt et en fonction des temps de recuit à différentes températures. Nous avons reporté sur les figures V.17a et V.17b l'évolution de X en fonction de ces paramètres. Un maintien à une température donnée a le même effet qu'un anisotherme jusqu'à une température supérieure à celle du maintien. Par exemple, un anisotherme jusqu'à 22°C équivaut à un recuit de 47mn à 0°C et de 2mn à 10°C. Ceci conforte notre hypothèse puisque la phase C7 provient de la phase C4 aussi bien en isotherme qu'en anisotherme. La figure V.17b montre que vers 0°C, l'augmentation de la température d'arrêt a peu d'effet. En revanche, il suffit d'effectuer un recuit à cette température pour que la proportion de la phase C7 augmente. On peut donc supposer qu'un phénomène de germination prédomine dans cette zone de température. On ne constate pas un ralentissement de X lorsque la température d'arrêt augmente. La croissance s'effectue donc depuis environ 6°C jusqu'à 27°C. L'évolution de X en fonction du temps de recuit à 10°C montre qu'à des temps courts, la variation est brutale. Ceci peut être dû à une superposition de phénomènes de germination et de croissance [14]. Lorsque le temps de recuit augmente, le nombre de germes augmente et l'allure convexe de la courbe sur la

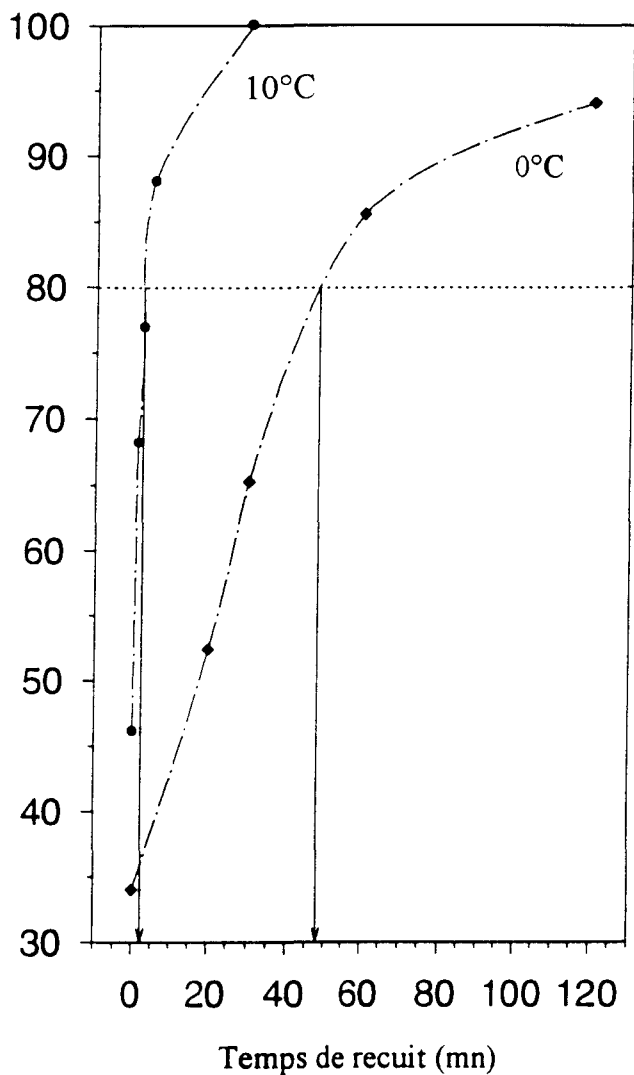


Fig. V.17a- Fraction de C7 en fonction du temps de recuit

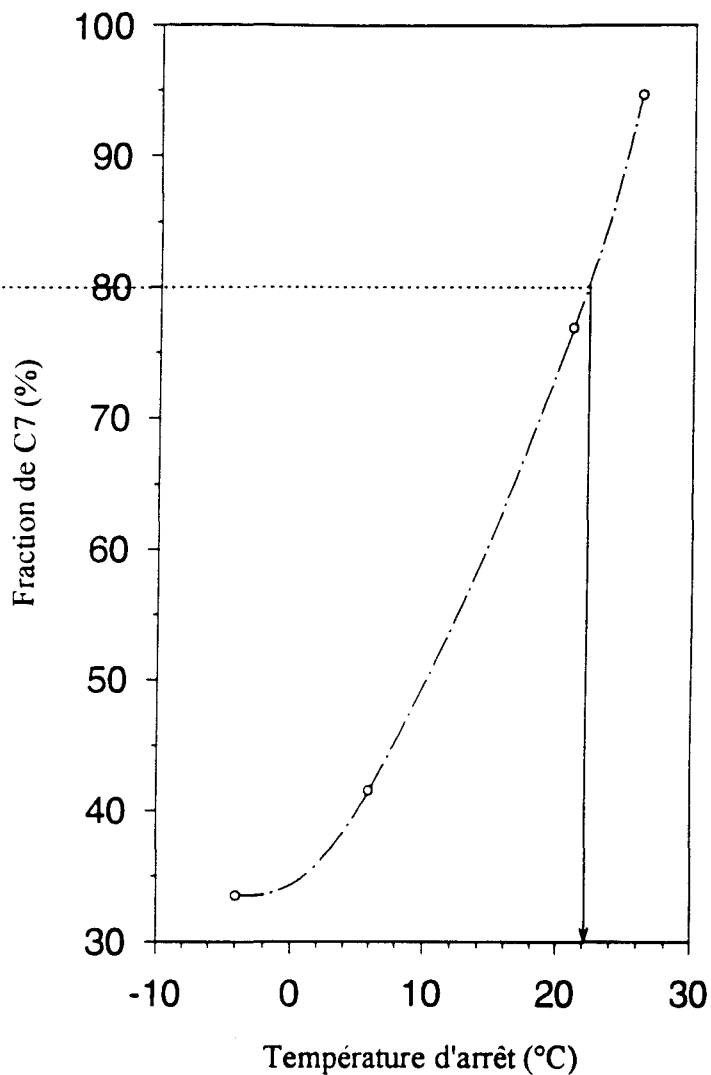


Fig. V.17b - Fraction de C7 en fonction de la température d'arrêt

$T_{\text{recuit}} = 10^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{recuit}} = 0^{\circ}\text{C}$	
$t_{\text{recuit}} \text{ (mn)}$	%	$t_{\text{recuit}} \text{ (mn)}$	%
0	46.14	0	34
1	68.19	20	52.41
2.5	76.95	30	65.24
5	88.10	60	85.58
30	100	120	94.06

Tableau V.3a- Fraction volumique de C7 en fonction de la température et du temps de recuit

$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	-3	7	22	27
%	33.51	41.45	76.80	94.59

Tableau V.3b- Fraction volumique de C7 en fonction de la température d'arrêt

figure V.17a témoigne des encombrements intergranulaires au cours de la croissance. Le ralentissement de la croissance est d'autant plus accentué que les germes sont grossiers. C'est ce qui se passe lorsque la germination est effectuée à plus basse température. On note qu'un passage rapide dans le domaine de température où la germination est maximale augmente le temps d'incubation de la transformation de C_4 vers C_7 . Ceci peut être à l'origine des différences de comportement cinétique observées selon la méthode expérimentale utilisée. Lors des études menées aux rayons X, on obtient la phase C_4 à partir de la phase C_3 lors d'un recuit à -8°C et, lorsqu'on constate que la transformation est terminée, la phase C_4 est réchauffée continûment à raison de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 17°C . Comme on n'observe pas de transformation(s) de C_4 lors du passage dans le domaine de température $[-8^\circ\text{C}, 17^\circ\text{C}]$, nous admettons dans ce cas que la vitesse maximale à laquelle on doit réchauffer C_4 pour favoriser sa transformation est inférieure à $1^\circ\text{C}/\text{mn}$.

III.2.4 Anisothermes en fonction de la masse d'échantillon

Nous avons utilisé une autre masse de MBBA : 0.85mg. Elle provient d'un flacon nouvellement acquis. Les expériences décrites dans ce paragraphe ont été effectuées 12 mois après les séries d'expériences décrites dans les paragraphes précédents. Nous supposons que les caractéristiques du système d'appareillage utilisé sont les mêmes. La figure V.18 montre les thermogrammes enregistrés à différentes vitesses de chauffe. Qualitativement, on constate que l'évolution relative des deux pics endothermiques est identique à celle observée pour une masse de 11.45mg. En effet, l'augmentation de la vitesse a pour effet d'augmenter l'intensité du premier pic endothermique et de diminuer celle du deuxième pic endothermique. Il est difficile de prévoir le comportement du pic exothermique

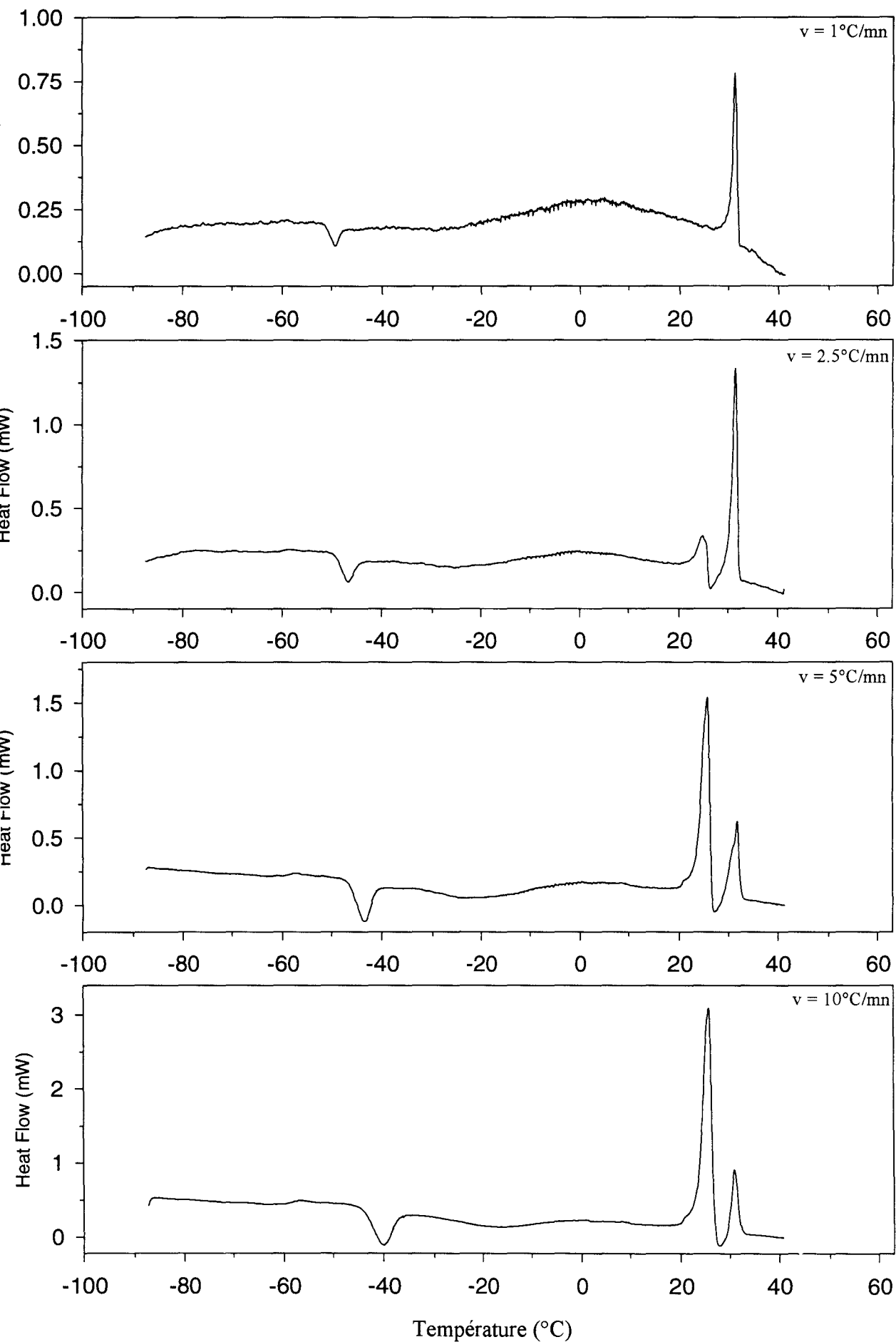


Fig. V.18 - Thermogrammes obtenus à différentes vitesses de chauffe

en fonction de la vitesse mais il semble que son apparition est liée à celle du pic de fusion de C_4 . On peut admettre qu'un résidu de la transformation de C_4 vers C_7 apparaît dans ce domaine de température mais cette interprétation ne suffit pas pour expliquer la transformation exothermique localisée dans un domaine étroit de température. Nous suggérons alors une transformation partielle ou totale en phase C_7 de la phase nématique issue de C_4 . La figure V.19 montre l'évolution de la fraction volumique de C_7 avant sa fusion en fonction de la vitesse de chauffe. Nous y avons aussi reporté les résultats obtenus pour une masse de 11.45mg.

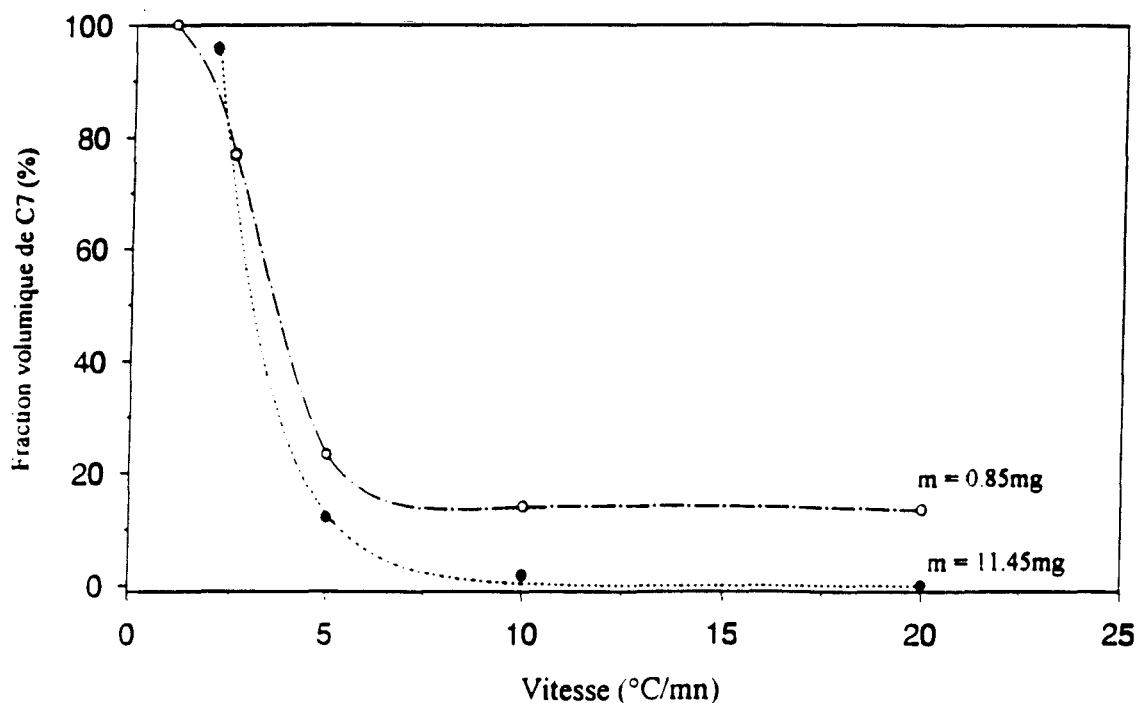


Fig. V.19 - Fraction volumique de C_7 en fonction de la vitesse de chauffe

Vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)	1	2	2.5	5	10	20
$m=0.85\text{mg}$	100	x	76.88	23.18	14	13.4
$m=11.45\text{mg}$	x	95.7	x	12.04	1.90	0

Tableau V.4-Fraction volumique de C_7 (%) en fonction de la vitesse de chauffe et de la masse d'échantillon

A une vitesse intermédiaire égale à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ par exemple, qu'on utilise 0.85mg ou 11.45mg de MBBA, on observe toujours une recristallisation de C_4 en C_7 . En revanche, il semble que la recristallisation de la phase nématique en phase C_7 n'est détectable qu'à faible masse. Les deux recristallisations sont favorisées par l'utilisation d'une faible quantité de MBBA mais nous supposons que la deuxième est négligeable pour une masse relativement élevée, en l'occurrence 11.45mg. Nous soulignons que c'est une constatation qualitative d'après l'allure des thermogrammes. Pour une faible masse, la quantité de C_7 présente dans l'échantillon peut provenir des deux phénomènes de recristallisation, il est donc assez délicat d'analyser quantitativement les résultats. Toutefois, on remarque (fig.V.19) que la fraction volumique de C_7 est pratiquement constante (environ 14%) de $7^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ à $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. La raison peut en être la suivante. Lorsque la vitesse augmente, la phase C_4 se transforme de moins en moins en phase C_7 , donc de plus en plus en phase nématique. Or, cette phase nématique se transforme en phase C_7 . Certes, cette nouvelle recristallisation diminue d'amplitude lorsqu'on accroît la vitesse, mais comme il y a une quantité non négligeable de nématique provenant de C_4 , globalement la fraction de C_7 est inchangée à l'issue des deux phénomènes de recristallisation. Nous n'avons pas enregistré des thermogrammes à des vitesses de chauffe supérieures à $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et nous ne savons pas a priori à partir de quelle vitesse on n'observe plus de recristallisation. L'inversion apparente de comportement à des vitesses faibles peut être dû aux erreurs sur les mesures d'énergie. L'erreur estimée à 0.1% donnée par le constructeur de DSC7 suppose que lors de l'enregistrement des thermogrammes, la ligne de base est parfaitement linéaire, ce qui est loin d'être le cas lorsque la vitesse de remontée est faible puisque la sensibilité est moins bonne. Aucune information supplémentaire ne permet de savoir si le pic exothermique est dû uniquement à la

exothermique est dû uniquement à la recristallisation de la phase nématique vers la phase C7 ou s'il s'agit d'une superposition de cette transformation avec celle de la phase C4 vers C7. Quel que soit le cas, la phase naissante correspond à C7 (fig.V.20). Pour une masse de 11.45mg, on peut admettre que l'effet de cette recristallisation de la phase nématique est suffisamment faible pour que les interprétations des résultats exposés dans les précédents paragraphes restent valables.

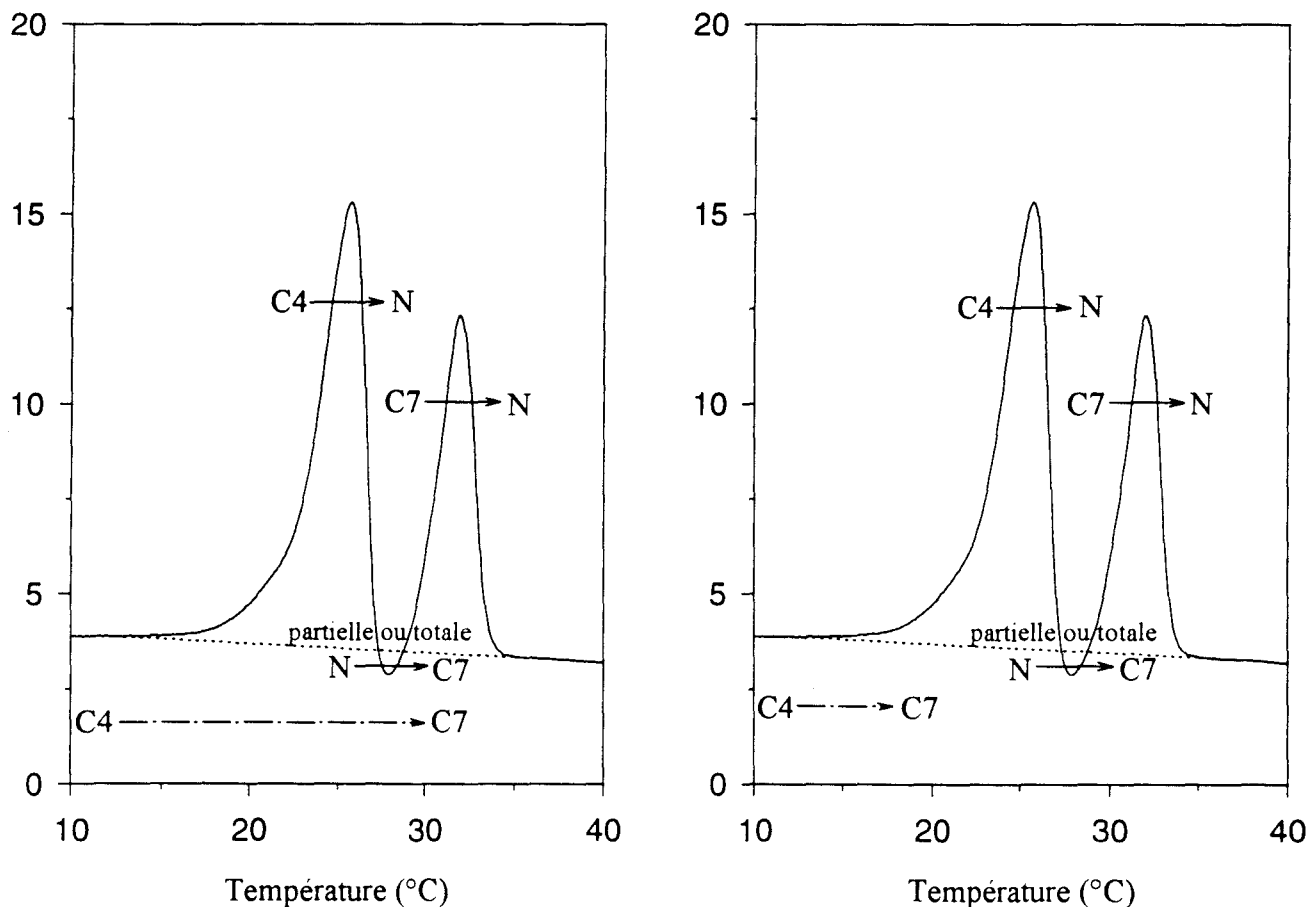


Fig. V.20 - Schémas représentant les transformations possibles de C4

III.3 Etude des transformations de C₆

Nous avons utilisé une préparation de masse intermédiaire 5mg parce qu'elle paraît intéressante pour les études de phénomène de recristallisation. Toutes les mesures effectuées en DSC montrent qu'en descente lente la phase C₆ ne peut se transformer qu'en phase C₅. Nous avons effectué des traitements thermiques isothermes de la phase C₆ afin d'obtenir d'autres phases cristallines. Nous n'avons jamais pu obtenir des résultats analogues à ceux enregistrés lors des expériences aux rayons X. Les différentes conditions requises (la forme de la cellule ou/et la durée de maintien isotherme par exemple) pour que cette transformation ait lieu n'étaient probablement pas remplies au cours des expériences de DSC.

Toujours dans la perspective de faire transiter la phase C₆ vers une phase cristalline autre que C₅, nous avons fait subir à la phase nématique un refroidissement rapide à partir de l'ambiante jusqu'à -43°C. Aussitôt que la tête de mesure s'est stabilisée, l'échantillon est réchauffé jusqu'à 7°C et y est maintenu. Lorsque le temps de recuit programmé est écoulé, une dernière opération de chauffe est effectuée jusqu'à 40°C. Le résultat obtenu pour un temps de recuit égal à 16 h est reporté sur la figure V.21.

On constate que si aucun traitement thermique isotherme n'est effectué à 7°C, trois pics de fusion apparaissent. Ils font évidemment penser aux fusions de C₄, de C₆ et de C₇. Il semble donc que nous avons partiellement gelé la phase nématique lors du refroidissement rapide. A cause du chevauchement des pics, nous n'avons pu mesurer que les températures au maximum. Nous avons constaté que nos thermogrammes bruts ont subi une dérive en température d'une dizaine

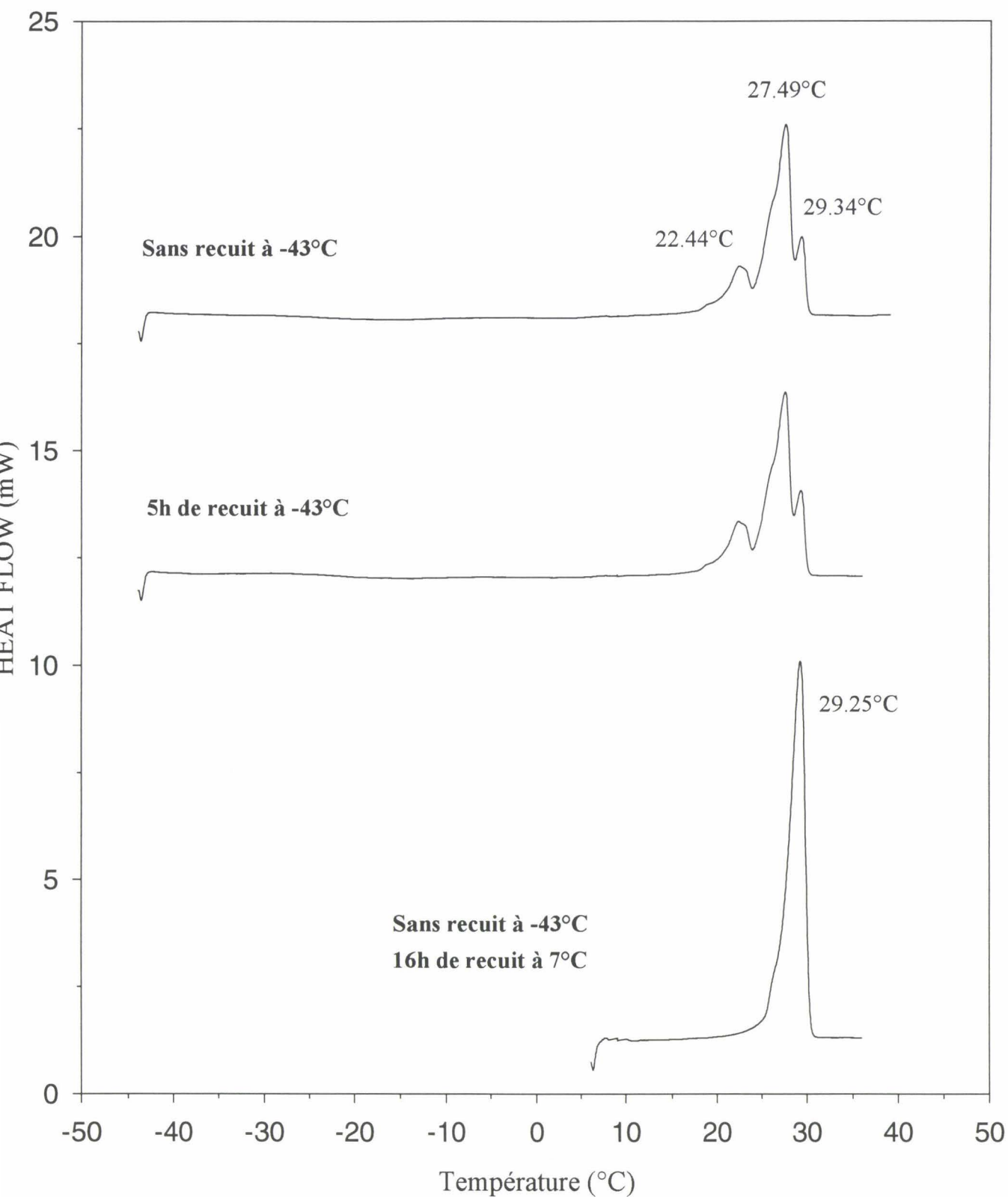


Fig.V.21 - Thermogrammes obtenus après une trempe au dessus de T_g

de degrés et nous avons dû les ajuster avec ceux présentés dans les paragraphes précédents en prenant comme référence le pic de fusion de C_6 . C'est la raison pour laquelle sa température de fusion mentionnée sur la figure V.21 est rigoureusement identique à celle mesurée lors des expériences précédentes. Les valeurs des températures de fusion de C_4 et de C_7 ne sont ainsi qu'approximatives. Mais on vérifie que l'écart entre ces températures (6.9°C) correspond approximativement à celui calculé à partir des valeurs données dans le tableau V.2 (7.4°C).

Qualitativement, le système n'évolue guère si on effectue un recuit de 5h à -43°C . En revanche, un recuit à 7°C pendant 16h permet d'obtenir entièrement la phase C_7 . La séquence des transformations de phases pendant le recuit ou/et la remontée est difficile à déterminer. Néanmoins, nous pouvons affirmer que, lorsque les trois phases cristallines C_4 , C_6 et C_7 coexistent, les phases C_4 et C_6 disparaissent en faveur de la phase C_7 au cours d'un traitement thermique isotherme.

IV. CONCLUSION

Les différents programmes thermiques appliqués se sont avérés efficaces pour la caractérisation des phases de MBBA. Toutes ces études effectuées en DSC confirment l'existence de la phase C_7 . Les traitements thermiques isothermes montrent que la phase C_7 peut naître de la phase C_4 . Lorsque la vitesse de chauffe est relativement faible - cette notion dépend de la masse utilisée - la remontée continue est équivalente à une succession de recuits et la phase C_4 se transforme entièrement en phase C_7 avant d'atteindre sa température de fusion. Si on ne permet pas à C_4 de se transformer entièrement en C_7 , on constate que pour

une même vitesse de chauffe, l'utilisation de faibles masses de MBBA favorise la recristallisation en phase C₇ de la phase nématique issue de C₄.

Un traitement thermique approprié permet d'obtenir la coexistence des trois phases cristallines C₄, C₆ et C₇. Un recuit de ce mélange de phases au voisinage de l'ambiante provoque la croissance de C₇ aux dépens des autres phases. En outre, cette nouvelle phase cristalline ne subit aucune modification au cours d'un maintien isotherme ou lors d'un refroidissement. On note que les conditions dans lesquelles la transformation de C₆ vers C₇ ou vers C₄ s'effectue sont loin d'être maîtrisées. Toutes tentatives de reproduction des résultats se reportant aux traitements thermiques isothermes demandent une attention particulière. En effet, des fluctuations en température de la tête de mesure peuvent considérablement altérer les résultats.

La phase C₇ peut-elle se transformer si elle est soumise à d'autres conditions expérimentales ? Les transformations inverses non observées peuvent-elles avoir lieu ? Existe-t-il un moyen simple et efficace pour reproduire systématiquement toutes les transformations voulues ? Quelles que soient les réponses à ces questions, elles révèlent un fait indiscutable : l'étude des transformations de phases de MBBA au voisinage de l'ambiante s'avère complexe. En effet, les résultats peuvent différer à l'issue de traitements thermiques supposés identiques : même échantillon, même méthode d'investigation expérimentale, même appareillage. Comme dans de nombreux cas de cristaux liquides thermotropes, l'histoire thermique, et il n'est pas inutile de le rappeler, est d'une importance primordiale. Ceci est d'autant plus vrai si l'échantillon présente un polymorphisme très riche et c'est le cas de MBBA. Le moindre écart, souhaité ou accidentel, aux valeurs des paramètres expérimentaux favorables à l'apparition

d'une transformation donnée entraîne une modification des résultats. Ceci peut être un inconvénient et une cause d'insuccès mais aussi un avantage et une source de diverses motivations si les opérations élémentaires (refroidissement, réchauffement, recuit,...) sont assez bien maîtrisées.

Compte tenu de nos résultats sur la caractérisation de phases au voisinage de l'ambiante, nous concluons que de toutes les phases cristallines de MBBA connues à ce jour pouvant apparaître au voisinage de l'ambiante, C₇ est la plus stable. Et comme nous le verrons dans le prochain chapitre, il semble que proche de l'ambiante, la phase nématique peut se recristalliser en phase C₇, ce qui est tout à fait compatible avec quelques unes des interprétations de nos résultats de DSC.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.V. Belushkin, V.K. Dolganov, I. Natkaniec, V.G. Simkin
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 150b (1987) 187
- [2] J. Mayer, T. Waluga, J.A. Janik
Phys. Lett., 41A, 2 (1972) 102
- [3] J.T.S. Andrews
Phys. Lett., 46A, 6 (1974) 377-378
- [4] J.E. Lydon, J.O. Kessler
J. de Phys., Colloque C1, 36 (1975) 153-157
- [5] P. Derollez, M. Bée, C. Gors, R. Fouret, A.J. Dianoux
J. de Chim. Phys., 86, 9 (1989) 2001-2014
- [6] M. Avrami
J. of Chem. Phys., 8 (1940) 212-224
- [7] F.P. Price
J. of Polym. Sc., 3 (1965) 3079-3086
- [8] Notice d'utilisation de l'appareil DSC7 de PERKIN ELMER
- [9] M. Foulon
"Calorimétrie différentielle à balayage"
(Cours de DESS Sciences des Matériaux - Lille1)
- [10] B. Wunderlich
"Thermal analysis"
Academic Press, Inc. (1990)
- [11] C. Eyraud, A. Accary
"Techniques de l'Ingénieur : Analyse et caractérisation", 1295, 1-15
- [12] V.K. Dolganov, N. Kroó, L. Rosta, E.F. Sheka, J. Szabon
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 127 (1985) 187
- [13] R. Fouret, A.Elouatib, C. Gors, M. More, G. Pepy, L. Rosta
Phase Transitions, 33 (1991) 209-225
- [14] J. Zarzicki
"Les verres et l'état vitreux"
Masson, Paris (1982)

Chapitre VII

OBSERVATIONS
DES PHASES DE MBBA
PAR
MICROSCOPIE OPTIQUE

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 Principe

L'instrument que nous avons utilisé est un microscope optique dont les images sont formées à l'aide de lumière visible. Il s'agit d'un modèle MPS32 commercialisé par LEICA [1]. Comme tout microscope optique, il comporte essentiellement deux éléments : un objectif et un oculaire. Posé sur une platine, l'échantillon de MBBA peut être déplacé dans son plan par des mouvements de translations et de rotation. Le microscope est équipé de polariseurs, dispositifs permettant d'observer la biréfringence des matériaux. L'un des polariseurs est placé sous la platine tournante ; il permet de transmettre de la lumière polarisée à la préparation. L'autre, appelé analyseur, est placé entre l'objectif et l'oculaire. L'analyseur est monté de manière à ce que l'on puisse l'insérer à tout moment sur le trajet lumineux. Dans la majorité de nos observations, les polariseurs sont disposés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. Dans ce cas, par un phénomène connu de dédoublement de la lumière au sein de l'échantillon, la biréfringence se manifeste par l'apparition de différentes couleurs. Lorsque la préparation passe à l'état liquide isotrope, elle paraît obscure. Le dispositif expérimental comprend un appareil cryogénique annexe permettant d'effectuer des trempes dans les mêmes conditions que celles réalisées dans les autres techniques expérimentales. Les outils disponibles devraient permettre de reproduire les différentes phases de MBBA. Afin de faciliter une analyse différée des événements, un appareil d'enregistrement d'images est installé sur le microscope. Il s'agit d'un appareil photographique à mise au point automatique.

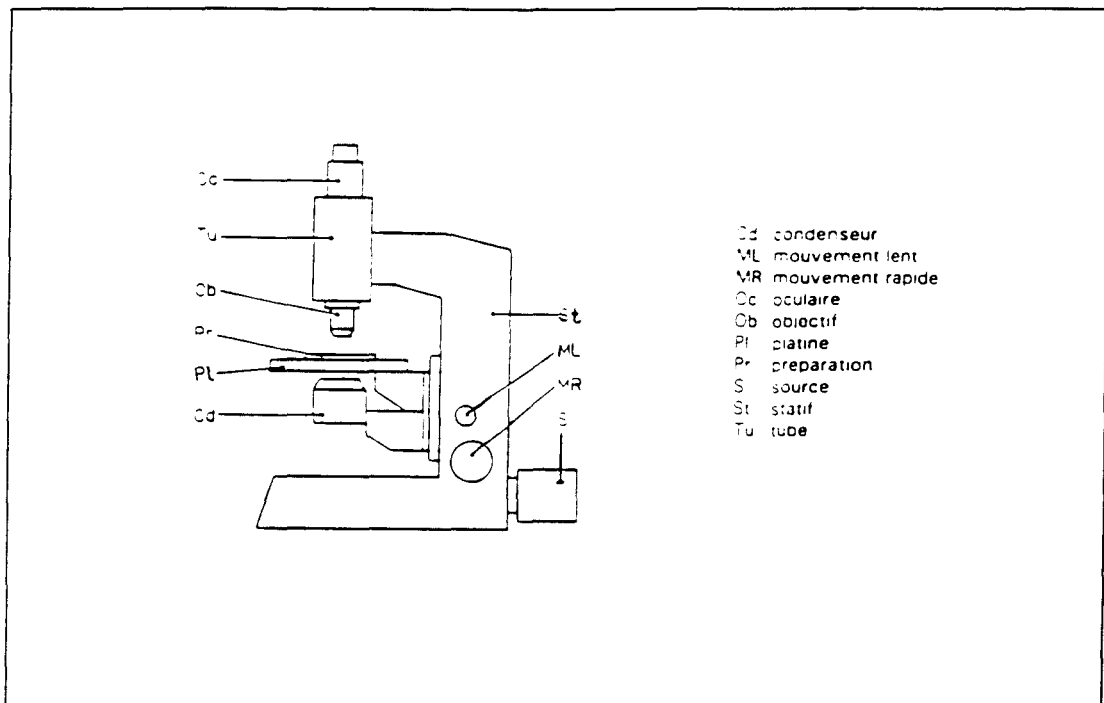


Schéma descriptif d'un microscope optique [2]

I.2 Caractéristiques du dispositif expérimental

L'objectif du microscope a un grossissement commercial égal à 32. Son ouverture numérique est de 0.40. La longueur mécanique du tube est de 160mm. Nous avons utilisé une préparation entre lame et lamelle d'épaisseur 1.1mm.

L'appareil photographique monté sur le microscope est muni de systèmes "autofocus". Il suffit d'appuyer sur le déclencheur et la mise au point de l'image se fait automatiquement. Les films utilisés ont les caractéristiques suivantes : format 24x36, négatifs couleurs, sensibilité ISO100. Après la dernière exposition, le rembobinage du film se fait automatiquement. Tous les clichés que nous présentons ont une dimension réelle de 275 μm (échelle 1/5000).

Lors des expériences à basse température, on utilise l'azote liquide comme fluide réfrigérant. La durée d'autonomie du système est de 48 heures et ne permet donc pas d'effectuer de longs maintiens isothermes. Le système cryogénique permet d'atteindre -160°C . La vitesse de chauffe ou de refroidissement peut être choisie entre $0.1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et $200^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

II. ANALYSE DES CLICHES PHOTOGRAPHIQUES

II.1 Préparation de l'échantillon

Aucune observation des phases smectiques et cristallines de MBBA n'a jamais été faite auparavant au microscope. Nous avons donc essayé de reproduire les phases citées sur le diagramme établi par Rosta *et al.* [3]. Ensuite, nous avons tenté d'observer quelques transformations de phases obtenues lors de nos expériences de DSC et aux rayons X. La préparation n'a subi aucun traitement particulier.

II.2 Clichés photographiques obtenus lors d'un refroidissement lent

II.2.1 Mode opératoire

La préparation est refroidie à partir de l'ambiante jusqu'à -3°C à raison de $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. La phase C_6 envahit alors toute la préparation en moins d'une minute. L'image de la phase C_6 ainsi obtenue est représentée sur le cliché 1. Il suffit ensuite de refroidir la phase C_6 en deçà de -73°C pour obtenir la phase C_5 . Après un recuit d'une heure à -110°C , on effectue un enregistrement de la phase C_5 (cliché 2).

II.2.2 Commentaires

Les textures de C_6 et de C_5 observées en lumière polarisée sont pratiquement identiques. On constate que ces deux phases sont formées de petits cristaux filamenteux biréfringents colorés. Il apparaît quelques zones sombres dans la préparation. Lorsque les polariseurs sont disposés parallèlement l'un par rapport à l'autre, l'aspect de quelques unes de ces zones est inchangé. Elles correspondent simplement à des cristaux dont l'orientation entraîne une extinction en fonction de la position relative polariseur-analyseur. Lorsque la phase nématique est refroidie à $1^\circ\text{C}/\text{mn}$, la phase C_6 obtenue est formée d'aiguilles grossières (cliché 3). La température de fusion de la phase C_6 est indépendante de la morphologie cristalline et est estimée à 16°C .

II.3 Clichés photographiques obtenus après une trempe

III.3.1 Mode opératoire

Après une trempe à -160°C , l'échantillon subit un recuit de 30mn à -110°C . La phase C_0 est ensuite réchauffée par paliers jusqu'à l'ambiante ; chaque palier correspond à une température à laquelle peut s'effectuer une transformation de phases. Par la suite, la durée de recuit n'est pas précisée lorsqu'elle est égale à 30mn. A l'issue des recuits, on procède à des enregistrements photographiques. Les résultats sont représentés par les clichés numérotés de 4 à 8.

III.3.2 Commentaires

La figure sur le cliché 4 représente une structure à fils, texture caractéristique d'une phase nématique [4,5,6]. Comme on le constate sur le cliché 5, la texture de la phase C_0 est, par endroits, identique à celle de la phase nématique.

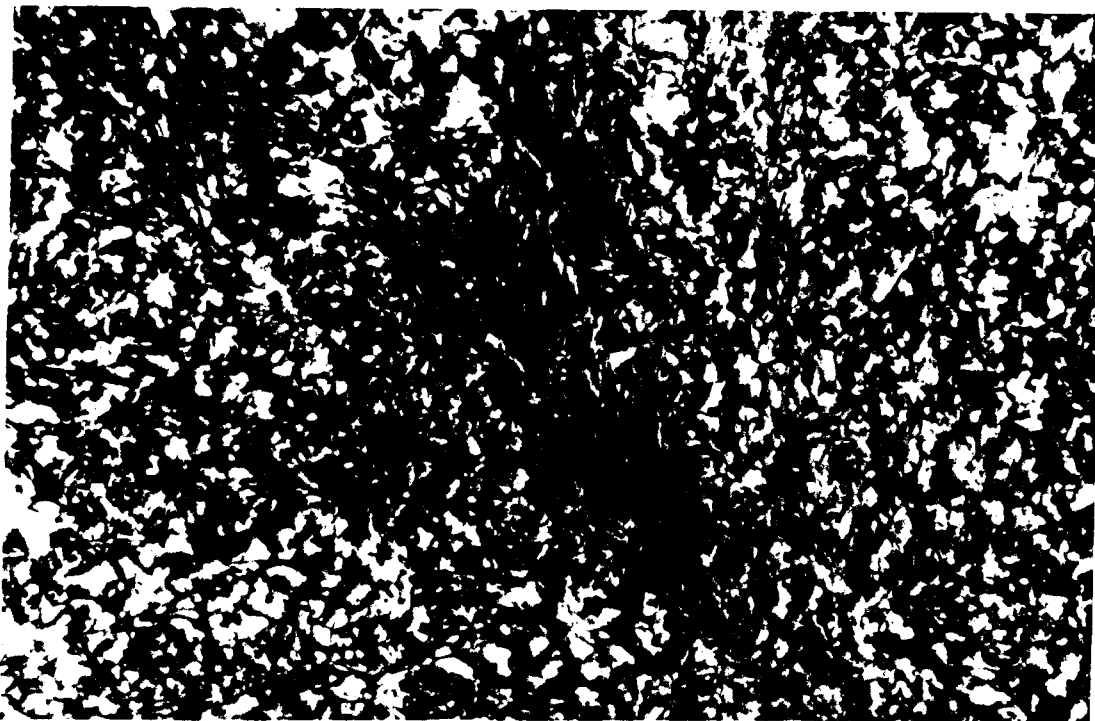
Manifestement, la structure à fils subsiste dans une phase nématique gelée. Après des recuits à -83°C , -78°C , -73°C , -68°C , et -58°C , les textures observées sont identiques à celle enregistrée sur le cliché 5. D'après le diagramme de phases, les phases C_1 et C_2 apparaissent successivement à -68°C et -58°C . Puisqu'on n'observe pas de changement de texture au cours de ce réchauffement progressif, on peut supposer que la texture de ces deux phases smectiques sont similaires à celle de C_0 . Pour en être certain, il est préférable de réaliser des traitements thermiques isothermes de plusieurs heures, voire plusieurs jours. Il est en effet possible que lors d'un réchauffement progressif relativement rapide, la phase C_0 se transforme directement en C_3 . Auquel cas, ce qu'on a observé à -58°C correspond à C_0 . Quel que soit le cas de figure, le cliché 6 enregistré après une heure de recuit à -33°C correspond à la phase cristalline C_3 . Jusqu'à -18°C , aucune modification de la texture n'est constatée. Afin d'obtenir la phase C_4 , nous effectuons un recuit d'une heure à -13°C . On enregistre ensuite des images à -8°C après y avoir effectué un recuit de 10mn (cliché 7). Nous constatons que la texture est identique à celle qui a été observée à -13°C . Cette texture est probablement celle de la phase C_4 . L'échantillon est ensuite réchauffé à raison de $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. Un début de fusion nématique a été constaté à 12°C . La phase C_4 s'est transformée en nématique à 14°C . Comme on le constate sur le cliché 8 pris à 15°C , un phénomène nouveau apparaît dans la phase nématique. Nous observons un front d'interface se déplaçant aux dépens de la phase nématique, le phénomène observé est vraisemblablement une transformation de phases. De prime abord, on constate que la texture de la phase naissante est différente de celles de C_4 et de C_6 . De plus, sa température de fusion, égale à 17.5°C , est supérieure à celles de C_4 et de C_6 ; ce résultat corrobore ceux obtenus en DSC et aux rayons X si on suppose que la nouvelle phase n'est autre que la phase cristalline C_7 .

III. CONCLUSION

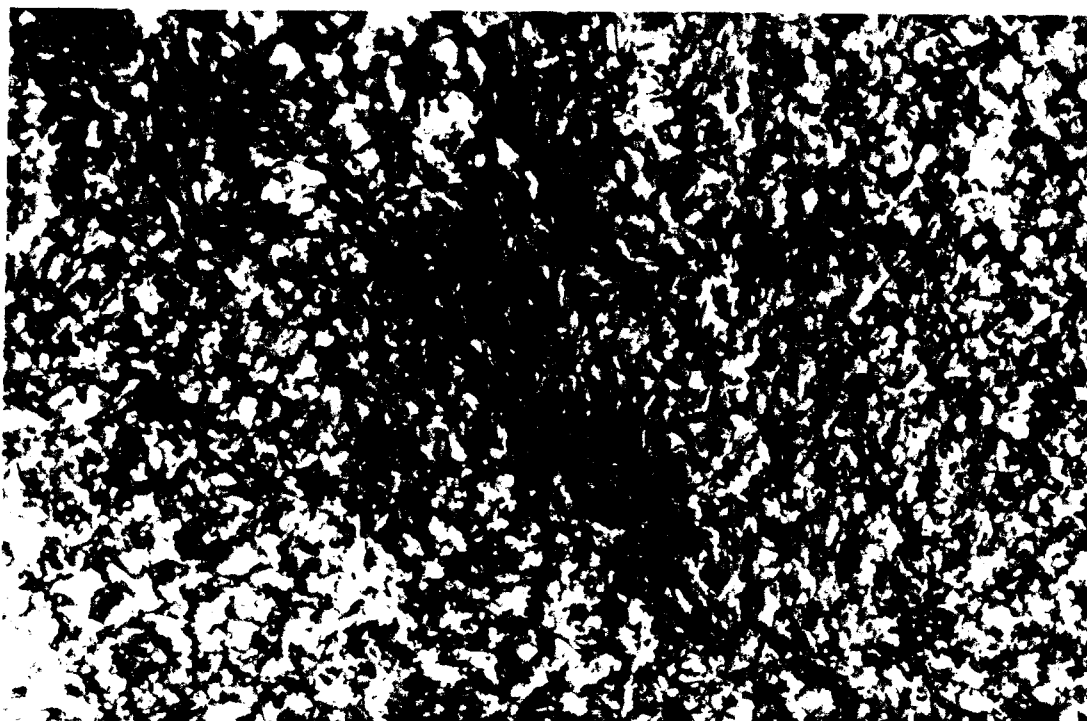
Grâce aux observations faites au microscope optique en lumière polarisée, certaines phases de MBBA ont été clairement identifiées : C_0 , C_3 , C_4 , C_5 et C_6 . Aucun changement de texture de la phase C_0 n'est détecté jusqu'à -38°C . On peut émettre deux hypothèses. Dans la première, nous supposons que les phases C_1 et C_2 ont la même texture que la phase C_0 . Mais il n'est pas impossible que le traitement thermique effectué favorise l'apparition de C_3 à partir de C_0 , d'où la deuxième hypothèse : la phase observée à -38°C n'est autre que C_0 , laquelle se transforme en C_3 à -33°C . Des études cinétiques de transformation de phases permettraient de lever cette incertitude.

Lors de la fusion de la phase C_4 , la phase nématique se transforme en une autre phase biréfringente. Cette nouvelle phase, dont la température de fusion nématique est supérieure à celles de C_4 et de C_6 , pourrait correspondre à la phase cristalline C_7 . On peut penser que la phase issue du nématique est une phase smectique. Rappelons que Lydon *et al.* ont annoncé la possibilité d'obtenir une phase smectique proche de l'ambiante [7]. Mais aucun de nos diagrammes de rayons X enregistrés au voisinage de l'ambiante ne correspond à celui d'une phase smectique. Et puisque dans le précédent chapitre nous avons émis l'hypothèse que la phase nématique peut se transformer en phase C_7 , nous attribuons la texture de la phase obtenue à partir du nématique (cliché 8) à celle de la phase cristalline C_7 . Cette interprétation conforte l'une des deux hypothèses émises lors des expériences de DSC et selon laquelle la phase nématique recristallise en C_7 . La caractérisation des phases par microscopie optique en lumière polarisée est, certes rapide, mais reste limitée car la texture d'une phase donnée dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. De surcroît, le polymorphisme multimode de MBBA rend encore difficile l'interprétation des phénomènes observés.

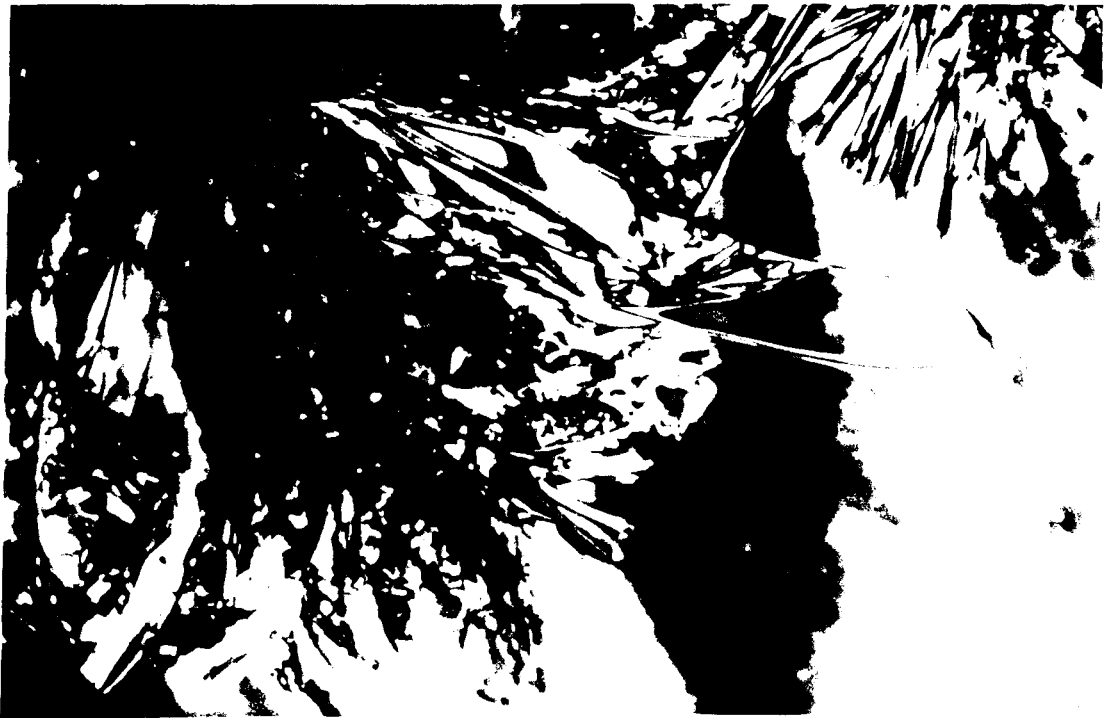
Cliché 1 Texture de la phase C6 observée à -3°C . La phase C6 a été obtenue par refroidissement lent de la phase nématique à raison de $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.



Cliché 2 Texture de la phase C5 observée à -110°C . La phase C5 a été obtenue par refroidissement lent de la phase C6 à raison de $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.



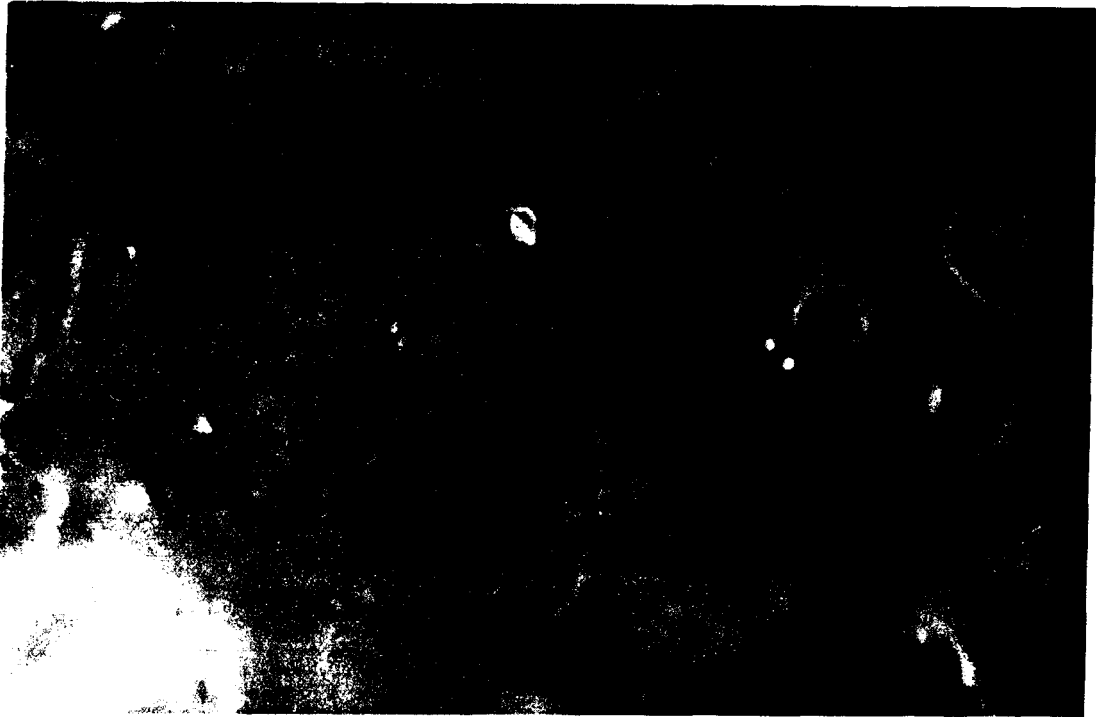
Cliché 3 Texture de la phase C6 observée à -3°C . La phase C6 a été obtenue par refroidissement lent de la phase nématique à raison de $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.



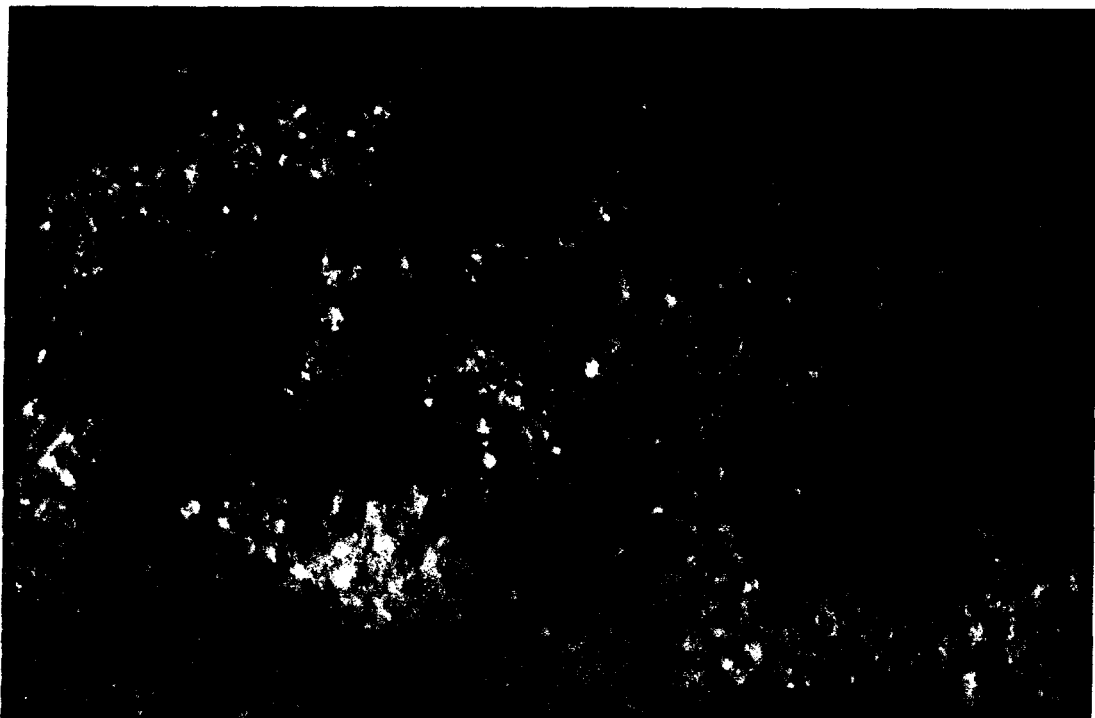
Cliché 4 Texture de la phase nématique observée à 25°C .



Cliché 5 Texture de la phase C0 observée à -110°C . La phase C0 a été obtenue par refroidissement rapide de la phase nématique à raison de $200^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

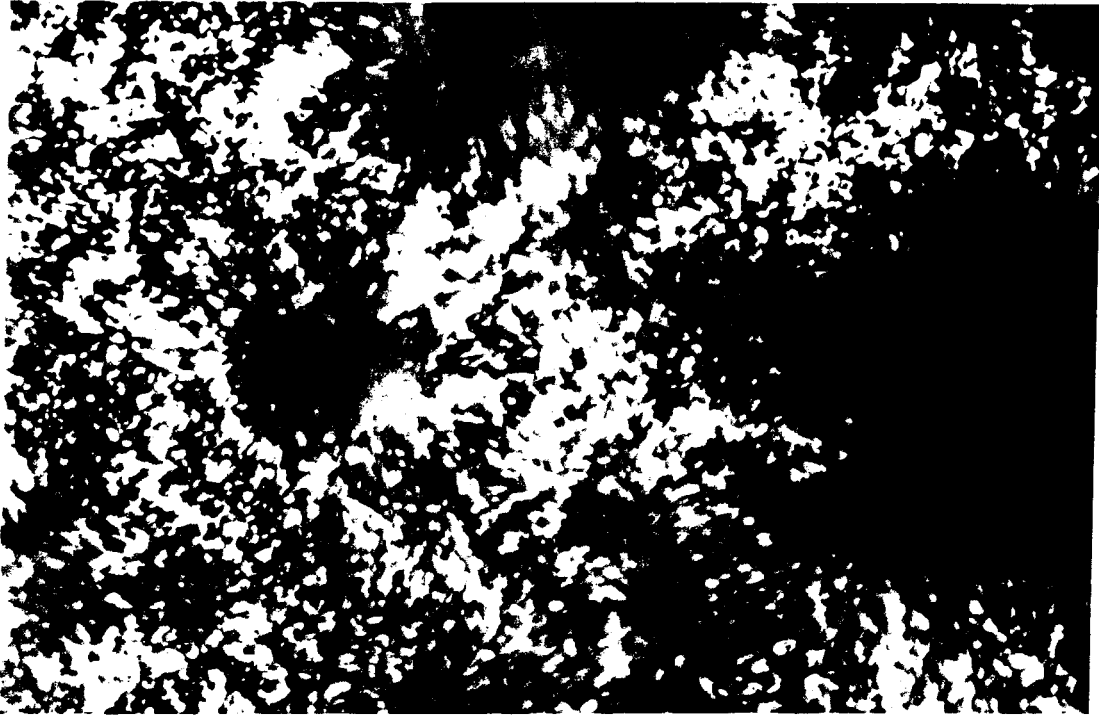


Cliché 6 Texture de la phase C3 observée à -33°C . La phase C3 a été obtenue par réchauffement par paliers de la phase C0.

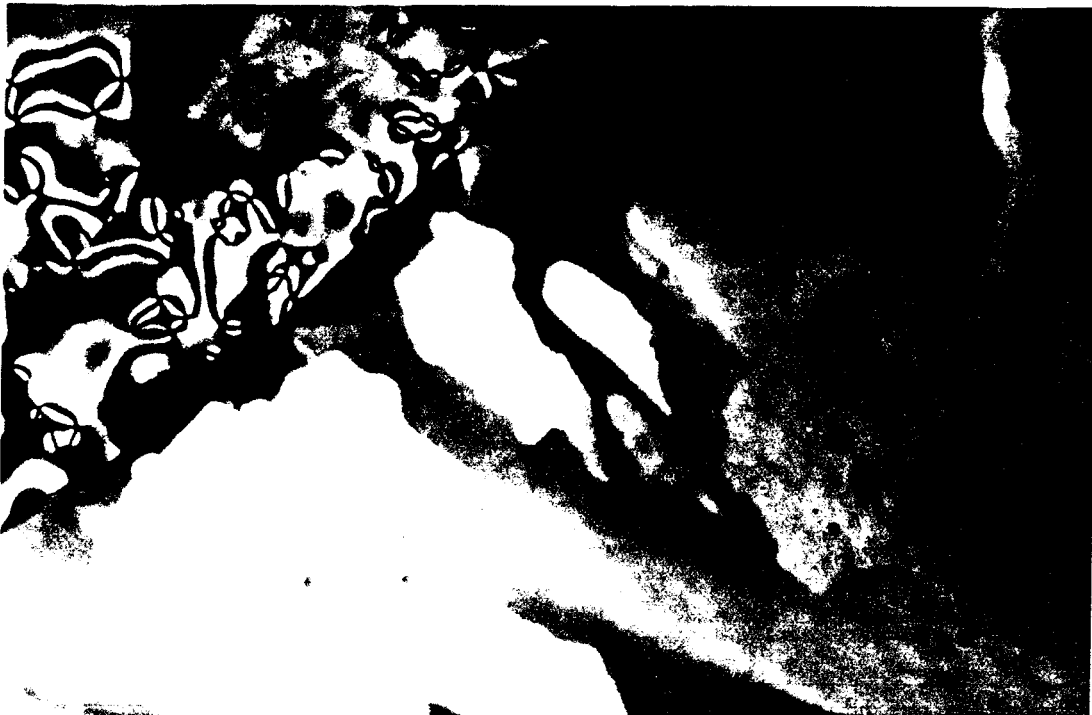




Cliché 7 Texture de la phase C4 observée à -8°C . La phase C4 a été obtenue par réchauffement de la phase C3 à raison de $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.



Cliché 8 Texture observée à 15°C au cours d'un réchauffement de la phase nématique. La phase nématique a été obtenue à partir de la phase C4.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Notice d'utilisation de MPS32 LEICA
- [2] G. Roblin
"Techniques de l'Ingénieur : Mesures et Contrôle" , 6710, 1-7
- [3] L. Rosta, V.K. Dolganov, N. Kroó, P. Pacher
G. Pepy, V.G. Simkin, Gy. Török
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 144 (1987) 297
- [4] G. Friedel
Ann. Phys., Paris, 19 (1922) 273
- [5] G.W. Gray, J.W. Goodby
"Smectic Liquid Crystals : textures and structures"
Heiden and sons, Philadelphia (1984)
- [6] P.G. de Gennes, J. Prost
"The physics of Liquid Crystals"
Clarendon Press, Oxford (1993)
- [7] J.E. Lydon, J.O. Kessler
J. de Phys., Colloque C1, 36 (1975) 153-157

CONCLUSION

Grâce à une simulation de diagramme X sur poudre, nous avons constaté que la structure cristalline attribuée à la phase C_5 par Boese *et al.* correspond en fait à la phase C_4 . Ce résultat est important car la comparaison des paramètres réticulaires de C_4 avec ceux calculés dans les phases antérieures (d'après le diagramme de phases) permet d'avoir une idée précise sur les phénomènes de mise en ordre. La phase C_4 s'apparente à une phase de type lamellaire dont la distance intercouche est comparable à la longueur moléculaire. Dans chaque strate, une molécule est entourée de six autres disposées suivant un contour semi-hexagonal. L'utilisation d'un champ magnétique pour orienter les molécules nous a permis de constater que dans la phase cristalline C_3 , les molécules sont inclinées d'environ 20° par rapport au vecteur distance de répétition des strates. Un calcul d'affinement de structure nous a permis de déterminer la maille de C_3 . Chacune des deux phases cristallines a une structure monoclinique. Aucune information supplémentaire ne nous permet de déterminer la coordination cylindrique des molécules dans la phase C_3 . Néanmoins, sachant qu'une maille de C_4 contient six molécules et en supposant que la compacité est identique à celle de C_3 , nous avons pu déduire qu'une maille de la phase C_3 contient 4 molécules. Et puisque la distance intercouche dans la phase C_3 est aussi de l'ordre de grandeur d'une longueur moléculaire, nous avons supposé que la transformation de C_3 vers C_4 est simplement due à des mouvements de translation des molécules suivant leurs axes longs.

Indépendamment de ces calculs effectués dans les phases cristallines, nous avons déterminé les distances interatomiques dans la phase nématique et dans la phase C_0 . L'étude structurale de la phase nématique montre que les molécules sont en moyenne orientées d'environ 20° par rapport à l'axe d'isotropie. Ce résultat est obtenu à partir d'un calcul de fonction de distribution intramoléculaire en projection sur l'axe d'isotropie et en supposant que la conformation moléculaire dans la phase nématique est similaire à celles dans la phase C_4 . Les résultats de calcul de fonction de distribution interatomique dans le plan équatorial confortent cette hypothèse. En effet, la distance interatomique la plus probable dans la phase nématique est peu différente de celle dont la multiplicité est maximale dans la phase C_4 . La distance d'approche minimale dans la phase nématique (4.5\AA) est inférieure au diamètre moyen (5\AA) d'une molécule de C_4 . Comme les distances calculées correspondent à des projections dans le plan équatorial de distances effectives, nous supposons que cet écart est dû à un arrangement décalé des molécules suivant leurs axes longs, les maillons moléculaires les plus volumineux ayant comme voisins ceux de moindre diamètre de la molécule adjacente. Ceci prouve que la phase nématique tend à réduire l'espace intermoléculaire. L'allure de la fonction de distribution calculée montre que le rayon d'interaction moléculaire dans la phase nématique s'étend jusqu'au troisième cylindre de coordination.

L'étude structurale de la phase C_0 montre que la distance intramoléculaire équatoriale est différente de celle calculée dans la phase nématique. En revanche, la distance d'approche minimale est inchangée. Il semble donc que les molécules adoptent des conformations différentes mais ont le même diamètre moyen. Les distances entre voisines supérieures diminuent lorsque la phase nématique est gelée. Ceci est dû à une contraction globale de l'échantillon. Le rayon

d'interaction dans la phase C_0 est estimé à 25Å. Ainsi, à l'issue de l'opération de trempe, la taille transverse d'un paquet moléculaire augmente de 60% .

Lorsqu'on réchauffe la phase C_0 , nous constatons une forte variation de la longueur de corrélation ainsi que du paramètre d'ordre d'orientation. L'apport d'une énergie thermique tend à libérer les degrés de liberté des molécules. Le système est d'abord régi par un phénomène de basculement d'axes moléculaires, lequel lui permet d'augmenter l'ordre d'orientation, ensuite par un phénomène de restructuration des positions de ces axes dans le plan équatorial, lui permettant d'augmenter l'ordre de position. Ces effets sont accompagnés d'une diminution de distances intermoléculaires. On note que la distance d'approche minimale est inchangée.

En plus de ces études structurales, nous nous sommes intéressés à un autre aspect des transformations de phases : la stabilité relative des phases au voisinage de l'ambiante. La caractérisation des phases par diffusion X montre qu'au cours d'un traitement thermique isotherme ($T=290K$), la phase C_4 peut se transformer en une phase cristalline nouvellement identifiée, que nous appelons C_7 . Les expériences effectuées par analyse enthalpique différentielle montrent aussi que C_4 peut se transformer au cours d'un isotherme. Nous supposons qu'il s'agit de la phase C_7 . L'analyse quantitative des valeurs de températures de fusion des trois phases cristallines C_4 , C_6 et C_7 nous ont permis de conforter cette hypothèse.

Au cours d'un traitement thermique isotherme, les expériences de diffusion X montrent que la phase C_6 peut se transformer en phase C_4 à 270K et en phase C_7 à 290K. Notons que le temps d'incubation de chaque transformation est encore assez mal maîtrisé. En analyse enthalpique différentielle, lorsque la phase nématique est trempée au-dessus de la température de transition vitreuse, on observe un mélange des trois phases cristallines. Il suffit ensuite de faire un recuit

pour que tout se transforme en C_7 . Nous n'avons malheureusement pas pu déterminer les séquences de transformations de phases intermédiaires.

Nous avons constaté que lorsque la quantité de MBBA utilisée en DSC est faible, une transformation de phases différente de toutes celles citées ci-dessus apparaît en même temps qu'a lieu la transformation partielle de C_4 vers C_7 au cours d'un anisotherme. Nous avons supposé qu'il s'agit d'une recristallisation en phase C_7 de la phase nématique issue de C_4 .

L'ensemble de nos résultats montre que, de toutes les phases cristallines connues apparaissant au voisinage de l'ambiante, la phase C_7 est la plus stable. Il serait intéressant d'effectuer des mesures de capacité calorifique de chaque phase afin de calculer l'enthalpie libre correspondante. Ceci permettrait de déterminer le domaine de stabilité des phases dans MBBA. L'obtention d'un monocristal est aussi souhaitée car l'étude structurale en découlant permettrait de compléter les interprétations des mesures thermodynamiques.

Les observations au microscope optique montrent que la croissance cristalline de la phase C_6 se fait sous forme d'aiguilles dont la taille est d'autant plus grande que la vitesse de refroidissement diminue. La texture de la phase C_5 est identique à celle de la phase C_6 . La phase C_0 présente une structure à fils, comme celle observée dans une phase nématique. Cette texture est inchangée depuis la phase C_0 jusqu'à une température favorable à l'apparition de la phase C_3 . On peut alors supposer que les phases smectiques C_1 et C_2 ont la même texture qu'une phase nématique. Les deux phases cristallines C_3 et C_4 sont formées de petits cristaux de forte brillance. Nous avons observé, mais ceci n'est pas systématique, que la phase nématique issue de la phase C_4 peut se transformer en une autre phase fortement biréfringente dont la température de fusion est supérieure à celle de la

phase C₄ et à celle de la phase C₆. Ceci nous conduit à annoncer que cette phase n'est autre que C₇. Auquel cas, la recristallisation de la phase nématique est possible lors d'un réchauffement. A n'en pas douter, le sujet est loin d'être clos et n'arrivera à sa maturité que grâce à de nombreuses tentatives de reproduction de cette recristallisation.

TABLE DES MATIERES

page

Chapitre I.....	1
INTRODUCTION GENERALE	
I. Introduction.....	3
II. Notion de cristal liquide.....	3
III. Types de cristaux liquides.....	5
IV. Structure chimique.....	6
V. Polymorphisme de MBBA.....	7
V.1 Introduction.....	7
V.2 Diagramme de phases de MBBA.....	9
VI. Présentation de l'étude.....	11
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>13</i>
Chapitre II.....	15
DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE MBBA	
I. Introduction.....	17
II. Méthode de poudre.....	17
II.1 Introduction.....	17
II.2 Dispositif de diffraction des rayons X.....	19
II.3 Etalonnage et Résolution du détecteur courbe INEL CPS120.....	20
III. Dispositif basse température.....	21
IV. Acquisition des données.....	23
V. Préparation de l'échantillon.....	23
VI. Dispositif muni d'un électroaimant.....	24
VII. Présentation des diagrammes de rayons X de MBBA.....	25
VII.1 Diagrammes obtenus après une tremp.....	25
VII.2 Diagrammes obtenus après un refroidissement lent.....	34
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>40</i>

Chapitre III	41
ETUDES STRUCTURALES DES PHASES CRISTALLINES C3 ET C4	
I. Introduction.....	43
II. Mode opératoire.....	44
III. Résultats	45
III.1 Phase C4.....	45
III.1.1 Structure cristalline.....	45
III.1.2 Diagrammes multi- ω	50
III.1.3 Structure moléculaire	54
III.1.4 Distances intermoléculaires	60
III.2 Phase C3.....	63
III.2.1 Structure cristalline.....	63
III.2.2 Diagrammes multi- ω	66
IV. Conclusion	68
<i>Références bibliographiques</i>	69
Chapitre IV	71
ETUDES STRUCTURALES DES PHASES NEMATIQUE ET C0	
I. Introduction.....	73
II. Formulation mathématique des intensités diffusées	78
III. Fonctions de distribution.....	81
III.1 Milieu à symétrie sphérique	81
III.2 Milieu à symétrie cylindrique	82
III.3 Distribution linéaire d'atomes	83
III.4 Cas du milieu nématique.....	83
IV. Méthode d'exploitation de mesures	85
IV.1 Correction de polarisation	85
IV.2 Mise à l'échelle de l'intensité diffusée.....	86
IV.3 Les effets de troncature sur la transformée de Fourier.....	86
V. Détermination des distances interatomiques.....	88
V.1 Introduction.....	88
V.2 Section équatoriale	89
V.2.1 Phase nématique.....	89
V.2.2 Phase nématique gelée.....	97
V.3 Section méridienne	100
V.4 Conclusion	104

VI. Etude de l'ordre d'orientation et de position dans la phase C0	105
VI.1 Méthode de calcul d'un paramètre d'ordre orientationnel	105
VI.2 Méthode expérimentale	109
VI.2.1 Traitement thermique	109
VI.2.2 Résultats	111
VI.2.3 Discussion.....	111
VII. Conclusion	113
Références bibliographiques.....	114

Chapitre V 117

ETUDE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES DE MBBA AU VOISINAGE DE L'AMBIANTE

Introduction 119

Section 1 - Analyse diffractométrique 120

I. Introduction.....

 121

II. Traitement thermique isotherme

 121

II.1 Traitements thermiques isothermes de la phase C6.....

 121

II.1.1 Introduction

 121

II.1.2 Recuit après refroidissement rapide

 122

II.1.3 Recuit après refroidissement lent

 124

II.2 Traitement thermique isotherme de la phase C4

 126

III. Traitements thermiques anisothermes.....

 129

IV. Conclusion

 131

Section 2 - Analyse calorimétrique 132

I. Techniques expérimentales.....

 133

I.1 Principe.....

 133

I.2 Caractéristiques de l'appareil DSC7.....

 135

II. Présentation des thermogrammes de MBBA.....

 135

II.1 Préparation de l'échantillon

 135

II.2 Thermogrammes obtenus au cours d'une descente/remontée lente

 137

II.2.1 Mode opératoire

 137

II.2.2 Commentaires.....

 137

II.3 Thermogramme obtenu après une trempe

 138

II.3.1 Mode opératoire

 138

II.3.2 Commentaires.....

 140

III. Etude des transformations de phases au voisinage de l'ambiante

 140

III.1 Introduction

 140

III.2 Etude des transformations de C4.....	141
III.2.1 Expériences à différentes vitesses de chauffe.....	141
III.2.2 Traitement thermique isotherme	145
III.2.3 Expériences à différentes températures d'arrêt	151
III.2.4 Anisothermes en fonction de la masse d'échantillon.....	155
III.3 Etude des transformations de C6.....	160
IV. Conclusion	162
<i>Références bibliographiques</i>	165
Chapitre VI.....	167
OBSERVATIONS DES PHASES DE MBBA	
PAR MICROSCOPIE OPTIQUE	
I. Techniques expérimentales.....	169
I.1 Principe.....	169
I.2 Caractéristiques du dispositif expérimental	170
II. Analyse des clichés photographiques de MBBA	171
II.1 Préparation de l'échantillon	171
II.2 Clichés photographiques obtenus lors d'un refroidissement lent	171
II.2.1 Mode opératoire	171
II.2.2 Commentaires.....	174
II.3 Clichés photographiques obtenus après une trempe.....	174
II.3.1 Mode opératoire	174
II.3.2 Commentaires.....	174
III. Conclusion.....	182
<i>Références bibliographiques</i>	184
CONCLUSION.....	185



"La recherche est une école de savoir-faire et de savoir-vivre ;
l'obligation des contacts personnels qu'elle entraîne
a les meilleurs effets sur le développement de la personnalité".

Jean-Claude ROUVEYRAN
Mémoires et thèses
L'art et les méthodes
(page 59)
Maisonneuve & Larose, 1994