



HAL
open science

Rupture et fusion d'un cristal bidimensionnel

Ludovic Pauchard

► **To cite this version:**

Ludovic Pauchard. Rupture et fusion d'un cristal bidimensionnel. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1997. Français. NNT : . tel-00001024

HAL Id: tel-00001024

<https://theses.hal.science/tel-00001024v1>

Submitted on 11 Jan 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*LABORATOIRE DE PHYSIQUE STATISTIQUE
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE*



THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI

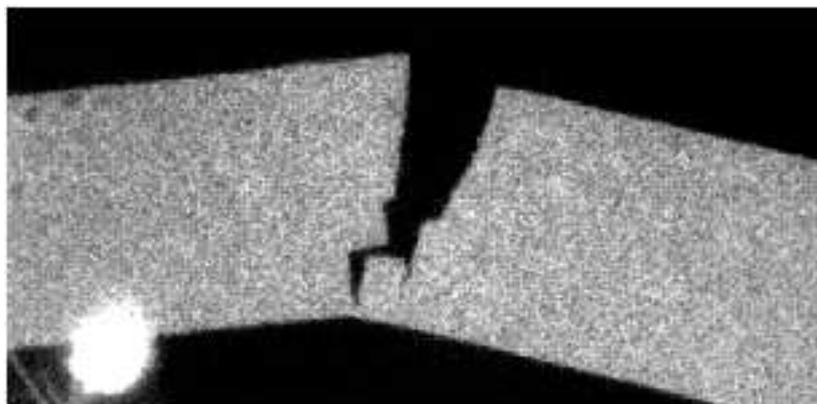
spécialité : physique des solides

présentée par

Ludovic PAUCHARD

pour obtenir le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

RUPTURE ET FUSION D'UN CRISTAL BIDIMENSIONNEL



soutenue le 28 février 1997 devant le jury composé de

M.	B.	Berge
M.	J.P.	Bouchaud
MMe	A.M.	Cazabat
M.	J.	Meunier
M.	P.	Pieranski
M.	Y.	Pomeau
M.	J.	Prost

Photo couverture : fracture d'un cristal bidimensionnel, soumis préalablement à une flexion 3-points. Le cliché a été pris dans le plan de la surface de l'eau. La tache brillante en bas à gauche correspond à un des trois points d'appui (fibre de verre de 10 μm de diamètre).

Je remercie Messieurs Jean Vannimendus et Sébastien Balibar de m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Supérieure.

J'exprime toute ma gratitude à Jacques Meunier pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour la liberté d'initiative qu'il m'a toujours accordée, sa constante disponibilité ainsi que l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de cette étude.

Daniel Bonn, avec qui une grande partie de ce travail a été faite, a su habilement me guider par ses idées lumineuses.

Yves Pomeau a porté un grand intérêt aux résultats de cette thèse. Il m'a permis de voir des horizons différents à travers sa vision enthousiasmante de la Physique. Je le remercie également d'avoir présidé le jury de cette thèse.

J'ai aussi eu la chance de travailler avec Sergio Rica qui m'a permis entre autres de m'aventurer dans l'étude de "l'élasticité des coques".

Ces quelques années m'ont permis également de débiter une étude sur les "alcools à longues chaînes" avec Eric Perez que je remercie pour son enthousiasme et le bénéfice que j'ai acquis de ses connaissances et de son expérience.

Je remercie Bruno Berge et Jean-Philippe Bouchaud d'avoir accepté la tâche de rapporteur, et Anne-Marie Cazabat, Pawel Pieranski et Jacques Prost de faire partie du jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Marc Bazin, Mokhtar Adda Bedia, Bruno Berge, François Gallet, Vincent Hakim, Jacques Prost et Francis Rondelez avec qui j'ai eu l'occasion de discuter et qui ont montré beaucoup d'intérêt aux résultats de cette étude.

Lucien Brouard, Jacques Kerboriou et Jean-Claude Sutra-Fourcade m'ont beaucoup appris quant à la réalisation des différents montages expérimentaux et m'ont donné à plusieurs reprises des conseils très judicieux.

Je tiens aussi à remercier Sylvie Hénon et Sophie Rivière-Cantin avec qui j'ai eu grand plaisir à partager la "salle blanche du deuxième sous-sol" ainsi que tous les membres de l'équipe qui ont contribué à l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su entretenir : Olivier Abillon, Atef Asnacios, Michel Assenheimer, Guillaume Bacri, Sahraoui Chaïeb, Denis Douillet, François Gallet, Johanna Kahn, Dominique Langevin, Tugdual Lebouar, Clarisse L'Hévéder, Amir Maldonado, Abder Merdas, Frédéric Pincet, Caroline Postel, Karine Ragil, Arnaud

Saint-Jalmes, Noushine Shahidzadeh et Wladimir Urbach ;
sans oublier Corinne Chevillard, Flo Elias et Elsa Joo qui au cours d'un bref mais efficace séjour au LPS ont apporté la bonne humeur au sein du groupe ;
Angélique Manchon et Carole Philippe pour leur constante gentillesse, et le café quotidien ;
Zaire Dissi pour sa sympathie et sa maîtrise des situations les plus délicates en informatique ;
Christophe Herrman et Daniel Lemoal pour leur aide et conseils précieux en électronique.

A mes parents

A Amélie

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I

I.1- Etat solide bidimensionnel

I.1.a- Ordre en dimension deux.....	7
I.1.a.i- Caractérisation des états de la matière.....	7
I.1.a.ii- Ordre à quasi-longue portée.....	7
I.1.a.iii- Ordre orientationnel.....	9
I.1.b- Quelques exemples de cristaux bidimensionnels.....	10

I.2- Eléments d'élasticité d'un solide

I.2.a- Elasticité et plasticité.....	11
I.2.b- Déformation réversible.....	13
I.2.b.i- Eléments d'élasticité 2D dans le cas isotrope.....	13
I.2.b.ii- Cas anisotrope.....	15
I.2.c- Application à la flexion d'une barre "mince".....	16
I.2.c.i- Eléments de Résistance des Matériaux appliqués à la flexion.....	16
I.2.c.ii- Champ des contraintes dans une barre fléchie.....	18
I.2.c.iii- Déformée d'un solide fléchi.....	21

I.3- Rupture

I.3.a- Rupture fragile.....	23
I.3.b- Mécanique de la rupture.....	25
I.3.b.i- Généralités sur les fissures.....	25
I.3.b.iii- Critère de Griffith.....	29
I.3.b.iv- Paramètres influents la rupture fragile.....	31

I.4- Fusion d'un cristal bidimensionnel

I.4.a- Réseau harmonique et rôle des défauts dans la fusion 2D.....	32
I.4.b- Mécanisme de fusion lié aux dislocations.....	33
I.4.c- Transition du premier ordre ou transitions continues ?.....	35
I.4.d- Systèmes anisotropes.....	36

Chapitre II

II.1- Généralités sur les molécules amphiphiles

II.2- Les couches de Langmuir à l'interface eau-air

II.2.a- Formation des films de Langmuir.....	44
II.2.b- Propriétés thermodynamiques des films de Langmuir.....	44
II.2.b.i- Grandeurs thermodynamiques.....	44
II.2.b.ii- Isotherme.....	46
II.2.c- Films de Langmuir et physique en dimension deux.....	48
II.2.d- Caractérisation non thermodynamique :	
quelques techniques d'études à différentes échelles.....	48
II.2.d.i- Echelle nanoscopique.....	49
II.2.d.ii- Echelle microscopique.....	50
II.2.d.ii- Elasticité des films de Langmuir.....	50

II.3- Le système étudié

II.3.a- Propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée.....	52
II.3.a.i- La molécule d'acide NBD-stéarique.....	52
II.3.a.ii- Fabrication d'une monocouche.....	53
II.3.a.iii- Caractérisation par des méthodes spectrométriques....	54
II.3.a.iv- Isothermes et observations.....	56
II.3.b- Propriétés connues des cristaux d'acide NBD-stéarique.....	59
II.3.b.i- Morphologie.....	60
II.3.b.ii- Propriétés élastiques.....	61
II.3.b.iii- Modèles moléculaires.....	61
II.3.c- Aspect expérimental.....	64
II.3.c.i- Matériel utilisé.....	64
II.3.c.ii- Observation de la monocouche.....	65
II.3.c.iii- Observation par microscopie de fluorescence.....	66

Chapitre III

III.1- Introduction

III.2- Procédure expérimentale

III.2.a- But à atteindre.....	73
III.2.b- Montage utilisé.....	73
III.2.c- Collage des fibres de verre.....	77

III.3- Résultats expérimentaux

III.3.a- Préparation de la mesure.....	80
III.3.a.i- Fabrication des cristaux.....	80
III.3.a.ii- Capture et flexion d'un cristal.....	81
III.3.a.iii- Déformation appliquée.....	82
III.3.b- Etude du temps de rupture des cristaux.....	85
III.3.b.i- Faibles contraintes.....	85
III.3.b.ii- Fortes contraintes.....	86
III.3.b.iii- Temps de rupture fonction de la déformation.....	87
III.3.b.iv- Mémoire de la déformation.....	92
III.3.b.v- Dépendance du temps de rupture avec la température.....	94
III.3.b.vi- Flexion à 4 points.....	95

III.4- Interprétations des résultats

III.4.a- Une interprétation possible : nucléation de fissures.....	98
III.4.b- Comparaison avec la rupture à trois dimensions.....	105
III.4.c- Recherche d'une approche pour interpréter la rupture instantanée.....	106

III.5- Conclusion

Chapitre IV

IV.1- Observation de la fusion d'un cristal 2D

IV.1.a- Trois processus distincts conduisant à la fusion.....	111
IV.1.a.i- Fusion du solide par décompression de la monocouche.....	111
IV.1.a.ii- Fusion par élévation de la température de la monocouche.....	113
IV.1.a.iii- Effets de l'éclairage sur la structure solide.....	115
IV.1.b- Position du problème et buts de l'étude.....	118

IV.2- Effets de la lumière bleue sur le cristal

IV.2.a- Caractérisation du problème.....	121
IV.2.a.i- Remarques préliminaires.....	121
IV.2.a.ii- Fusion par éclairage et mécanisme thermique.....	122
IV.2.b- Interaction lumière-solide.....	124
IV.2.b.i- Relaxation d'une excitation lumineuse.....	124
IV.2.b.ii- Recouvrement de la fluorescence.....	126
IV.2.b.iii- Rôle de l'oxygène dans la fusion par illumination..	132

IV.2.b.iv- Modèle lié à un processus photochimique.....	135
IV.2.b.v- Réaction photochimique possible.....	142
IV.3- Rôle des défauts dans la fusion du cristal	
IV.3.a- Fusion d'un joint de grains.....	144
IV.3.b- Fusion photochimique du cristal sous contrainte.....	147
IV.3.b.i- Observations.....	147
IV.3.b.ii- Comparaison avec la fusion thermodynamique.....	149
IV.3.b.iii- Fusion localisée dans un cristal déformé.....	150
IV.3.b.iv- Mise en évidence de la migration de défauts.....	154
IV.3.b.v- Une explication basée sur la migration de dislocations.....	155
IV.4- Propriétés des bords du cristal	
IV.4.a- Propriétés.....	163
IV.4.b- Possibilité de diffusion de défauts dans le cristal.....	165
IV.4.c- Fusion dans un cristal bidimensionnel d'un autre amphiphile.....	168
IV.5- Conclusion	
 Conclusion générale	 173
 Annexe A.1 : Temps de rupture fonction de la déformation.....	 177
Annexe A.2 : Temps de rupture fonction de la température.....	186
Annexe B : Relaxation d'une excitation lumineuse.....	187
Annexe C : Publications.....	189
 Bibliographie	 197

Introduction

Depuis les Grecs, des récits de marins mentionnent qu'un film d'huile répandu sur la mer, tend à calmer les vagues. Vers 1770, Benjamin Franklin entreprend sa propre investigation à ce sujet. Versant une cuillerée d'huile sur un étang, il observe que la faible quantité déposée a suffi pour couvrir une grande partie de l'étang, en rendant sa surface "lisse comme un miroir". Cette expérience considérablement instructive, sera exploitée cent ans plus tard par Lord Rayleigh. En calculant l'épaisseur du film d'huile, il fut le premier à introduire la notion de monocouche. Le problème de l'étalement de l'huile sur l'eau a valu à Irving Langmuir le prix Nobel en 1932. En étudiant des acides gras, il aboutit à la conclusion suivant laquelle l'épaisseur du film mesurée représente en fait la "longueur" de la partie émergente des molécules. Il en déduisit que ces molécules sont constituées de deux parties antagonistes, l'une hydrophile, l'autre hydrophobe : cette propriété leur confère le nom de molécules amphiphiles [1]. Dès lors, ces films, dits "films de Langmuir", se sont révélés comme des systèmes bidimensionnels modèles pour étudier certains phénomènes physiques intéressants, valider des théories et imaginer ensuite des applications techniques.

Au début des années 80, l'étude des transitions de phases dans ces systèmes pris un essor nouveau avec l'exploitation de la microscopie de fluorescence pour visualiser les différences de densité dans les films organiques à la surface de l'eau. Le principe de base de la microscopie de fluorescence est connu et utilisé depuis fort longtemps, en biologie notamment. Il est fondé sur l'adjonction d'une faible quantité de molécules fluorescentes, marqueurs, dans le film. Le marqueur, après excitation par irradiation à une longueur d'onde spécifique, a la propriété de réémettre une lumière de longueur d'onde différente. Du fait d'une plus grande affinité du marqueur pour certaines parties de l'échantillon que pour d'autres, un contraste apparaît. Cette technique a permis d'observer directement des coexistences de phases et ainsi de mettre en évidence l'ordre de certaines transitions. Les études de formes des domaines de phases en coexistence présentent cependant l'inconvénient d'être très sensibles aux impuretés et donc à l'ajout de sondes fluorescentes. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à des films constitués exclusivement d'une molécule fluorescente.

Ces travaux basés sur un film constitué d'une molécule fluorescente particulière, l'acide NBD-stéarique, ont révélé l'existence d'une transition du premier ordre entre une phase liquide et une phase solide. Cette dernière peut apparaître sous forme de domaines dont la forme en longs bâtonnets est parfaitement adaptée à une étude de leurs propriétés sous l'action des sollicitations mécaniques. Des études d'élasticité, appuyées par des expériences de diffraction électronique, ont prouvé que ces domaines ont une structure cristalline bidimensionnelle [2,3]. Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de deux thèmes principaux : la rupture et la fusion de ce cristal bidimensionnel.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans la fusion et la rupture d'un cristal. Le premier chapitre concerne des généralités sur l'état solide et plus particulièrement sa caractérisation en dimension deux. Nous y exposons quelques éléments d'élasticité bidimensionnelle, puis nous introduisons la notion de rupture, dite fragile, avant de donner un aperçu sur la théorie de Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson et Young sur la fusion d'un solide bidimensionnel [4]. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons quelques définitions et propriétés fondamentales des films monomoléculaires à la surface libre de l'eau, avant de présenter le cristal bidimensionnel qui fait l'objet des études expérimentales de cette thèse.

Le troisième chapitre est consacré à une étude expérimentale de la rupture du cristal bidimensionnel.

L'étude de la rupture a longtemps eu pour préoccupation principale de prévenir l'apparition des fissures. Les améliorations effectuées dans les procédures de détection des fissures ont conduit à la conclusion suivant laquelle une multitude de ces défauts préexistaient dans un très grand nombre de structures industrielles. A défaut d'éliminer toutes ces fissures, le nouvel objectif a été d'étudier et de prévoir les conditions de propagation des fissures dans les matériaux solides. Les problèmes mis en jeu sont toujours, rigoureusement parlant, tridimensionnels. Cependant la théorie tridimensionnelle complète est difficile et est menée à son terme la plupart du temps dans des situations bidimensionnelles.

La complexité des calculs appliquées à la fracture réside dans le fait qu'il s'agit d'un phénomène collectif ; la fracture peut-être par exemple la conséquence de ruptures plus ou moins combinées de liaisons individuelles dans un réseau cristallin. Des modélisations de réseaux cristallins, comportant un grand nombre

de paramètres ajustables, ont été élaborées afin de comprendre les lois fondamentales régissant la fracture. Dans le but de se rapprocher le plus possible de la réalité, à une échelle mésoscopique, l'introduction de désordre dans le modèle est indispensable. Ce dernier processus est généralement pris en compte en considérant des lois de probabilité qui déterminent le processus de rupture [5].

Le premier travail que nous avons entrepris dans ce mémoire concerne l'étude expérimentale de la rupture du cristal bidimensionnel présenté plus haut. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la durée particulièrement longue, comparée aux échelles de temps moléculaires, qui s'écoule avant que le cristal maintenu déformé ne se rompe.

La seconde étude effectuée sur le cristal bidimensionnel fait l'objet du quatrième chapitre et porte sur la fusion bidimensionnelle.

La fusion est l'une des transitions les plus étudiées. Les changements de propriétés physiques des matériaux sont en général bien compris. Dans les systèmes classiques à trois dimensions, plusieurs critères caractérisent cette transition de phases [6]. Le critère de fusion dû Landau considère qu'à toute transition cristal-liquide est associée un changement de symétrie ; Landau définit ainsi la transition de phases comme étant du premier ordre. Born expose que la résistance aux efforts cisailants est une propriété typique de l'état solide ; il définit ainsi la fusion comme la perte de cette propriété [7]. Selon Lindemann, la fusion d'un cristal a lieu lorsque la valeur quadratique moyenne du déplacement des atomes autour de leurs positions d'équilibre atteint une certaine fraction de la distance interatomique [8].

Dans le cas d'un système bidimensionnel, Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson et Young ont montré qu'un cristal 2D est considérablement plus instable envers les fluctuations thermodynamiques. La possibilité de fusion par deux transitions continues a généré bien des discussions, aussi bien dans la Recherche expérimentale que dans les simulations numériques depuis ces vingt dernières années.

Un autre problème qui a été longtemps sujet à des controverses est celui de la surchauffe d'un cristal. Un tel phénomène a lieu lorsqu'un cristal reste dans son état solide à une température supérieure à son point de fusion thermodynamique. Dans les expériences de surchauffe, un rôle crucial est joué par la surface de discontinuité entre le solide et le volume l'environnant. Des études expérimentales sur la fusion en trois dimensions ont révélé la possibilité de surchauffe d'un solide, à condition que celui-ci soit immergé dans sa vapeur et que la phase liquide ne mouille pas complètement le solide comme nous le verrons dans le chapitre IV.

L'étude que nous avons entreprise dans ce mémoire concerne la fusion d'un cristal bidimensionnel en équilibre avec sa phase liquide. La transition est observée par trois processus distincts (deux processus de fusion thermodynamiques et un processus photochimique) qui conduisent toutes les trois aux mêmes caractéristiques, non observées dans la fusion tridimensionnelle : la fusion commence en volume bien avant que la surface ne fonde. Nous donnerons une tentative d'explication basée sur le rôle des défauts dans la structure cristalline.

I.

Etat solide : Elasticité, Rupture, Fusion

Ce chapitre sera tout d'abord consacré à l'état solide bidimensionnel et à l'impossibilité de l'existence de l'ordre conventionnel cristallin à deux dimensions. Nous donnerons ensuite, dans la deuxième partie du chapitre, quelques éléments d'élasticité bidimensionnel qui nous permettront d'établir le champ de contrainte existant dans un solide fléchi, cas particulier qui sera appliqué dans les chapitres III et IV. La troisième partie de ce chapitre sera destinée à présenter la rupture, dite "fragile", d'un solide. Enfin, dans la quatrième partie, nous donnerons un aperçu sur la fusion d'un solide bidimensionnel, en soulignant le rôle des défauts (dislocations,...) de l'organisation cristalline dans la transition de phases en question.

I.1- Etat solide bidimensionnel

I.1.a- Ordre en dimension deux

Pour caractériser l'ordre en dimension deux, nous allons considérer un réseau bidimensionnel comportant N noeuds. Les positions d'équilibre des atomes sont repérés par les vecteurs \mathbf{R}_i ($i=1,N$) et les déplacements autour de cette position seront notés \mathbf{u}_i . Pour de faibles déplacements, les forces entre particules varient linéairement en fonction des \mathbf{u}_i . Ce système définit ainsi un réseau harmonique bidimensionnel [1].

I.1.a.i- Caractérisation des états de la matière

Commençons par une vue générale sur la caractérisation quantitative des trois états "classiques" de la matière. Ces états (gaz, liquide et solide) sont décrits par le comportement de la fonction de corrélation des densités définie par [2,3,4] :

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i) &= \langle \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i) \rho_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{0}) \rangle \\ \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i(\mathbf{R}_i)]) \end{aligned} \quad (\text{I.1})$$

On associe à cette fonction une longueur de corrélation qui caractérise un domaine au-delà duquel les corrélations entre molécules sont perdues. Dans le cas d'un gaz ou d'un liquide, la fonction de corrélation tend vers le carré de la densité moyenne du milieu. La longueur de corrélation pour un liquide est, bien entendu, plus grande que pour un gaz. Dans ces deux cas, elle est isotrope. Il en est autrement pour l'état solide, où la fonction de corrélation tend vers une fonction périodique caractéristique du réseau cristallin.

I.1.a.ii- Ordre à quasi-longue portée

Plus particulièrement, les propriétés des cristaux dépendent fortement de la dimensionalité d de l'espace. On peut effectivement montrer que l'écart

quadratique moyen du déplacement $\mathbf{u}_i(\mathbf{R}_i)$ d'un atome autour de sa position d'équilibre \mathbf{R}_i se comporte de la façon suivante, en fonction de d :

$$\langle [\mathbf{u}_i(\mathbf{R}_i) - \mathbf{u}_i(\mathbf{0})]^2 \rangle = a + b |\mathbf{R}_i|^{2-d} \quad (d \neq 2) \quad (\text{I.2})$$

où a et b sont des fonctions de la température [5]. Ainsi, un système à trois dimensions possède un ordre positionnel à longue portée. Par contre, en dimension deux, la valeur quadratique moyenne des fluctuations (thermodynamiques) diverge comme le logarithme de la taille du système :

$$\langle [\mathbf{u}_i(\mathbf{R}_i) - \mathbf{u}_i(\mathbf{0})]^2 \rangle \propto \ln(|\mathbf{R}_i|) \quad (d = 2) \quad (\text{I.3})$$

Peierls (1935) et Landau (1937) ont été les premiers à obtenir ce résultat [6,7]. L'ordre positionnel conventionnel à longue portée est détruit par les fluctuations thermodynamiques à deux dimensions, à température finie.

Examinons le comportement de la fonction de corrélation $G_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{R}_i)$, définie, pour un mode de fluctuations \mathbf{q}_0 donnée, par¹ :

$$G_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{R}_i) = \langle \exp\{i\mathbf{q}_0 \cdot [\mathbf{u}_i(\mathbf{R}_i) - \mathbf{u}_i(\mathbf{0})]\} \rangle \quad (\text{I.4})$$

Dans l'approximation harmonique, elle s'écrit :

$$G_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{R}_i) \approx \exp\left\{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{q}_0 \cdot [\mathbf{u}_i(\mathbf{R}_i) - \mathbf{u}_i(\mathbf{0})])^2 \rangle\right\} \quad (\text{I.5})$$

Dans un cristal classique tridimensionnel présentant un ordre positionnel à longue portée, la fonction de corrélation tend vers une constante, à grande distance ($|\mathbf{R}_i| \rightarrow \infty$) car $\langle [\mathbf{u}_i(\mathbf{R}_i) - \mathbf{u}_i(\mathbf{0})]^2 \rangle$ reste fini.

En dimension deux, la divergence logarithmique de la valeur quadratique moyenne des fluctuations (I.3) entraîne une décroissance des corrélations en loi de puissance :

$$G_{\mathbf{q}_0}(\mathbf{R}_i) \propto |\mathbf{R}_i|^{-\eta_{\mathbf{q}_0}}, \quad \eta_{\mathbf{q}_0} = \frac{q_0^2 T}{2\pi \lambda} \quad (\text{I.6})$$

où T est la température et λ le module élastique du solide.

Cette décroissance en loi de puissance caractérise ce que l'on appelle un ordre à

¹ Les brackets $\langle \rangle$ signifient que l'on considère la moyenne sur tous les états du cristal (au sens de Gibbs).

quasi-longue portée.

Cette décroissance est suffisamment faible pour qu'un ordre positionnel puisse exister sur un système de taille non négligeable. La même remarque peut être faite si l'on considère la divergence logarithmique des fluctuations. Cette divergence est suffisamment faible pour que l'ordre positionnel ne soit pas complètement détruit.

L'état solide bidimensionnel se caractérise donc par l'existence de cette portée intermédiaire.

I.1.a.iii- Ordre orientationnel

L'ordre orientationnel concerne les liens moléculaires ou la direction liant deux molécules voisines.

Si l'orientation de la direction liant deux molécules est conservée à grande distance, on parle alors d'un ordre orientationnel à longue portée (fig. I.1). C'est le cas d'un cristal à trois dimensions et aussi à deux dimensions. Dans le cas où l'ordre orientationnel est à quasi-longue portée (avec un ordre positionnel à courte portée), il s'agit d'une phase dite hexatique.

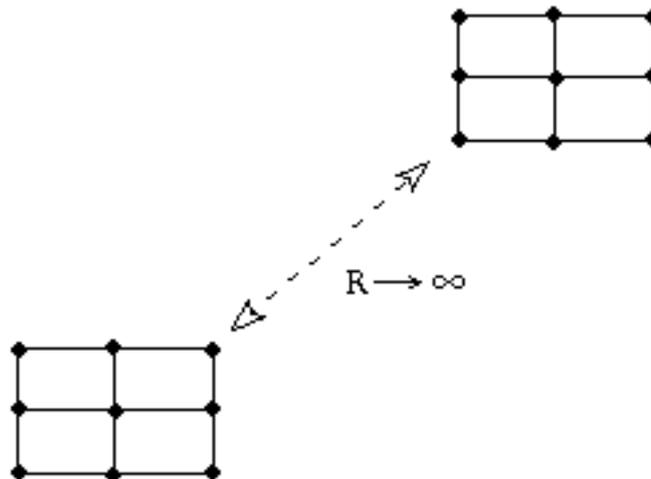


Fig. I.1: Direction des liens moléculaires conservée à grande distance, dans un réseau carré.

I.1.b- Quelques exemples de cristaux bidimensionnels

La plupart des cristaux bidimensionnels sont formés à la surface d'un liquide ou d'un cristal. Les systèmes cristallins qualifiés de cristaux bidimensionnels peuvent être réduits en deux groupes inégaux.

Le premier groupe est constitué de cristaux bidimensionnels dont les propriétés sont affectées par le substrat (base tridimensionnelle). Ces solides 2D, ayant pour substrat une structure cristalline, sont eux-mêmes divisées en deux catégories. La première rassemble les structures commensurables, c'est-à-dire dont la périodicité du réseau 2D est multiple de celle du substrat ; la seconde est composée des structures incommensurables avec au moins une période non multiple de celle du substrat. Les atomes adsorbés à la surface d'un substrat cristallin (adatoms), en une ou plusieurs couches d'un système ordonné, constituent un exemple d'une telle structure affectée par une base tridimensionnelle [8,9].

Le second groupe est constitué des cristaux bidimensionnels dont les propriétés de corrélation ne sont pas influencées par le substrat ou bien des cristaux qualifiés de "libres". Les films de Langmuir, constitués d'une couche de molécules amphiphiles insolubles à la surface d'un liquide, constituent un cas où le substrat n'exerce aucune périodicité sur le système bidimensionnel. Un exemple moins évident, caractéristique d'un cristal bidimensionnel "libre", est un réseau d'électrons, piégés à une hauteur de l'ordre de 100\AA au-dessus d'une surface d'hélium liquide, et correspondant à la cristallisation de Wigner. Cette possibilité de cristallisation est liée aux propriétés uniques de l'hélium liquide [5]. Un autre exemple de cristal bidimensionnel est un film smectique d'un cristal-liquide, de quelques molécules d'épaisseur, suspendu librement dans un cadre, comme un film de savon ; les molécules du cristal-liquide forme un réseau hexagonal dans un film plan qui fond lorsque la température augmente. L'existence d'un module de cisaillement de valeur finie a été prouvée expérimentalement dans ces films smectique par Moncton et al. [10] dans les années soixante dix (de telles mesures d'élasticité caractérisant une structure cristalline ont été aussi révélées dans les films d'acide gras insolubles constituant les films de Langmuir présentés dans le chapitre II et qui sont le lieu des études des chapitres III et IV).

I.2- Eléments d'élasticité d'un solide

I.2.a- Elasticité et plasticité

Considérons un corps solide en l'absence totale de toutes forces extérieures. Dans ce corps, non déformé, l'arrangement des molécules correspond à son état d'équilibre thermodynamique. Si l'on s'intéresse à un volume quelconque intérieur au corps en question, la somme des forces qui s'exercent sur ce volume, de la part des autres parties, est nulle. En appliquant maintenant une force extérieure à ce solide, celui-ci subit une déformation entraînant un changement plus ou moins grand de son volume et de sa forme. Cette déformation est dictée par la modification des positions relatives des éléments du solide. Celui-ci se trouve alors écarté de son état d'équilibre initial, ce qui a pour conséquence l'apparition de forces qui tendent à le faire revenir dans son état primitif. Ces forces internes qui sont le résultat de la déformation, sont les contraintes internes. Celles-ci sont dues aux interactions des molécules du corps entre elles. Cette déformation est qualifiée de réversible si elle disparaît lorsque l'on supprime la force externe. Cette réversibilité correspond à l'élasticité en mécanique. Aux faibles déformations, on a alors une relation linéaire entre la contrainte et la déformation, ce qui correspond à la droite OA sur la figure I.2; si la force externe est supprimée, le retour à l'état initial du solide s'effectue selon la même droite OA. Cette linéarité entre la contrainte et la déformation constitue la loi de Hooke [11] qui sera précisée dans le paragraphe I.2.b.i .

Au-delà d'une certaine limite, appelée seuil élastique, la déformation devient irréversible et la relation entre contrainte et déformation est non linéaire. Nous rentrons alors dans le régime plastique (courbe AB). La suppression de la contrainte extérieure ne conduit pas à un état final identique à l'état initial. Une baisse de la rigidité est observée (marquée par une pente BC plus faible que OA). L'écart OC du diagramme correspond à l'existence d'une déformation résiduelle.

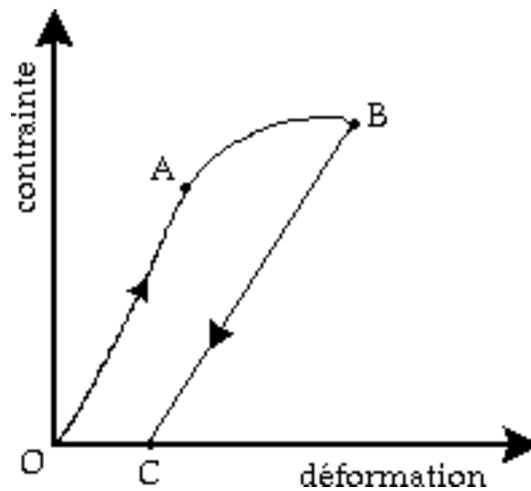


Fig. I.2: Diagramme contrainte-déformation typique pour un matériau subissant une traction; le comportement plastique est marqué par la déformation résiduelle OC.

La déformation plastique peut être décrite en termes d'écoulement. Ce mode de déformation est en effet associé à des mécanismes moléculaires, plus particulièrement lié aux cisaillements entre les plans atomiques. La présence de dislocations, mises en mouvement sous l'effet d'une contrainte de cisaillement joue un rôle essentiel dans le mécanisme de déformation plastique.

Le comportement mécanique des matériaux, c'est-à-dire la possibilité pour certains matériaux d'être fragiles ou plastiques (seuil d'élasticité plus ou moins élevé), dépend bien entendu de la manière dont l'effort est appliqué (taux et vitesse de déformation), mais aussi de la nature du solide considéré, de sa microstructure, de son "histoire" (déformations antérieurement subies) et des conditions extérieures (pression, température).

I.2.b- Déformation réversible

I.2.b.i- Eléments d'élasticité 2D dans le cas isotrope

Les propriétés élastiques d'un solide 2D peuvent être décrites à l'aide de la théorie de l'élasticité [11]. Les équations fondamentales de la théorie de l'élasticité ont été établies par Cauchy et Poisson en 1820.

Considérons un solide bidimensionnel, supposé isotrope, déformé sous l'action de forces extérieures. L'application des relations générales de la thermodynamique à la déformation nécessite de connaître l'expression de l'énergie libre F du corps, en fonction du tenseur de déformation.

Dans ce but, la position de chaque point du corps est déterminée par son rayon vecteur \mathbf{r} de coordonnées $(x_1=x, x_2=y)$. Le tenseur de déformation, noté \mathbf{u}_{ij} , est défini par la relation :

$$\mathbf{u}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (\text{I.7})$$

où les u_i sont les composantes du vecteur déformation qui représente le déplacement d'un point du corps par suite de la déformation. Pour de faibles déformations appliquées au corps solide, dont la température est maintenue constante, l'expression de l'énergie libre peut être obtenue par un développement en puissances de \mathbf{u}_{ij} . A des termes du quatrième ordre près, l'énergie libre élastique s'exprime sous la forme générale suivante :

$$F = F_o + \frac{1}{2} \lambda \mathbf{u}_{ii}^2 + \mu \mathbf{u}_{ik} \mathbf{u}_{ki} \quad (\text{I.8})$$

F est une énergie par unité de surface dans laquelle F_o représente l'énergie du corps non déformé, λ et μ les coefficients de Lamé qui caractérisent la réponse élastique du matériau (μ est le module de cisaillement du solide).

Dans le cas d'un système à deux dimensions, l'expression I.8 s'écrit :

$$F = F_o + \frac{\lambda}{2} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy})^2 + \mu (\mathbf{u}_{xx}^2 + \mathbf{u}_{yy}^2 + 2\mathbf{u}_{xy}^2). \quad (\text{I.9})$$

Une autre expression de l'énergie libre fait apparaître la somme des déformations de cisaillement pur (déformation sans changement de volume du solide) et de compression. Pour cela, on décompose le tenseur de déformation en

la somme de deux termes selon la relation ci-dessous :

$$\mathbf{u}_{ij} = \left(\mathbf{u}_{ij} - \frac{1}{2} \delta_{ij} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}) \right) + \frac{1}{2} \delta_{ij} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}).$$

Le premier terme du second membre représente un cisaillement pur (somme des éléments diagonaux nulle) et le second terme est lié à une compression biaxiale. La décomposition indiquée conduit à la nouvelle expression de l'énergie libre :

$$F = F_0 + \mu \sum_{i,j=x,y} \left(\mathbf{u}_{ij} - \frac{1}{2} \delta_{ij} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}) \right)^2 + \frac{K}{2} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy})^2, \quad (\text{I.10})$$

où l'on a fait apparaître le module de compression isotrope du solide $K=\lambda+\mu$. L'énergie étant minimale à l'équilibre thermodynamique, on a obligatoirement :

$$K>0 \text{ et } \mu>0$$

La connaissance du tenseur des déformations et de l'énergie libre permet d'obtenir le tenseur des contraintes σ_{ij} selon l'expression :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{u}_{ij}}. \quad (\text{I.11})$$

D'où la relation thermodynamique générale entre le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations :

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \mathbf{u}_{ii} + 2\mu \mathbf{u}_{ij}, \quad (\text{I.12})$$

ou, sous forme développée :

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \lambda (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}) + 2\mu \mathbf{u}_{xx} \\ \sigma_{yy} = \lambda (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}) + 2\mu \mathbf{u}_{yy} \\ \sigma_{xy} = 2\mu \mathbf{u}_{xy} \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

Inversement, le tenseur des déformations peut être écrit en termes de composantes du tenseur des contraintes :

$$\begin{cases} \mathbf{u}_{xx} = \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{xx} - \frac{\lambda}{2K} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right) \\ \mathbf{u}_{yy} = \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{yy} - \frac{\lambda}{2K} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right) \\ \mathbf{u}_{xy} = \frac{1}{2\mu} \sigma_{xy} \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

Ces relations, valables pour de faibles déformations, constituent la loi de Hooke.

Considérons maintenant le cas d'un corps soumis à des déformations homogènes, pour lesquelles le tenseur de déformation est constant dans tout le volume du corps. Un exemple simple d'une telle déformation est la compression uniaxiale d'un corps, ce qui va nous permettre de décrire deux paramètres importants de l'élasticité, directement liés aux coefficients de Lamé : le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν .

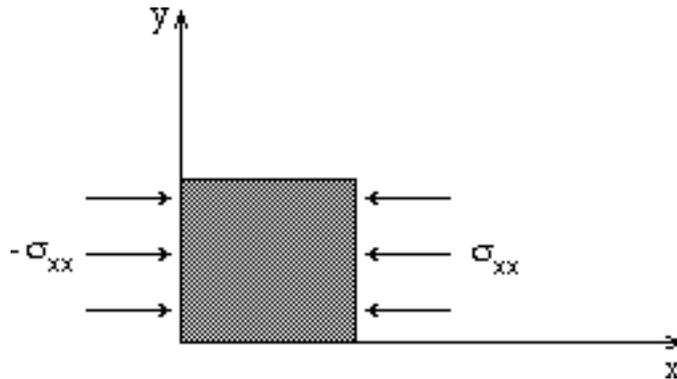


Fig. I.3: Corps soumis à une compression uniaxiale.

Pour la géométrie de la figure I.3, le corps subit une compression selon la direction de l'axe x , et est libre de se déplacer selon l'axe y . Ainsi $\sigma_{yy}=\sigma_{xy}=0$ et on peut poser $\sigma_{xx}=-p$. Dans ce cas, le coefficient de Poisson est défini par :

$$\nu = -\frac{\mathbf{u}_{yy}}{\mathbf{u}_{xx}} = \frac{K - \mu}{K + \mu} = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}, \quad (\text{I.15})$$

d'après les relations I.14 .

Comme K et μ sont toujours positifs, le coefficient de Poisson peut varier, pour différents matériaux, entre -1 et 1 .

Le module d'Young uniaxial est défini comme le rapport de la contrainte sur la déformation :

$$E = \frac{\sigma_{xx}}{\mathbf{u}_{xx}} = \frac{4\mu K}{\mu + K} = \frac{2\mu(2\mu + 2\lambda)}{2\mu + \lambda}, \quad (\text{I.16})$$

d'après les relations I.13 et I.14 .

I.2.b.ii- Cas anisotrope

L'étude d'un milieu anisotrope est considérablement plus complexe comparée à un milieu isotrope. Cependant des simplifications importantes

peuvent être réalisées dans l'étude de l'élasticité d'un solide anisotrope lorsque la dimensionnalité est réduite. Le nombre de constantes élastiques pour un milieu général anisotrope en dimension d est :

$$\frac{1}{8} d(d+1)(d^2 + d + 2)$$

Ainsi en réduisant la dimension de 3 à 2, le nombre de constantes élastiques indépendantes est réduit de 21 à 6 [12].

Dans le cas anisotrope, la loi de Hooke s'écrit sous la forme tensorielle :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \mathbf{u}_{kl} \quad ; \quad \mathbf{u}_{ij} = \mathbf{S}_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{I.17})$$

$$\text{avec } C_{ijkl} \mathbf{S}_{ijmn} = \frac{1}{2} (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}),$$

où C_{ijkl} et S_{ijkl} sont respectivement les constantes de rigidité et de complaisance (convention de sommation sur les indices répétés).

L'énergie libre élastique d'un corps soumis à une déformation isotherme prend alors la forme :

$$F = \frac{1}{2} \mathbf{u}_{ij} \sigma_{ij} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \mathbf{S}_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (\text{I.18})$$

On peut remarquer que si le solide en question est uniaxial, c'est-à-dire symétrique par réflexion $y \rightarrow -y$, alors seuls S_{xxxx} , S_{yyyy} , S_{xxyy} et S_{xyxy} sont différents de 0. S_{xxxx} , S_{yyyy} , sont respectivement les module d'Young pour une extension dans la direction x et dans la direction y .

I.2.c- Application à la flexion d'une barre "mince"

Le but de ce paragraphe est de caractériser la flexion faible créée par des forces agissant ponctuellement sur une barre. Cette partie est directement liée en pratique aux études présentées aux chapitres III et IV. Nous allons décrire le champ de contrainte existant dans le solide fléchi.

I.2.c.i- Eléments de Résistance des Matériaux appliqués à la flexion

Pour établir le champ de contrainte dans une barre fléchie, il faut tout d'abord faire intervenir des grandeurs empruntées à la Résistance des Matériaux [13]. On considère le cas simple d'une barre de longueur $2L$ et de largeur constante l , soutenue en ces deux extrémités, et soumise à l'action d'une force perpendiculaire F (fig. I.4). En introduisant un système de coordonnées x, y immobile dans l'espace 2D, le déplacement d'un élément de longueur dx du solide se fait suivant l'axe y , au premier ordre. On notera donc $y(x)$ le déplacement scalaire.

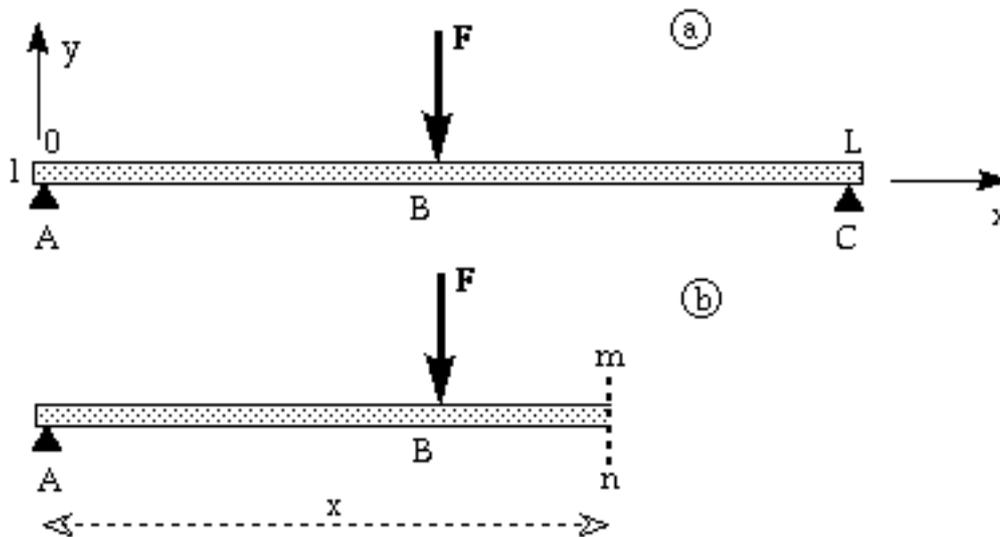


Fig. I.4: (a) : Flexion d'une barre de largeur l , soutenue en A et C par une force F agissant en son milieu B. Le point A est pris comme origine des axes. (b) : Barre sectionnée en deux tronçons suivant le profil mn , situé à la distance x de l'appui de gauche A ; sa partie de droite est enlevée.

Conformément à la figure I.4.a, imaginons que la barre soit sectionnée en deux tronçons, suivant la section mn indiquée et située à une distance x du point d'appui A ; la partie droite de la barre est enlevée. L'équilibre de la partie gauche conservée nécessite de considérer non seulement les forces extérieures, R_A due à l'appui A et F , mais aussi les forces internes réparties sur la section mn et qui représentent l'action de la partie droite de la barre sur sa partie gauche. Le système de forces peut être remplacé par une résultante, somme algébrique des forces données, et par un couple. Soit f_y , la force verticale et M le couple :

$$f_y = R_A - F$$

$$M = R_A x - F L$$

La somme algébrique f_y des forces extérieures qui s'exercent sur une section

quelconque mn de la barre est appelée effort tranchant dans la section mn. Dans le cas présenté en figure I.4, l'effort tranchant est constant entre les points A et B (sa valeur étant $F/2$) et entre les points B et C ($-F/2$). De même, la somme algébrique M des moments des forces extérieures appliquées à cette section par rapport au centre de gravité de la barre, est appelée moment de flexion dans cette section.

Les valeurs de l'effort tranchant et du moment de flexion dans une section quelconque, définissent entièrement les valeurs des contraintes qui s'exercent sur cette section. De plus, la condition d'équilibre d'un élément quelconque de la barre implique la relation suivante entre la variation du moment de flexion et l'effort tranchant f_y :

$$dM=f_y \cdot dx \quad (I.19)$$

Si de plus on appelle I_x le moment d'inertie par rapport à l'axe des x et E le module d'Young dans la direction longitudinale x , l'énergie élastique de la barre légèrement fléchie s'écrit sous la forme [11] :

$$F_{\text{bar}} = \frac{1}{2} EI_x \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)^2 \quad \text{avec } I_x = \frac{\ell^3}{12} \quad (I.20)$$

La quantité $E \cdot I_x$ est généralement appelée rigidité en flexion.

L'équation d'équilibre du solide devient alors :

$$f_y = -E \frac{d}{dx} \left(I_x \frac{d^2 y}{dx^2} \right) \quad (I.21)$$

I.2.c.ii- Champ des contraintes dans une barre fléchie

Nous allons maintenant nous intéresser au champ de contrainte interne au solide soumis à une déformation de flexion. Le calcul des contraintes s'effectue généralement en deux étapes : on détermine d'abord les contraintes dues au moment de flexion et ensuite les contraintes de cisaillement résultant de l'effort tranchant [13].

Les lignes situées du côté de la face convexe sont soumises à une extension, tandis que celles situées du côté de la face concave se contractent. A la frontière de ces deux parties se trouve la ligne "neutre" (nn' sur la figure I.5) qui ne subit aucune déformation lors de la flexion.

¹ On déduit entre autre de cette relation que la dérivée subie une variation brusque au point d'application d'une charge concentrée.

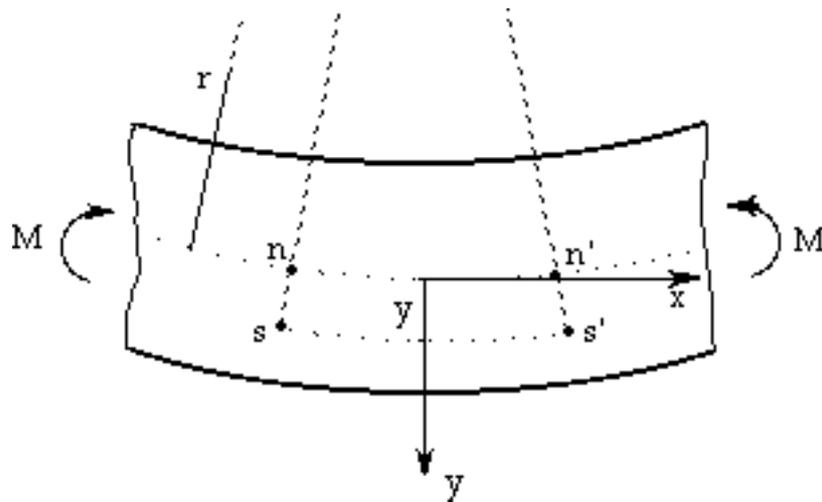


Fig. I.5: Allongement d'une ligne en concavité dans un solide fléchi. $ns=n's'=y$.

Si l'on désigne par R le rayon de courbure de la ligne neutre, l'allongement unitaire ss' d'une ligne quelconque située à la distance y de la ligne neutre est donnée par :

$$u_{xx}=y/R. \quad (\text{I.22})$$

Le rayon de courbure, la rigidité en flexion et le moment de flexion sont reliés par l'expression :

$$\frac{1}{R} = \frac{M}{EI_x}, \quad (\text{I.23})$$

Ainsi la courbure $1/R$ d'une ligne élastique est proportionnelle au moment de flexion s'exerçant sur une section donnée.

Par application directe de la loi de Hooke (I.16), et compte tenu de I.22, on en déduit le champ des contraintes σ_{xx} :

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{R} y = \frac{M}{I_x} y. \quad (\text{I.24})$$

Pour les corps solides isotropes, les équations d'équilibre, en l'absence de forces volumiques extérieures, se réduisent à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

En incorporant l'expression I.24 dans les équations d'équilibre, on obtient $\sigma_{yy}=0$ et le cisaillement conformément à l'expression (I.26) :

$$\sigma_{xy} = \frac{f_y}{2I_x} \left(\frac{1}{2} \ell^2 - y^2 \right) \quad (\text{I.26})$$

La répartition de ces deux types de contraintes (I.24) et (I.26) agissant dans le solide est représentée en figure I.6-a et I.6-b. Les cisaillements ne sont donc pas répartis uniformément suivant la largeur de la barre et prennent une valeur maximale le long de la ligne neutre. C'est l'existence des contraintes de cisaillement qui entraîne le gauchissement des sections initialement planes.

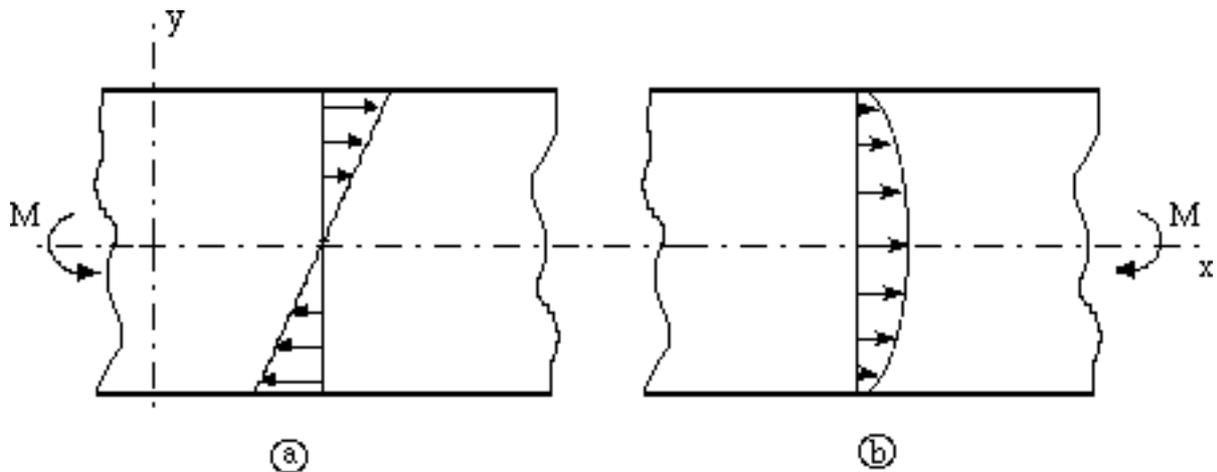


Fig. I.6: Répartition des contraintes dans le solide fléchi. En -a- figure les contraintes de flexion σ_{xx} parallèle à l'axe des x. En -b-, figure les contraintes de cisaillement σ_{xy} .

La figure I.7 montre la superposition des contraintes existant dans le solide fléchi.

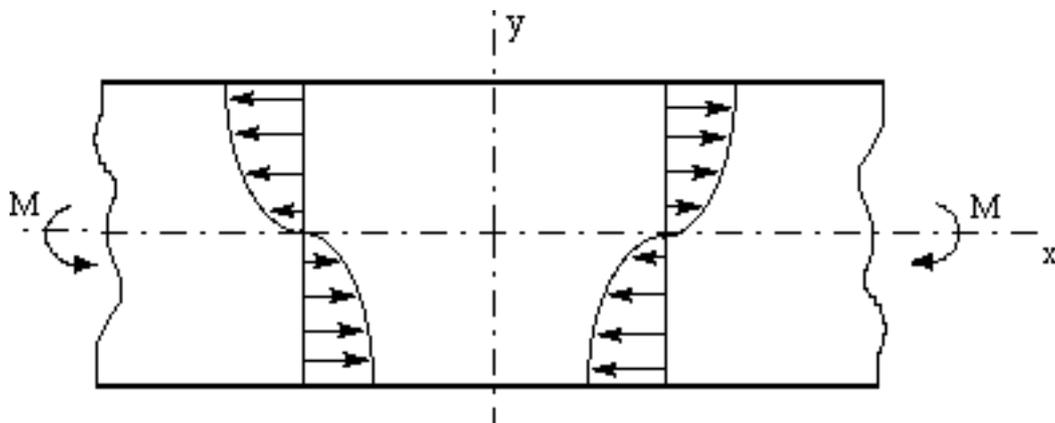


Fig. I.7: Superposition des contraintes dans le solide fléchi. Les sections prennent une forme incurvée telle que la déviation atteigne sa valeur maximale sur la ligne neutre.

Remarque sur la contrainte au point d'application d'une force :

Lorsqu'une force est appliquée au milieu d'une barre, les contraintes fortement concentrées se superposent aux contraintes de flexion dans la barre. Ces contraintes sont données par l'expression (I.27) avec les notations figurant sur le schéma I.8, pour une épaisseur h de la barre [14] :

$$\sigma_r = \frac{2F \cos\theta}{\pi h r} \quad (\text{I.27})$$

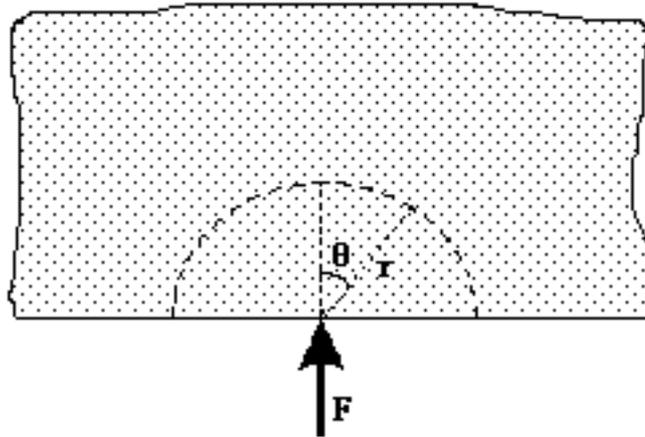


Fig. I.8: Compression radiale au point d'application de la force F .

Il en résulte une distribution complexe des contraintes au voisinage du point d'application de la force. Toutefois, la perturbation apportée par cette concentration de la charge présente un caractère localisé et elle n'est vraiment importante qu'au voisinage immédiat du point d'application de la force. On ne la prendra donc pas en compte pour la suite mais il était tout de même important de la signaler.

I.2.c.iii- Déformée d'un solide fléchi

Connaissant les caractéristiques de la barre, il est possible d'obtenir la courbe de déformation, "déformée", exacte de celle-ci [13]. Il suffit d'intégrer dans chaque cas particuliers, l'équation différentielle obtenue à partir de les relations I.19 et I.21 .

$$EI_x \frac{d^2y}{dx^2} = -M \quad (\text{I.28})$$

(la convention sur les signes est celle adoptée sur la figure I.4)

- Flexion à trois points

Prenons le cas plus général où la barre repose sur deux appuis et est soumise à l'action d'une charge concentrée n'agissant pas en son milieu : on note $AB=a$ et $BC=b$ en concordance avec la figure I.9.

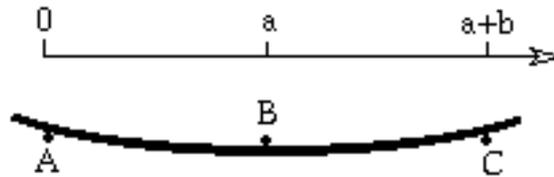


Fig. I.9: Flexion par trois points d'appui A, B et C.

Dans ce cas, l'expression du moment de flexion prend deux formes différentes, correspondant aux deux parties de la barre :

$$y(x) = \frac{-F b x}{6 L E I_x} (L^2 - b^2 - x^2) \quad \text{pour } x \leq a$$

$$y(x) = \frac{-F b x}{6 L E I_x} (L^2 - b^2 - x^2) - \frac{F(x - a)^3}{6 E I_x} \quad \text{pour } x \geq a$$
(I.29)

Ceci permet d'obtenir la relation entre la flèche au point B et la force F.

Dans le cas où la force F agit au milieu de la barre, la relation entre la flèche au point B et F est :

$$y\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{-FL^3}{48EI_x}$$
(I.30)

- Flexion à quatre points :

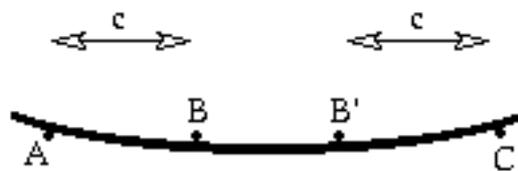


Fig. I.10: Flexion par quatre points d'appui avec une symétrie par rapport à la médiatrice de BB' .

Dans le cas d'une flexion à quatre points, conformément à la figure 10, où la médiatrice de BB' est l'axe de symétrie, la déformation due aux forces en B ou B' a pour expression :

$$y(x=c) = \frac{-F c^2}{E I_x} \left(\frac{1}{2}L - \frac{2}{3}c\right)$$
(I.31)

I.3- Rupture

On définit la rupture comme le stade ultime de la déformation d'un solide, qui le sépare en plusieurs éléments. La rupture d'un matériau solide est due à la création puis à la propagation d'une ou plusieurs fissures au sein de l'échantillon. On distingue essentiellement trois types de rupture. La première est la rupture par **fatigue** qui se présente dans les structures soumises à des chargements cycliques. Si la rupture a lieu au bout d'une phase de déformation plastique, on parle de **rupture ductile**. A l'inverse, il existe des phénomènes qui engendrent une rupture sans le moindre signe précurseur, par conséquent sans aucun mécanisme d'endommagement, on parle alors de la **rupture fragile**. C'est ce dernier type de rupture que l'on va expliciter maintenant.

I.3.a- Rupture fragile

La rupture fragile, qualifiée aussi de rupture catastrophique pour son caractère imprévisible, intervient dans le domaine élastique du solide. Les matériaux se rompant par ce type de rupture sont dits "fragiles" [15,16] ; l'exemple typique d'un tel matériau est le verre. Ce type de rupture se caractérise du point de vue macroscopique par une plasticité dite "confinée", c'est-à-dire très peu étendue et limitée au voisinage immédiat de la pointe de la fissure. Les deux surfaces de rupture d'une structure rompue peuvent être, dans ce cas, remises en contact l'une avec l'autre, la correspondance étant quasi-parfaite jusqu'à l'échelle moléculaire ; ce n'est pas le cas de la rupture ductile [17].

Le mécanisme de la rupture fragile est lié à la présence d'une (ou de plusieurs) fissure qui se propage à grande vitesse sous l'action d'une contrainte. Ce type de rupture est donc fortement contrôlé par tout ce qui va influencer la création de cette fissure (ex: inclusions, défauts de surface, présence d'une entaille). Lorsqu'on soumet un échantillon, ayant un comportement fragile, à une contrainte donnée (traction par exemple), le plan de la fissure est toujours perpendiculaire à l'axe de sollicitation. La courbe contrainte-déformation a l'aspect typique de la figure I.11 .

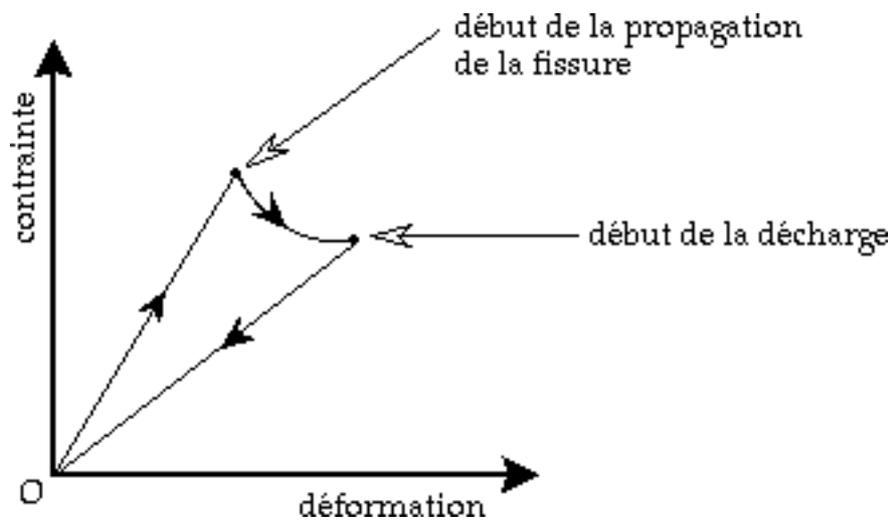


Fig. I-11: Diagramme contrainte-déformation dans le cas d'une rupture fragile.

Dans une première phase, la réponse à la contrainte appliquée est linéaire. Puis la contrainte se met à décroître tandis que la déformation continue à croître : cette phase correspond à la propagation de la fissure. Si l'on supprime alors la contrainte extérieure, l'absence de plasticité entraîne que le solide se retrouve finalement dans le même état qu'au départ (si ce n'est que la fissure est plus longue). Lors de la décharge, la rigidité du solide a diminué du fait de l'avancement de la fissure.

Du fait de l'absence de déformation plastique macroscopique, la rupture de l'échantillon est provoquée par la rupture en chaîne des molécules, ou des liens intermoléculaires, sans qu'il y ait aucun glissement entre celles-ci. Ceci est une des raisons pour laquelle le mécanisme de rupture fragile varie peu avec la température, contrairement au cas de la rupture ductile dans laquelle les processus thermiques jouent un rôle important (diffusion de défauts par ex.). Un même matériau peut passer d'un comportement fragile à basse température à un comportement ductile à haute température : il existe ainsi une transition ductile-fragile que l'on n'explicitera pas ici. Notons qu'à très basse température, tous les matériaux sont fragiles car les mouvements moléculaires sont impossibles.

De plus, à l'intérieur de la rupture fragile, on peut distinguer les ruptures brutale et subcritique. La rupture brutale se produit lorsqu'un certain critère portant sur les grandeurs mécaniques est atteint. Elle peut être instable si la fissure se propage à charge constante, à vitesse croissante (propagation dynamique), ou stable si un accroissement de la charge est nécessaire pour provoquer un avancement de la fissure. Par contre, la propagation subcritique se

produit au-dessous du seuil de propagation brutale : elle consiste en une avancée très lente de la fissure à charge constante. Elle est donc d'autant plus rapide que la charge est élevée. Dans l'étude de la rupture, la propagation subcritique est, la plupart du temps, négligée pour s'intéresser à la rupture brutale.

I.3.b- Mécanique de la rupture

Le but de la mécanique de la rupture est de faire l'étude des processus qui conduisent à la rupture du matériau. Dans le cas où le matériau contient initialement des microfissures plus ou moins grandes, la rupture fragile résulte d'une instabilité soudaine de celles-ci. Si le matériau n'en contient pas, des fissures peuvent être créées au cours de la déformation précédant la rupture. La mécanique de la rupture permet donc d'étudier les lois qui gouvernent la naissance et la propagation des fissures. Dans un premier temps, nous allons approfondir la notion de fissure, puis nous donnerons un critère caractérisant sa croissance.

I.3.b.i- Généralités sur les fissures

α) Contrainte en pointe d'une fissure

Afin de comprendre l'instabilité d'une fissure, C.E. Inglis [18] fit, en 1913, une analyse des contraintes sur son pourtour. Dans le but de simplifier le problème, il considéra une ouverture elliptique dans une plaque mince soumise à une contrainte uniforme et unidirectionnelle σ_e , représentée sur la figure I.12-a-.

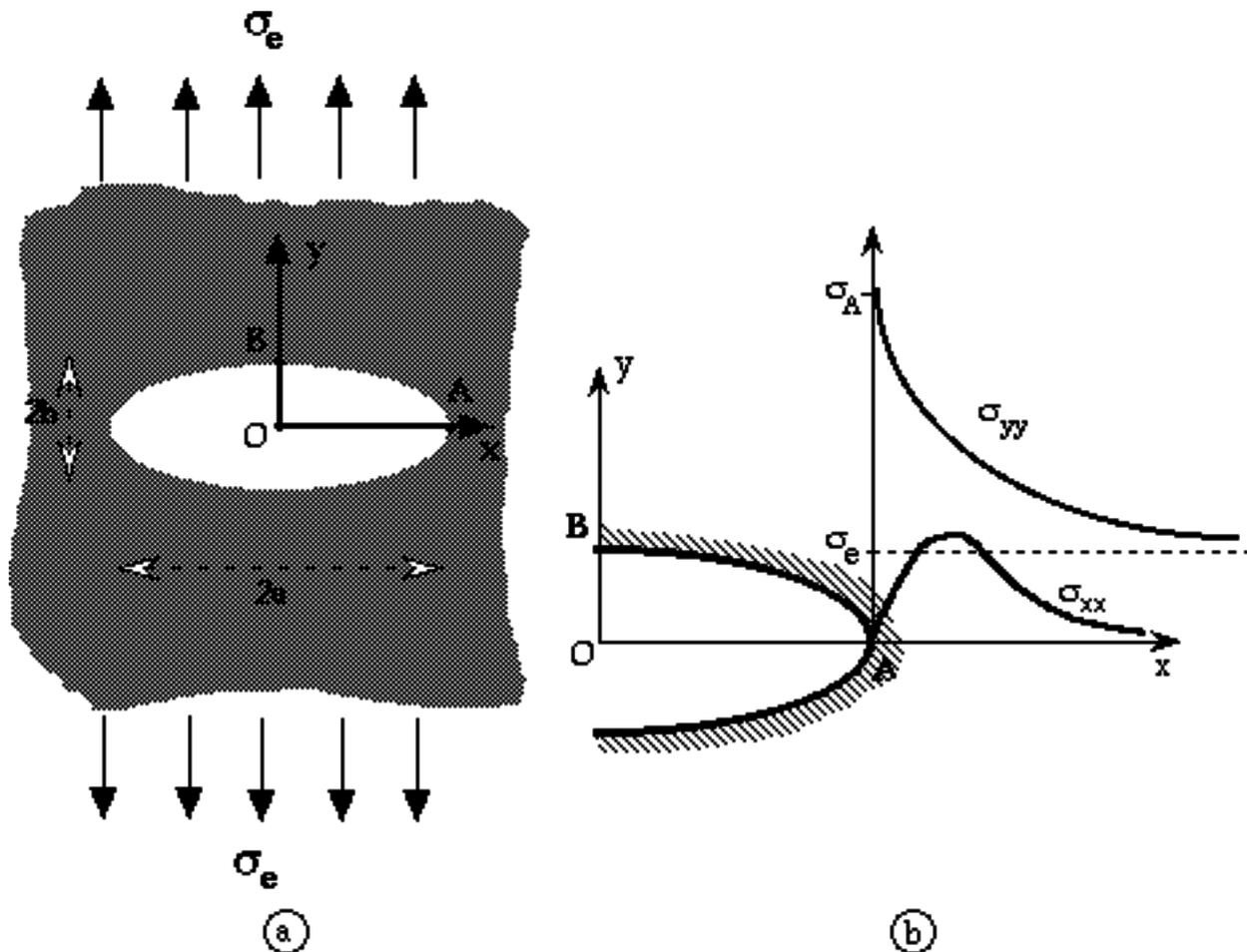


Fig. I.12: a: plaque mince comportant un trou elliptique soumise à une tension uniforme.
 b- variation des contraintes normales σ_{xx} et σ_{yy} au voisinage du trou; le trait en pointillés indique l'intensité de la contrainte appliquée à la plaque.

En se plaçant dans le cas de la loi de Hooke généralisée, en accord avec les hypothèses de base de la théorie de l'Elasticité¹, le traitement mathématique de ce problème permet d'obtenir la variation des contraintes normales σ_{xx} et σ_{yy} autour de la pointe A de la fissure (voir figure I.12). Cette analyse montre que l'existence de la fissure provoque localement une amplification de la contrainte, qui est maximale à la pointe. Cette amplification est caractérisée par le rapport σ_A/σ_e appelé facteur de concentration de contrainte. Compte tenu que $a \gg b$:

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_e} \approx \frac{2a}{b} \quad (\text{I.32})$$

Dans le cas d'une vraie fissure, le rayon en fond de fissure est de l'ordre de

¹ Une exception aux hypothèses de la théorie de l'élasticité est pourtant effectuée ici : en effet, la mécanique des milieux continus, base de l'élasticité, interdit, par définition, la présence de toute cavité dans la matériau qui doit être homogène et de plus isotrope.

la distance interatomique et l'on peut atteindre localement une contrainte correspondant à la résistance des liaisons atomiques. Toutefois, cette situation n'arrive que lorsque le matériau ne peut atténuer la contrainte par un mécanisme d'absorption d'énergie. Le modèle explicité ci-dessus ne prend pas en compte l'existence d'une plasticité "confinée" en fond de fissure (ou tout autre mécanisme d'absorption d'énergie comme l'existence de craquelures) et qui font que la contrainte n'atteint jamais ces valeurs extrêmes.

β) Modèle de Barenblatt

Une approche différente a été donnée par Barenblatt pour caractériser une fissure [19,15]. Nous avons vu précédemment que le modèle purement élastique prédisait, à la pointe d'une fissure, l'existence de contraintes infinies auxquelles le solide ne peut résister. Prenant acte de ce fait, Barenblatt a considéré un milieu infini contenant une fissure soumise au même type de contrainte que celle décrite à la figure I.12-a, et a émis l'hypothèse que la ligne de cette fissure était divisée en deux parties distinctes (figure I.13). Dans la région interne (1), les lèvres constituant la fissure sont assez éloignées pour ne pas entrer en interactions. Par contre, dans la région (2) c'est-à-dire en amont de la pointe de la fissure, il existe une "zone de transition" en cours de rupture le long de laquelle interagissent les deux bords de la fissure. Les forces de cohésion existant dans cette zone s'annulent lorsque l'écartement atteint une valeur limite δ (figure I.13). Le comportement du matériau est toujours supposé élastique sauf en ce qui concerne l'existence des forces de cohésion, c'est-à-dire la zone (2). Un calcul¹ qui ne sera pas explicité ici permet d'obtenir la longueur ℓ de la zone de transition en fonction de la contrainte appliquée au matériau et de δ . Typiquement, δ est de l'ordre de 1,5 à 2 fois la distance interatomique du matériau.

¹ Le calcul du champ de contrainte aux alentours du fond de fissure fait apparaître des coefficients appelés facteurs d'intensité de contrainte qui dépendent de la géométrie du système et de la charge appliquée. La longueur de la "zone de transition" est supposé s'adapter de façon que le facteur d'intensité de contrainte soit nulle en pointe de fissure (si elle ne l'est pas, les contraintes sont infinies en pointe donc la "zone de transition" va s'étendre au-delà de ce point). La nullité du facteur d'intensité en pointe donne :

$$\ell \approx a \frac{\pi^2 \sigma_e^2}{8 \sigma_A^2},$$

où a est la demi-longueur de la fissure (région (1)) comme indiqué sur la figure I.12.a, σ_e la contrainte appliquée au matériau (contrainte à l'infini) et σ_A la contrainte de cohésion en pointe de fissure (caractéristique du matériau).

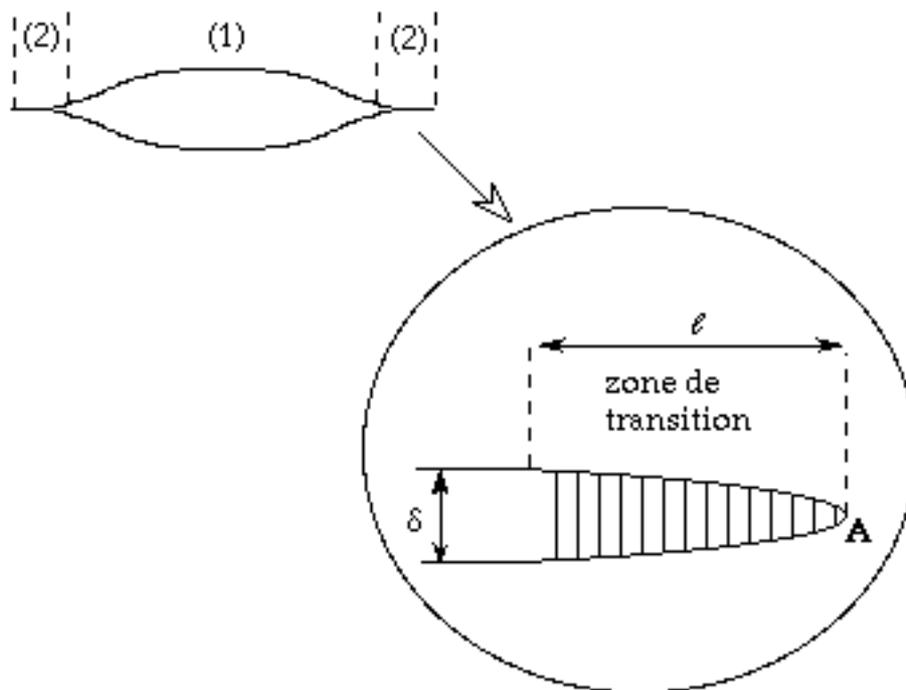


Fig. I.13: Représentation d'une fissure dans le modèle de Barenblatt; les forces de cohésion s'exercent entre les futures lèvres de la fissure dans la zone de transition.

γ) Modes de sollicitations d'une fissure

Les contraintes devant une fissure dépendent aussi du type de sollicitation de la fissure. D'après G.R. Irwin (1948) [20], on peut distinguer trois modes de sollicitations représentés en figure I.14. Ces trois modes sont chacun définis par le mouvement des deux surfaces de la fissure l'une par rapport à l'autre.

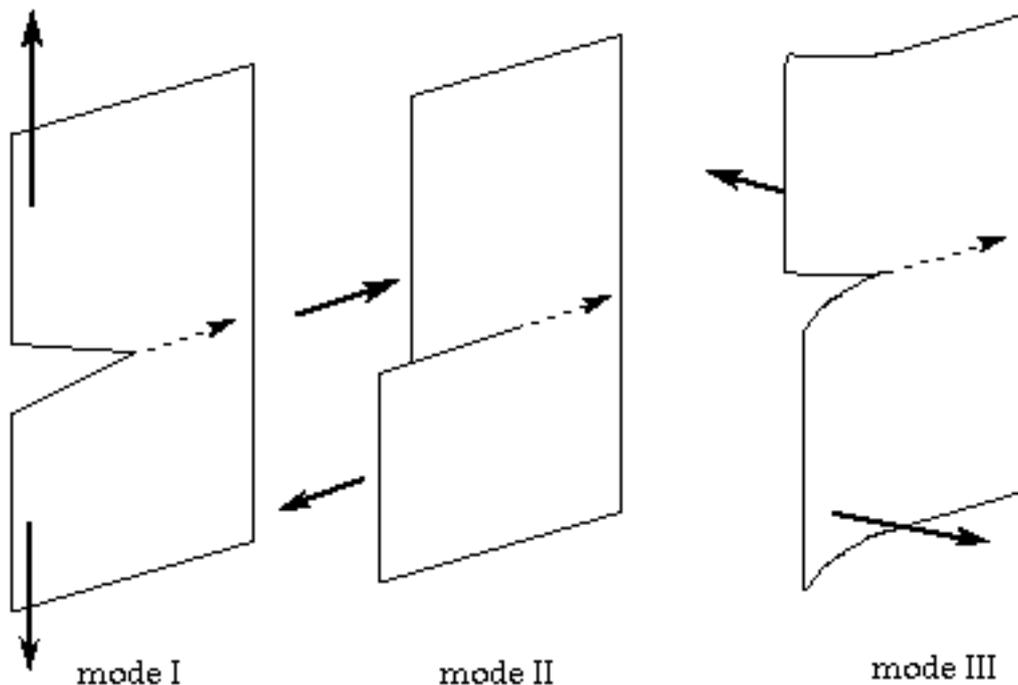


Fig. 14: Distinction entre les trois modes de sollicitations d'une fissure; la flèche en pointillés montre le sens de propagation de la fissure.

-le mode I, dit mode par ouverture, correspond à un écartement relatif des deux surfaces de la fissure par l'ouverture angulaire de celles-ci,

-le mode II provoque un cisaillement,

-le mode III correspond à un glissement transversal des deux surfaces de la fissure, en sens opposés, mais cette fois dans une direction parallèle au front de la fissure.

Des trois types de sollicitations, le mode I est considéré comme le plus sévère, et c'est pour cette raison que la plupart des études de la mécanique de la rupture ont été effectuées en utilisant ce mode.

I.3.b.iii- Critère de Griffith

Le paragraphe précédent a mis en évidence qu'une fissure provoque une concentration en contrainte importante dans un matériau, mais cela n'est pas suffisant pour comprendre sa croissance. A.A. Griffith a été le premier, en 1921, à étudier la rupture du point de vue énergétique [21]. Son modèle traduit le fait que lorsqu'on varie de manière quasistatique la longueur d'une fissure, la diminution d'enthalpie, liée à la relaxation de l'énergie élastique du matériau, compense exactement au premier ordre l'augmentation d'énergie de surface de la fissure. Griffith a ainsi considéré la propagation quasistatique d'une fissure, sous

chargement constant σ_e . L'énergie totale du système constitué par une plaque d'épaisseur e , comportant une fissure de longueur $2a$, est la somme de trois contributions :

- un terme d'énergie élastique du matériau sans la fissure,
- un terme lié à la diminution de l'énergie élastique due à l'introduction de la fissure,
- un terme d'énergie de surface (ou de ligne si on se place en dimension deux) de la fissure qui tend à s'opposer à sa propagation : $4a\gamma$ (où γ est l'énergie de surface du matériau).

Le critère de Griffith, obtenu en prenant l'énergie comme stationnaire, donne alors la valeur de la contrainte nécessaire pour propager une fissure de "dimension" $2a$ d'un matériau de module d'Young E .

$$\sigma_G = \left(\frac{2\gamma E}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.33)$$

Cette relation, définie pour une fissure interne au matériau, reste tout aussi valable pour une fissure de surface (amorce de rupture). Le point d'équilibre énergétique correspond alors à une fissure de longueur critique a_c . Ainsi, lorsque $a > a_c$, la fissure se propage de manière catastrophique ; la vitesse de propagation d'une telle fissure peut atteindre une valeur critique de l'ordre de la moitié de la vitesse des ondes de Rayleigh, vitesse à laquelle se propagent les ondes à la surface d'un solide élastique. ¹

- remarques :

L'approche de Griffith présente plusieurs faiblesses. D'une part le fait d'envisager le cas quasistatique dans le bilan d'énergie traduit le Premier Principe de la thermodynamique. Les effets thermiques (réchauffement de la pointe de la fissure) devraient donc y figurer. D'autre part l'énergie de liaison 2γ implique que le processus de séparation des lèvres de la fissure est réversible en contradiction avec l'expérience.

On peut améliorer le raisonnement de Griffith en utilisant une grandeur plus globale que l'énergie de ligne γ . On définit généralement le taux de restitution d'énergie G comme l'énergie élastique libérée par unité d'extension de fissure. Cette quantité englobe aussi bien des termes d'énergie de ligne que des termes de dissipation d'énergie provenant de plasticité ou tout autre mécanisme d'absorption d'énergie (processus thermique,...). Pour un matériau fragile idéal, on a donc $G=2\gamma$.

¹ Une partie de l'énergie de la fracture est donc dissipée sous forme d'émission acoustique; une tentative expérimentale pour détecter cette émission acoustique est présentée dans l'annexe I.3

Il existe une autre méthode pour caractériser la propagation d'une fissure, basée sur l'analyse du champ de contrainte aux alentours du fond de fissure. Cette méthode, que nous n'explicitons pas ici, a été développée par Irwin en 1956 et elle est connue sous le nom du facteur d'intensité de contrainte.

I.3.b.iv- Paramètres influents la rupture fragile

On peut maintenant mieux comprendre ce qui influence la rupture fragile d'un solide. D'après le critère de Griffith, si le matériau en question contient *a priori* des microfissures (cas du verre) ou des amorces de rupture, l'application d'une contrainte au moins égale à σ_G (d'après (1)) suffit pour rendre instable ces fissures et provoquer une rupture fragile. Dans le cas où le matériau ne comporte pas initialement de fissures, la tension appliquée peut les initier en créant localement une contrainte forte (contrainte de clivage de l'ordre de la contrainte de Griffith σ_G). On conçoit en effet qu'une façon pour un cristal de relâcher une contrainte, localisée et élevée, consiste à créer une microfissure. Une contrainte suffisante peut provenir de l'amplification de la contrainte appliquée par l'empilement de dislocations. Les conditions sont alors remplies pour nucléer une microfissure.

I.4- Fusion d'un cristal bidimensionnel

Le problème des transitions de phase est d'une importance primordiale dans l'étude des systèmes bidimensionnels car ceux-ci présentent souvent un grand nombre de phases distinctes. La densité des phases dans de tels systèmes peut varier sur un vaste intervalle comparé aux systèmes tridimensionnels. Une des caractéristiques des transitions de phases dans ces systèmes est l'existence des fluctuations de grandes amplitudes modifiant fortement le caractère des transitions. L'exemple le plus frappant auquel nous allons nous intéresser dans ce paragraphe est la possibilité théorique de fusion d'un solide par deux transitions successives du second ordre contrairement au cas tridimensionnel où la fusion est toujours une transition du premier ordre.

I.4.a- Réseau harmonique et rôle des défauts dans la fusion 2D

Le modèle le plus simple pour décrire un réseau bidimensionnel est le cas harmonique isotrope, défini au paragraphe I.1.a . Cependant, dans ce modèle, l'énergie libre est une fonction linéaire de la température et ne permet donc pas de décrire une transition de phases. Il est nécessaire de considérer le rôle des défauts pour décrire un phénomène tel que la fusion.

Les défauts ponctuels tels que les lacunes (absence d'un atome en un site normalement occupé), les interstitiels (atome en excès sur un site normalement vide), ou encore les impuretés, provoquent une perturbation de la périodicité cristalline et un effet local de distorsion du réseau. Une lacune, ou un interstitiel, peut être considéré comme un cas particulier d'une paire de dislocations. Une dislocation élémentaire est un défaut du réseau lié à la présence d'une demi-ligne d'atomes supplémentaires dans la structure cristalline. On peut lui associer un vecteur appelé vecteur de Burgers \mathbf{b} défini sur la figure I.15-a . Ainsi, une paire de dislocations est un ensemble de deux dislocations de vecteurs de Burgers opposés (figure I.15-b) [22,23].

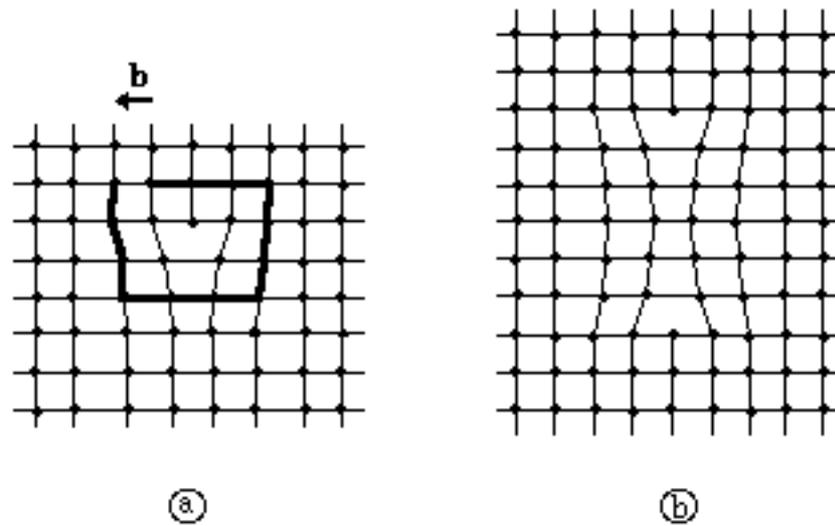


Fig. I.15: *a: Dislocation coin élémentaire dans un réseau carré. Le vecteur de Burgers \mathbf{b} a pour norme la quantité manquante pour fermer le circuit représenté en gras. Une dislocation peut être décrite par un point singulier de symétrie d'ordre 5 dans un réseau carré.*
b: ensemble de deux dislocations de vecteurs de Burgers opposés, formant une paire de dislocations.

Les défauts ponctuels cités ci-dessus ont une énergie finie. A température finie, il en existe un nombre non nul à l'équilibre dans n'importe quel réseau, ce qui a pour conséquence de diminuer l'énergie libre du système. Ces défauts peuvent réagir à une contrainte externe et diminuer ainsi les modules élastiques du réseau. A l'inverse, une dislocation isolée a une énergie qui croît comme le logarithme de la taille du solide qui devient donc infinie pour un système macroscopique bidimensionnel. Une dislocation isolée a donc un effet à longue portée dans l'ordre positionnel du réseau. Ces dislocations sont toujours hors d'équilibre et ne peuvent exister dans une structure solide (excepté aux limites du cristal). Ainsi Kosterlitz et Thouless (1973) puis Young (1979), Halperin et Nelson (1979) ont décrit la fusion d'un cristal bidimensionnel par le processus de séparation des paires de dislocations en dislocations libres [24]. Un cristal 2D est rendu considérablement plus instable par les fluctuations des défauts topologiques que son homologue 3D.

I.4.b- Mécanisme de fusion lié aux dislocations

Les considérations d'ordre en dimension deux faites au I.1.a.ii, ont montré que les phonons du réseau étaient responsables de la destruction partielle de

l'ordre positionnel à longue portée, rendant le solide 2D considérablement plus instable, en regard des fluctuations thermiques, que son homologue 3D. Dans le modèle de fusion par séparation des paires de dislocations de Kosterlitz-Thouless, le solide est supposé isotrope¹ et élastique. De plus, l'interaction entre phonons et dislocations est supposée inexistante. L'ordre positionnel à quasi-longue portée, subsistant dans le cristal 2D malgré l'existence des phonons, va se trouver détruit par la dissociation des paires de dislocations. Il est possible d'estimer la température de transition à l'aide d'un modèle simple faisant appel à l'interaction élastique entre deux dislocations. En effet, l'énergie libre s'écrit sous la forme :

$$F = \frac{\lambda a^2}{4\pi} \ln\left(\frac{r}{a_0}\right) + U_0 - T k_B \ln\left(\frac{r^2}{a_0^2}\right),$$

pour deux dislocations séparées par la distance r ; λ est le coefficient de Lamé du milieu supposé isotrope, a_0 ($\approx a$: pas du réseau) et U_0 la taille et l'énergie de coeur d'une dislocation. Les deux premiers termes décrivent l'interaction élastique des dislocations et le troisième terme est l'énergie entropique. L'énergie libre d'une paire de dislocations est donc une fonction croissante de r , leur séparation, pour $T < T_m$. La distance caractéristique r entre dislocations d'une paire augmente avec la température jusqu'à leur séparation, pour $T = T_m$ telle que :

$$T_m = \frac{\lambda a^2}{8\pi k_B}.$$

Pour $T \geq T_m$, les dislocations libres détruisent l'ordre positionnel et renormalisent les constantes élastiques du système à 0 : c'est la fusion.

L'étude théorique de l'interaction d'un réseau harmonique avec un gaz de dislocations libres prédit l'existence d'une phase possédant un ordre orientationnel des liens à quasi-longue portée appelé phase hexatique. Des calculs de renormalisation effectués par Kosterlitz et Thouless puis par Young, Halperin et Nelson [24,3,4] mènent à une relation universelle entre la température de transition T_m et le module d'Young E_{2D} du solide à la température de transition :

$$T_m = \frac{E_{2D} a^2}{16\pi k_B} \quad (I.34)$$

Une transition continue vers une phase hexatique a lieu à la température T_m . Cette nouvelle phase est définie par un ordre positionnel à courte portée mais par un ordre orientationnel à quasi-longue portée. Ainsi, pour $T > T_m$, les corrélations d'orientations des liaisons moléculaires persistent et décroissent

¹ L'isotropie des propriétés élastiques impose un réseau harmonique triangulaire.

algébriquement vers zéro en fonction de la distance. Ces corrélations ne sont pas détruites au-dessus de T_m du fait de l'existence de singularités angulaires appelées disinclinaisons, car celles-ci restent liées dans la nouvelle phase. Ainsi une dislocation libre peut être assimilées à une paire de disinclinaisons. La séparation de ces paires de défauts angulaires qui a lieu à la température T_i conduit à une nouvelle transition du second ordre. Celle-ci produit la destruction de l'ordre orientationnel restant, conduisant le système vers une phase liquide classique où les corrélations de positions et d'orientations décroissent exponentiellement sur de courtes portées.

I.4.c- Transition du premier ordre ou transitions continues ?

Selon Kosterlitz et Thouless, la fusion peut donc résulter de deux transitions du second ordre qui délimitent une zone de stabilité d'une phase hexatique. L'existence de la phase hexatique a généré de nombreuses controverses résultant d'études expérimentales ou de simulations numériques. Cette théorie n'exclut cependant pas l'éventualité où $T_m=T_i$, la transition étant alors du premier ordre (indétermination notée par Nelson et Halperin [3]).

Notons d'autre part, qu'un résultat essentiel donné par cette théorie, est la valeur critique du module d'Young $E_{2D}(T_m)$ (expression I.26) au-dessus de laquelle une phase solide bidimensionnelle peut-être définie.

Les deux aspects de la fusion 2D sont mis en évidence sur le diagramme de phase pression-température représenté sur la figure I.16. Ce diagramme a été obtenu pour un système de molécules à symétrie de révolution dans un potentiel attractif. La fusion par une transition du premier ordre (traits épais) est en accord avec une simulation effectuée sur un modèle de disques durs pour les fortes pressions [25]. Il existe beaucoup d'autres diagrammes de phase possibles, ne faisant pas appel aux transitions du second ordre.

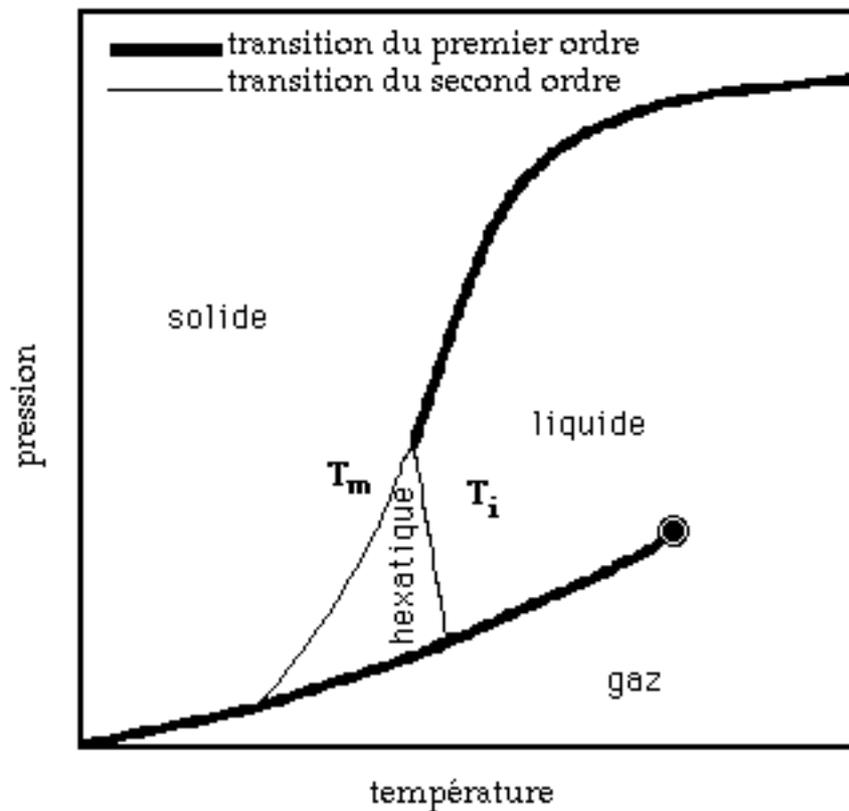


Fig. I.16: Phase solide, liquide, gazeuse et hexatique dans un diagramme de phase pression-température pour un système constitué par des molécules symétriques de révolution interagissant par un potentiel attractif.

I.4.d- Systèmes anisotropes

Les effets de l'anisotropie doivent être pris en compte dans l'étude plus complète de la fusion d'un cristal 2D. Il est nécessaire de prendre en compte ces effets notamment en ce qui concerne les solides composés de molécules n'ayant pas la symétrie de révolution dans le plan (molécules organiques chirales ou inclinées, voir chapitre II). L'étude des dislocations dans un milieu anisotrope est considérablement plus complexe que dans un milieu isotrope; une telle étude est développée dans la référence 12.

L'interaction entre deux dislocations de vecteur de Burgers \mathbf{b}_i et \mathbf{b}_j ($i,j=x,y$) a la forme :

$$H = \frac{1}{8\pi} \left[K_{ij} \mathbf{b}_i \times \mathbf{b}_j \ln \left(\frac{r}{a} \right) + V_{ij} g(\theta) |\mathbf{b}_i| |\mathbf{b}_j| \right] + \frac{E_{ci}}{a_i^2} \mathbf{b}_i^2 + \frac{E_{cj}}{a_j^2} \mathbf{b}_j^2 \quad (\text{I.35})$$

où a_i est le pas du réseau dans la direction i , θ l'angle entre \mathbf{r} (reliant \mathbf{b}_i et \mathbf{b}_j) et \mathbf{b}_i , E_{ci} et a étant respectivement l'énergie de coeur et la taille caractéristique de la dislocation i . K_{ij} et V_{ij} représentent les constantes de couplage des dislocations¹. L'argument entropique de Kosterlitz et Thouless peut être reproduit sur un tel système, ce qui permet d'obtenir deux températures de transition T_{mi} (T_{mi} est la température de fusion au-dessus de laquelle se séparent les paires de dislocations orientées suivant l'axe i). La relation I.26 reste valable et incorpore le module d'élasticité K_{ij} .

¹ K_{xx} n'est pas tout à fait le module d'Young E_x dans la direction de l'axe x . D'après un calcul développé dans la référence 13 :

$$K_{xx} = E_x \left[\sqrt{\frac{E_y}{E_x}} + (\nu + 2S_{1212}E_y) \right]^{-\frac{1}{2}}$$

voir § I.2.B.ii pour les notations.

II.

Un système bidimensionnel : les films de Langmuir

Ce chapitre est consacré à une présentation des molécules amphiphiles et de leurs propriétés. Nous nous attacherons en particuliers aux films monomoléculaires à l'interface eau-air (films de Langmuir) en dégagant la thermodynamique de base de ces systèmes. Nous décrirons ensuite une monocouche de Langmuir, constituée par une molécule particulière, qui fera l'objet des études expérimentales de cette thèse.

II.1- Généralités sur les molécules amphiphiles

Certaines molécules, déposées à la surface de l'eau ou dissoutes dans le liquide, s'étalent naturellement en couche d'épaisseur monomoléculaire à l'interface eau-air : ces molécules sont qualifiées d'amphiphiles.

Les molécules amphiphiles sont constituées de deux parties bien distinctes: la tête polaire (ionique ou portant un moment dipolaire) qui possède une grande affinité pour l'eau, donc hydrophile, et la queue, formée de chaînes aliphatiques, insolubles dans l'eau, par conséquent hydrophobes, qui tend à s'éloigner de tout solvant polaire. Ces molécules forment avec des solvants polaires ou non-polaires des phases isotropes ou anisotropes. Les structures extrêmement variées de ces phases résultent toujours d'un compromis entre les exigences contradictoires de ses deux parties.

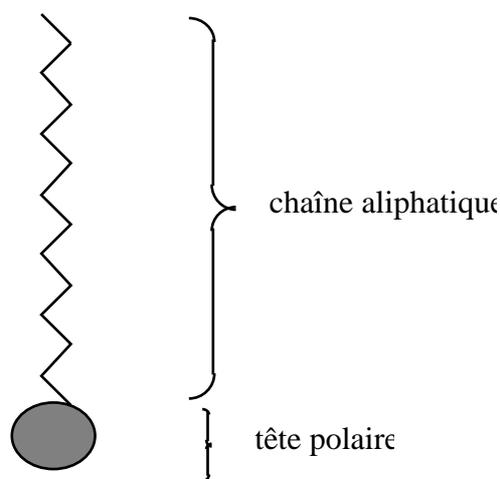


Fig. II-1: Schéma simplifié d'une molécule amphiphile.

L'adsorption de ces molécules aux interfaces eau-air ou eau-huile entraînant la formation de films monomoléculaire, est énergiquement favorable. Les molécules amphiphiles sont aussi appelées tensioactifs —ou surfactant— du fait de leur propriété à faire varier l'énergie d'une interface donnée : énergie superficielle pour les interfaces liquide-gaz et énergie interfaciale pour les interfaces liquide-liquide.

Parmi toutes les molécules amphiphiles, citons :

- les alcools,
- les amines,
- les esters,
- les phospholipides qui composent principalement les membranes des cellules,
- les acides carboxyliques (des acides gras linéaires).

Dans ces derniers, de formule chimique générale $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (voir figure II.2), l'équilibre entre le caractère hydrophile de la tête et le caractère hydrophobe de la queue aliphatique est modulé en changeant la longueur de la chaîne ou en modifiant l'ionisation de la tête polaire. Cette dernière est formé soit du groupement polaire COOH , soit le groupe chargé négativement COO^- , ceci dépendant des conditions de pH. Pour un pH d'environ 2, on considère en général que l'on n'a que des groupements COOH .

Formule	Nomenclature officielle	Nom usuel
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	<i>acide tétradécanoïque</i>	<i>acide myristique</i>
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$	<i>acide pentadécanoïque</i>	
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	<i>acide hexadécanoïque</i>	<i>acide palmitique</i>
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	<i>acide octadécanoïque</i>	<i>acide stéarique</i>
$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$	<i>acide eicosanoïque</i>	<i>acide arachidique</i>
$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$	<i>acide docosanoïque</i>	<i>acide béhénique</i>

Fig. II.2: Nomenclature officielle et nom usuel de quelques acides gras linéaires en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

La solubilité dans l'eau des molécules d'un amphiphile donné, dépend beaucoup des conditions de température et de pH. Pour les acides de grandes chaînes, comme l'acide stéarique de 18 carbones, la dissolution ne devient importante qu'à des pH de l'ordre de 9.

Selon la valeur de la polarité de la queue de la molécule ou de sa longueur, les molécules amphiphiles sont plus ou moins solubles dans l'eau. Pour les acides carboxyliques, la solubilité décroît lorsque la longueur de leur chaîne augmente: les acides carboxyliques dont la chaîne a une longueur inférieure à 12 carbones sont très solubles dans l'eau. Pour les amphiphiles solubles, il se forme un équilibre entre les molécules en solution et des films adsorbés aux interfaces, en particulier à l'interface eau-air (films de Gibbs). A basse concentration, les molécules amphiphiles en solution sont indépendantes les unes des autres, isolées dans la solution. Au dessus d'une certaine concentration (Concentration

Micellaire Critique : CMC), les molécules amphiphiles solubles forment des agrégats : les micelles (figure II.3-a). A plus haute concentration encore, on obtient des structures plus complexes : micelles cylindriques, phases lamellaires (figure II.3-b), etc...

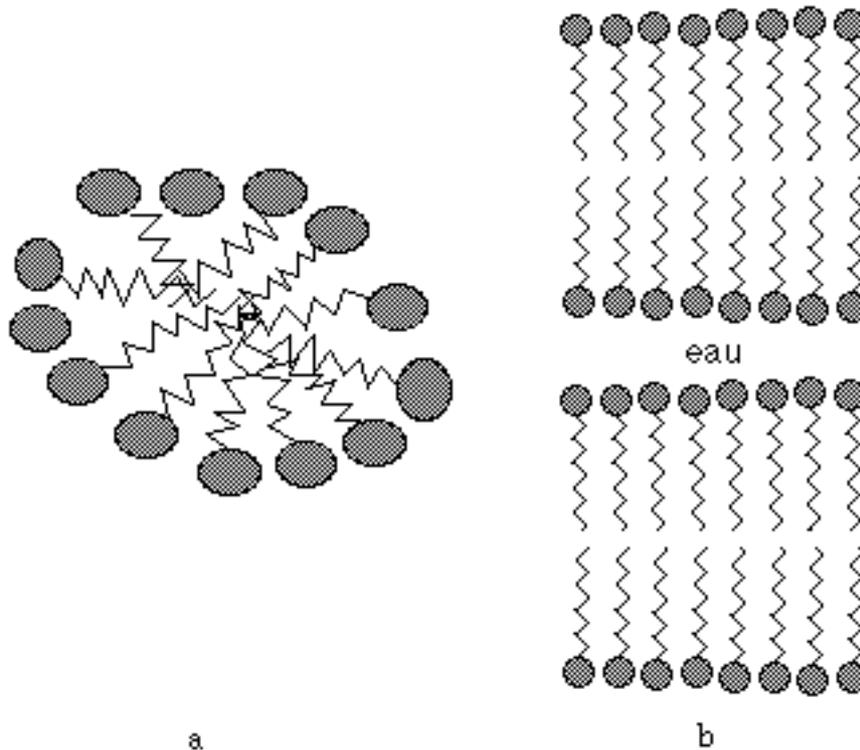


Fig. II.3: Deux structures formées par des molécules amphiphiles.
a: micelle; b: phase lamellaire.

On peut étaler directement à la surface de l'eau un film de molécules amphiphiles; si les molécules sont suffisamment insolubles ou si le passage en solution est suffisamment lent, c'est-à-dire pour des chaînes aliphatiques suffisamment longues, on obtient des *films de Langmuir*. Transférer un tel film sur un substrat solide amène à parler de *film de Langmuir-Blodgett*.

Nous allons dans la suite nous intéresser plus particulièrement aux films de Langmuir, à leurs différentes propriétés et à leurs moyens d'étude d'un point de vue thermodynamique ou autres.

II.2- Les couches de Langmuir à l'interface eau-air

II.2.a- Formation des films de Langmuir

Les monocouche de Langmuir sont formées de molécules amphiphiles insolubles à l'interface eau-air [1]. Ce sont des systèmes bidimensionnels modèles si l'on compare leurs dimensions macroscopiques dans le plan et leur épaisseur de l'ordre du nanomètre. Il existe deux manières de procéder pour obtenir des films insolubles :

- on peut mettre la substance amphiphile dans un solvant organique, s'étalant sur l'eau et volatile (chloroforme, hexane) puis déposer une goutte de cette solution à la surface de l'eau. Le solvant s'évapore, il reste un film d'épaisseur monomoléculaire constitué de nos molécules amphiphiles ;

- d'autre part, certaines substances amphiphiles s'étalent spontanément sur l'eau en mettant en contact une petite goutte ou un petit cristal de cette substance avec la surface de l'eau, sans utiliser de solvants.

Dans la première méthode, la quantité de produit déposée est connue ainsi que la surface du liquide : il est donc possible de connaître avec une assez bonne précision la densité de surface des molécules présentes. Ceci n'est pas possible avec la deuxième méthode ; cependant cette dernière peut être préférée du fait de la non-utilisation de solvant. D'une part le solvant peut introduire des impuretés, ensuite une dégradation du produit par le solvant est possible, enfin il y a souvent un doute en ce qui concerne l'évaporation du solvant d'étalement.

II.2.b- Propriétés thermodynamiques des films de Langmuir

II.2.b.i- Grandeurs thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'une monocouche sont décrites principalement par deux grandeurs qui sont la température et la pression de surface.

- Température :

La température bidimensionnelle est la même qu'en dimension trois. La difficulté tient en fait à la définition de la température T de la monocouche étudiée. Pour faire varier cette température, on choisit de thermostatier l'eau sur laquelle est déposé le film; on admet alors que la température de la monocouche est la température du substrat liquide. Cette valeur est discutable d'une part parce que la température T est évidemment intermédiaire entre celle de l'eau et celle de l'air, d'autre part la température de la surface de l'eau est modifiée par l'évaporation de l'eau.

- Pression de surface :

L'aire par molécule :

L'aire par molécule A dans un film de Langmuir est la surface disponible par molécule ou par "tête polaire". Cette aire par molécule est minorée par la surface délimitée par le rayon de Van der Waals, qui correspond au cas où les molécules sont en contact les unes avec les autres. Si l'on effectue une déposition des molécules à l'aide d'un solvant, on connaît la quantité de produit déposé ainsi que l'aire de la surface d'eau. L'aire par molécule peut donc être déterminée avec une assez grande précision. Cependant, il est impossible de connaître l'aire par molécule d'un film déposé par étalement direct, c'est-à-dire sans solvant.

La tension superficielle :

Les molécules à la surface d'un liquide sont dans un environnement particulier. L'attraction entre les molécules se compensent à l'intérieur du liquide; par contre les molécules qui sont à la surface ne peuvent interagir qu'avec leurs voisines latérales et inférieures (l'attraction eau-air étant négligeable devant l'interaction eau-eau). Ainsi, à la surface, les forces de cohésion ne s'équilibrent pas symétriquement comme à l'intérieur du liquide, et cette dissymétrie se manifeste par une tension superficielle. Plus rigoureusement, la tension de surface γ est définie comme étant l'énergie libre F à fournir pour augmenter la surface de l'interface entre le composant considéré et la phase vapeur, d'une unité d'aire :

$$\gamma = - \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, n_i} \quad (\text{II.1})$$

La pression de surface :

La tension superficielle γ de l'eau couverte du film est plus faible que celle de l'eau pure γ_0 . Cette chute de la tension superficielle due à la présence du film est la pression de surface Π . Π est l'équivalent à deux dimensions de la pression tridimensionnelle, et s'exprime en Newton/mètre.

L'effet du changement de tension superficielle est directement observable sur le dispositif suivant: considérons une cuve séparée en deux par une barrière mobile et étanche au niveau de la surface (figure II.4). D'un côté de la barrière on dépose la monocouche, de l'autre la surface de l'eau reste pure. Le plan d'eau pure exerce sur la barrière une force $\gamma_0 l$ tandis que la surface recouverte par la monocouche exerce une force γl . La force résultante est proportionnelle à la pression de surface exercée par le film moléculaire.

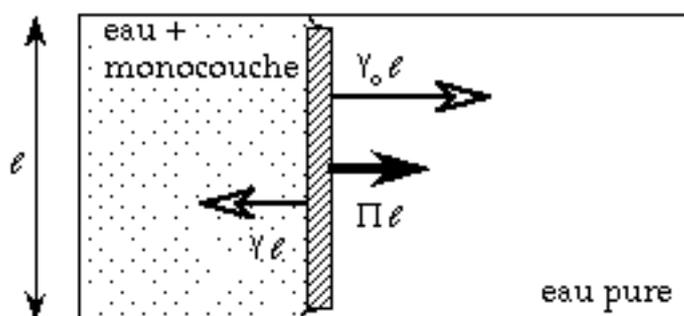


Fig. II.4: Bilan des forces exercées sur un flotteur.

II.2.b.ii- Isotherme

L'étude de la pression Π en fonction de l'aire moléculaire du film permet de tracer les isothermes $\Pi(A, T=C^{ste})$ du composé étudié. Ces isothermes peuvent comporter des ruptures de pente et des plateaux correspondant à des discontinuités dans les dérivées de l'enthalpie libre du film : des transitions de phases sont ainsi révélées. Un isotherme standard, donné par Gaines [2] pour une acide gras linéaire, est représenté sur la figure II.5. A très basse densité, c'est-à-dire pour une aire par molécule supérieure à 400\AA^2 , la monocouche est dans sa phase gazeuse bidimensionnelle. En comprimant la monocouche, une transition s'effectue impliquant la présence d'un plateau de coexistence entre le gaz et une autre phase¹. Cette deuxième phase est appelée "liquide expansé". Dans l'intervalle allant de 40 à 60\AA^2 , on a le comportement typique d'une phase liquide : c'est la phase "liquide expansé" pur. En poursuivant alors la

¹ Cette transition de phase ayant lieu à des aires par molécule de plusieurs centaines d'Angströms carrés, la détection du plateau demande un système de mesure très sensible

compression, on atteint une nouvelle transition de phase marquée par la présence d'un plateau quasi-horizontale. Le fait que ce plateau ne soit pas véritablement horizontal a longtemps été l'objet de controverses concernant l'ordre de cette transition. L'observation directe des transitions par microscopie de fluorescence, a permis de visualiser une coexistence de phases, caractéristique d'une transition du premier ordre. Le "liquide expansé" coexiste avec une phase possédant une viscosité très prononcée, appelée "liquide condensé". Cette dernière phase se trouve dans son état pur à plus haute densité. En comprimant davantage, certaines monocouches présentent d'autres transitions vers des états plus denses appelés "liquide-solide", "solide" ou "solide condensé". En poursuivant la compression on atteint le collapse, c'est-à-dire une transformation en phase tridimensionnelle avec fabrication de multicouches.

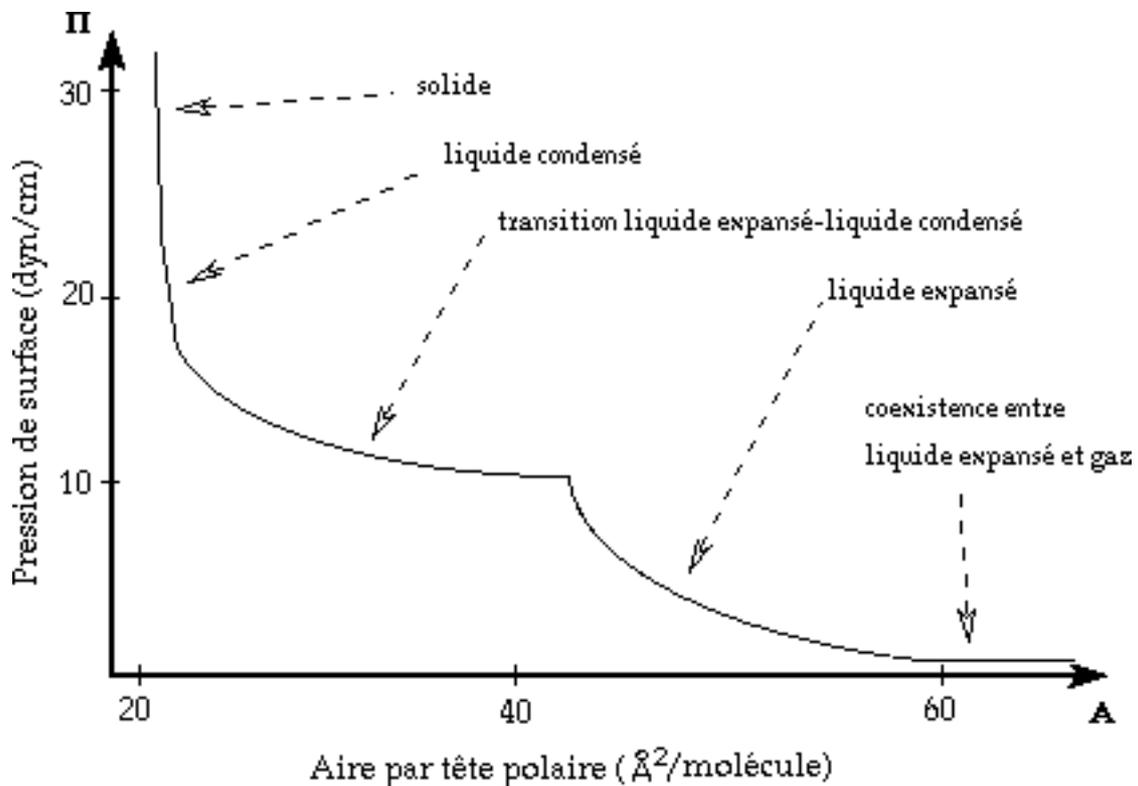


Fig. II.5: Isotherme standard pour un acide gras linéaire (d'après Gaines).

II.2.c- Films de Langmuir et physique en dimension deux

Il est nécessaire que la cuve d'étude soit isolée mécaniquement les vibrations provoquent des ondes capillaires et de gravité ; ces ondes, excitées à la surface du fluide, sont amorties avec un coefficient d'amortissement proportionnel à la viscosité du fluide. Les fluctuations thermiques (ondes capillaires et de gravité naturellement excitées) sont responsables d'une instabilité de position de l'interface à température ambiante, même si celui-ci est parfaitement isolé. Des mesures de réflectivité aux rayons X en incidence rasante [3] donne une rugosité faible d'environ 3\AA , du même ordre de grandeur que la distance intermoléculaire de l'eau. D'autre part, le substrat aqueux ne présentant aucune périodicité propre, il n'y a aucun effet d'ordre induit dans la monocouche, contrairement aux systèmes commensurables (adatoms adsorbés à la surface d'une structure cristalline par exemple) [4].

Ainsi, l'interface eau-air est un lieu idéal pour l'étude d'un système 2D de molécules. Il faut cependant tenir compte des effets tels que la dissolution possible des molécules du film monomoléculaire, ou le collapse de la monocouche créant ainsi des zones tridimensionnelles.

II.2.d- Caractérisation non thermodynamique : quelques techniques d'études à différentes échelles

Ce paragraphe est consacré aux principales techniques d'études des monocouches à l'interface eau-air ou transférée sur substrat solide. La connaissance d'un film monomoléculaire peut se faire à différentes échelles qui permettent chacune de donner des renseignements complémentaires sur la structure de la monocouche. Nous abordons l'échelle nanoscopique, puis microscopique avant de passer à une échelle macroscopique relative aux propriétés d'élasticité d'un film de Langmuir.

II.2.d.i- Echelle nanoscopique

- Diffraction des rayons X [5]

Cette technique permet d'accéder à la structure à l'échelle moléculaire dans le plan de l'interface. La méthode est basée sur l'utilisation de l'onde évanescente en surface, lors d'une incidence très rasante, qui est diffractée presque uniquement par les molécules de l'interface, c'est-à-dire les molécules amphiphiles. Ainsi des renseignements sur le réseau cristallin, la longueur de corrélation de l'ordre positionnel et l'inclinaison des molécules par rapport à la verticale peuvent être déterminés. Néanmoins, l'existence d'une onde évanescente nécessite un faisceau incident très rasant (dont l'angle d'incidence par rapport à la surface est inférieur à un angle critique, de l'ordre de quelques milli-radians), ce qui implique une surface éclairée grande (quelques cm²). La figure de diffraction obtenue est du type spectre de poudre. Pour plus d'informations sur le désordre microscopique, par exemple, on doit avoir recours à la diffraction électronique réalisée sur des films transférés sur support solide. Notons que la diffraction des rayons X permet de vérifier si le transfert de la monocouche sur un substrat solide (film de Langmuir-Blodgett) n'a pas modifié sa structure et la portée de l'ordre positionnel.

- Diffraction électronique [6,7]

La diffraction électronique donne accès à la structure d'une monocouche transférée sur un substrat solide amorphe. L'extension spatiale du faisceau incident étant de l'ordre du micron, cette technique permet une étude locale du film. Selon le nombre et la finesse des pics de diffraction obtenus, l'exploitation de leurs positions peut permettre de déterminer l'ordre local, mais aussi la portée de l'ordre positionnel et orientationnel.

- Microscopie à force atomique [8]

Cette méthode permet de déterminer l'arrangement moléculaire d'une monocouche transférée sur un substrat solide. Une pointe, d'une dimension très inférieure au micron, balaye la surface de l'échantillon et permet d'obtenir le potentiel répulsif pointe/film avec une résolution pouvant atteindre la résolution moléculaire dans certains cas.

- Microscopie de fluorescence [9]

La microscopie de fluorescence a été appliquée à l'étude des films de Langmuir depuis le début des années 80. Elle permet une observation directe des coexistences de phases et donc une mise en évidence des transitions de phases du premier ordre. Son principe repose sur l'incorporation d'une faible proportion de molécules fluorescentes dans une monocouche. Ces molécules, une fois excitées par une irradiation à une certaine longueur d'onde, réémettent une lumière à une longueur d'onde plus longue. Une fois le film formé, le contraste entre les phases provient, soit d'une différence de solubilité de la sonde dans les phases, soit d'une différence de densité des phases.

L'inconvénient majeur de cette technique est l'introduction des impuretés fluorescentes qui peuvent avoir un effet sur la forme, croissance des domaines en coexistence ou sur l'équilibre lui-même. On peut remédier à ce problème en étudiant un système constitué de l'amphiphile fluorescent pur.

- Microscopie à l'angle de Brewster [10]

Pour s'affranchir totalement de l'introduction de sondes fluorescentes dans la monocouche, une technique, mise au point par Sylvie Hénon et Jacques Meunier, utilise les propriétés de réflectivité de la lumière à l'angle de Brewster pour former une image de la couche à l'interface eau-air. Le principe consiste à éclairer la monocouche sous un angle d'incidence égal à l'angle de Brewster, avec un faisceau monochromatique et polarisé dans le plan d'incidence. Sous cet angle, l'intensité de la lumière réfléchi par l'eau pure est presque nulle, alors que celle réfléchi par un film moléculaire, qui possède en général un indice différent de celui de l'eau pure, permet d'obtenir un signal fonction des variations de densité, des différences d'indices optiques, et des inclinaisons des molécules par rapport à la verticale. En plaçant un analyseur sur le trajet du faisceau réfléchi on peut de plus observer l'anisotropie optique résultant par exemple de l'inclinaison moléculaire. L'observation de domaines en coexistence de taille variant du micron au millimètre est ainsi possible.

II.2.d.ii- Elasticité des films de Langmuir

La rhéologie des monocouches a été l'objet d'un regain d'intérêt ces dernières années du fait des nombreuses applications qui peuvent en découler: étude des mousses, stabilité des émulsions, déposition des films de Langmuir-Blodgett, entre autres. Compte tenu de la résistance qu'exerce une monocouche en réponse à des déformations de surface de différents types, l'étude de la viscosité et de l'élasticité des films monomoléculaire a pris différentes formes. L'élasticité des couches solides qui intéressent ici se caractérise par des paramètres élastiques tels que les coefficients de Lamé présentés dans le chapitre I. Récemment, trois méthodes ont été utilisées pour connaître le module de cisaillement d'une monocouche de Langmuir.

La première méthode, due à Abraham et al. [11,12], a permis de mesurer un coefficient de cisaillement d'une phase solide, *a priori* homogène, d'acide stéarique en enregistrant le couple nécessaire pour maintenir à l'équilibre le système en torsion: les valeurs typiques obtenues sont de l'ordre de 10^{-3} mN/m à pH acide. L'inconvénient est que l'on ne sait pas si le module de cisaillement mesuré correspond à un solide homogène ou à un ensemble de cristallites séparés par du liquide.

La deuxième mesure, que nous allons détailler dans la suite, a été effectuée par H. Bercegol et al. [13] sur un bâtonnet de phase solide d'une monocouche d'acide NBD-stéarique. La mesure du module d'Young E de la phase solide donne une valeur de l'ordre de 3660 mN/m à pH acide, ce qui est sans doute le premier paramètre élastique déterminé précisément dans un film monomoléculaire. D'autre part, rappelons que dans le cas isotrope, le module de cisaillement μ vérifie $\mu > E/4$ (voir expression I.16), ce qui est beaucoup plus grand que la valeur donnée ci-dessus.

Une troisième méthode, effectuée récemment par B. Berge et al. [14], a permis de déterminer les modules d'élasticité d'une monocouche de decanol à l'interface eau-air, utilisant la diffraction de rayons X d'un faisceau suffisamment puissant à l'E.S.R.F. (European Synchrotron Radiation Facilities, Grenoble). Etudiant en effet la forme (décroissance des "ailes") des pics de Bragg, il est possible de remonter aux coefficients de Lamé et au module de compression de la monocouche. Cette méthode donne un module d'Young, pour la monocouche de decanol, du même ordre de grandeur que celui obtenu pour les cristaux d'acide NBD-stéarique.

II.3- Le système étudié

II.3.a- Propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée

II.3.a.i- La molécule d'acide NBD-stéarique

La monocouche que nous avons étudiée est constituée exclusivement d'un acide gras linéaire fluorescent. La molécule en question, dans sa formule chimique complète est : l'acide 12-(N-méthyl)-N-((7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol-4-yl)amino) octadécanoïque¹. Cette molécule possède ainsi une chaîne constituée de 18 atomes de carbone (C₁₈) et un groupement fluorescent, désigné plus simplement par l'abréviation NBD (NitroBenzoxaDiazole), greffé sur le douzième carbone de la chaîne². On nomme plus communément cette molécule, schématisée sur la figure II.6, l'acide NBD-stéarique. On peut distinguer trois parties dans cette molécule :

- la fonction carboxylique COOH qui confère aux acides gras leur caractère hydrophile,
- la chaîne aliphatique constituant la partie hydrophobe,
- le groupement NBD qui joue le rôle d'une deuxième tête polaire hydrophile pour la molécule. Cette molécule, possédant deux têtes polaires est dite bolaforme. La molécule d'acide NBD-stéarique est, de plus, une molécule chirale, propriété caractérisée par la présence du carbone asymétrique sur lequel est greffé le radical NBD. Le produit utilisé dans nos expériences est un mélange racémique.

Il a été prouvé, par des mesures d'ellipsométrie, que le film d'acide NBD-

¹ Cette molécule est obtenue commercialement chez Molecular Probes (Californie U.S.). La référence de la molécule est M-1119. La pureté du produit annoncée par le fabricant est supérieure à 99%. Du fait de la faible quantité disponible, le produit a été utilisé sans autre purification.

² On peut rappeler à ce niveau la différence fondamentale entre la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence est un processus immédiat de conversion de l'énergie absorbée en une émission spontanée de photons, qui cesse dès l'extinction de la radiation d'excitation; typiquement, le retour au niveau fondamental s'effectue en 10⁻⁹ secondes par des transitions entre états singulets. Par contre, la phosphorescence implique le stockage de l'énergie et l'émission spontanée peut persister sur de longues périodes (fraction de secondes, secondes ou même heure!). C'est l'existence d'une transition d'un état triplet T¹ à l'état fondamental S⁰ qui ralentit le processus de radiation spontanée dans le cas de la phosphorescence [15].

stéarique est bien monomoléculaire, d'épaisseur 23Å environ.

Nous avons étudié en détail les films de cette molécule car il a été montré qu'elle permet de former des cristaux 2D de grandes dimensions.

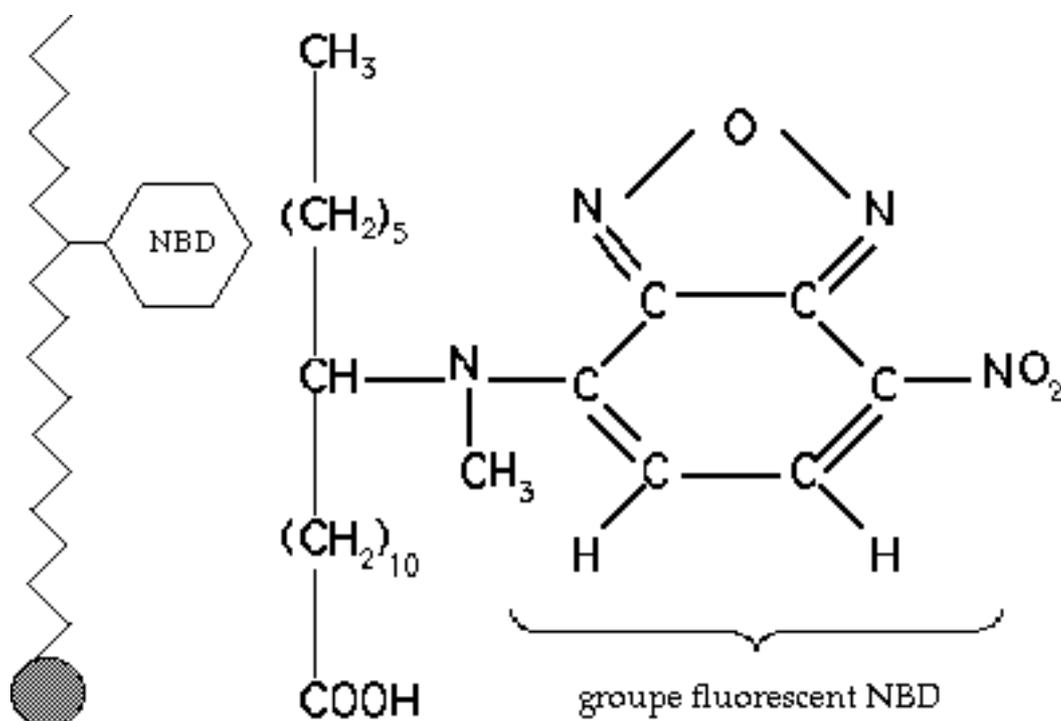


Fig. II.6: A gauche, représentation schématisée de la molécule d'acide NBD-stéarique dans une configuration étirée. Le schéma de droite montre le groupement moléculaire NBD en détail.

II.3.a.ii- Fabrication d'une monocouche

La fabrication d'une monocouche, quelle qu'elle soit, demande une grande propreté. Le travail est effectué dans une salle dépoussiérée. Les instruments utilisés sont soumis à un nettoyage périodique. Les différentes parties de la cuve en contact avec la monocouche (bords de la cuve et barrière mobile) sont en Téflon ; ces éléments sont immergées pendant quatre heures dans un mélange sulfo-chromique avant de faire un séjour prolongé dans l'eau car ces pièces sont susceptibles d'absorber les ions du mélange. Avant chaque expérience, un nettoyage supplémentaire de la cuve est effectué avec des solvants organiques (acétone, éthanol absolu, dichlorométhane). L'eau utilisé pour le nettoyage et comme sous-phase pour la monocouche, provient d'un appareil Millipore comprenant un élément Milli-Ro suivi d'un élément Milli-Q ; la résistivité de l'eau fournie est de $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. L'eau est stockée dans une bouteille en verre ; on porte son pH à 2 ± 0.5 par adjonction d'acide chlorhydrique d'une solution

concentrée (HCl Prolabo Normapur). Toutes les expériences qui vont être présentées dans la chapitre III et IV ont été réalisées à pH=2.

Avant la déposition de la monocouche, la surface est nettoyée de la façon suivante : compression de la surface d'eau pour augmenter la concentration en impuretés, puis aspiration des impuretés en surface. Ce processus est répété deux à trois fois. La déposition finale peut alors avoir lieu selon deux méthodes. La technique classique consiste à déposer plusieurs gouttes de solution du produit obtenue en utilisant un solvant tel que le chloroforme. Les gouttes s'étalent et il faut attendre 5 à 10 minutes de manière à ce que le solvant s'évapore. Cette méthode a été utilisée entre autre pour effectuer le diagramme de phase (figure II.9) car elle permet de connaître la quantité de molécules déposées. Il se peut que le solvant ne s'évapore pas totalement et des résidus de celui-ci modifient les propriétés de la monocouche ; d'autre part, l'utilisation d'un solvant ajoute des impuretés. La deuxième technique de déposition ne fait pas appel à des solvants mais s'effectue directement à partir du produit pur. On prend un grain du gel orangé constituant le produit à l'extrémité d'une pipette Pasteur que l'on met en contact quelques secondes avec la surface de l'eau. Dans cette dernière technique, la nucléation des cristaux que nous recherchons est beaucoup plus difficile qu'avec utilisation d'un solvant. Les cristaux, moins nombreux à nucléer, ont une taille beaucoup plus grande (un facteur d'environ 10 est gagné en longueur). Ceci montre que le film contient moins d'impuretés.

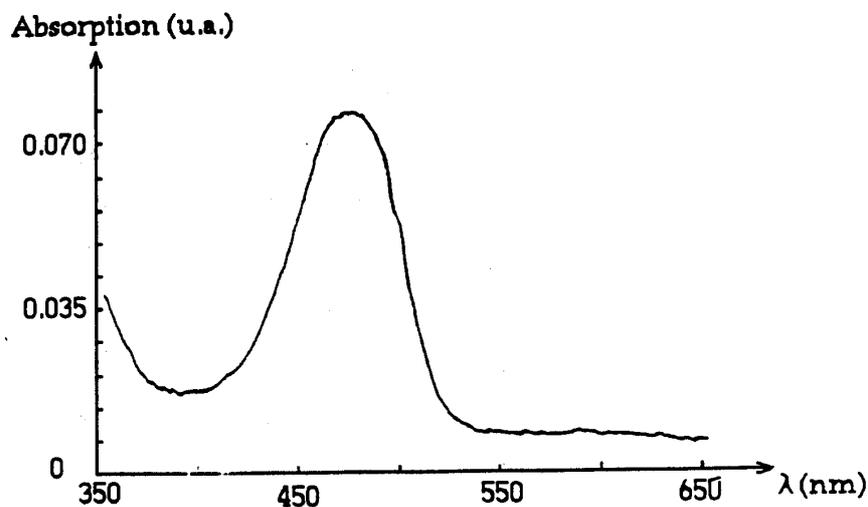
L'inconvénient de cette dernière technique est que la quantité de molécules déposées n'est pas connue. La comparaison des isothermes des deux monocouches, l'une déposée avec une solution de chloroforme, l'autre directement, a été effectuée par H. Bercegol [16].

La déposition directe a été utilisée par H. Bercegol dans le but d'avoir de grands domaines solides, adaptés aux mesures élastiques (voir paragraphe II.2.d.ii). Pour la même raison, ce type de déposition a été réalisé pour nos expériences, étude de la rupture et de la fusion du cristal 2D, qui font l'objet des chapitres III et IV.

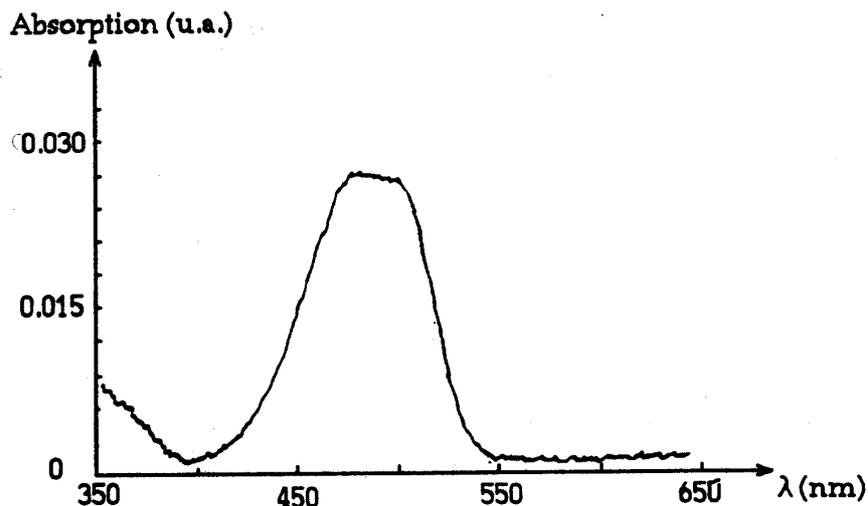
II.3.a.iii- Caractérisation par des méthodes spectrométriques

Le groupement fluorescent NBD possède un spectre étendu dans le domaine visible avec un maximum d'absorption dans le bleu à 480 nm et une réémission maximale dans le jaune à 540 nm. La figure II.7 montre les spectres d'absorption de la molécule d'acide NBD-stéarique en solution dans le chloroforme (-a-) et d'une monocouche de la même molécule transférée sur du

verre à la pression de surface de la phase solide (15 mN/m) (-b-) ; ces spectres ont été réalisés par C. Flament [17].



-1-



-2-

Fig. II.7: En -1-: Spectre d'absorption de la molécule d'acide NBD-stéarique en solution dans le chloroforme ($C=2\mu M$). En -2-: spectre d'absorption d'une monocouche d'acide NBD-stéarique transférée sur du verre à une pression de surface de 15mN/m.

La comparaison entre le spectre en solution et le spectre d'une monocouche en phase solide permet d'observer plusieurs changements : la modification principale est le déplacement du pic d'absorption vers le rouge, suggère qu'un changement de conformation des molécules a lieu lors de la cristallisation

bidimensionnelle.¹

Les spectres d'émission de fluorescence de la monocouche d'acide NBD-stéarique à l'interface eau-air sont présentés en figure II.8 . La comparaison des spectres obtenus dans la phase liquide et dans la phase solide donne le résultat important suivant. Le spectre de fluorescence en phase solide et celui de fluorescence en phase liquide sont très proches : il ne semble donc pas y avoir appariement entre les chromophores de NBD au cours de la solidification ou bien si il s'en forment, ceux-ci ne fluorescent pas.²

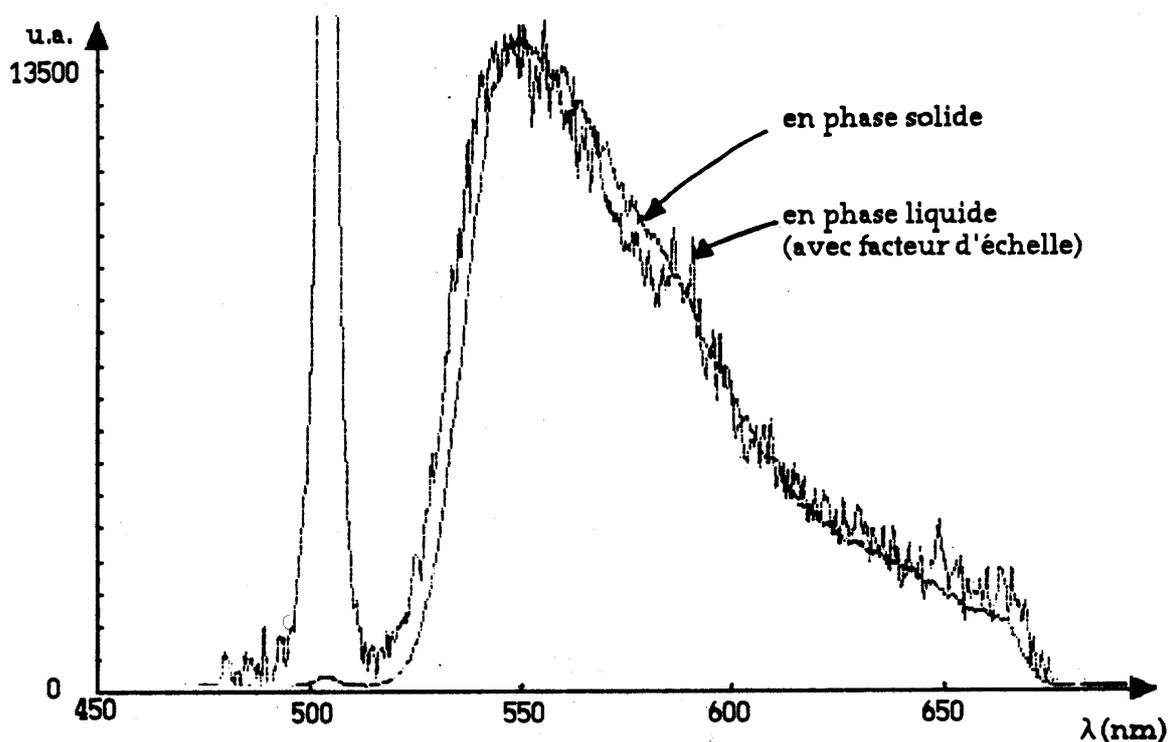


Fig. II.8: Spectres de fluorescence superposés dans les phases solide et liquide (avec un facteur d'échelle). La raie étroite autour de 500 nm provient de la lampe excitatrice .

II.3.a.iv- Isothermes et observations

Les caractéristiques de la monocouche d'acide NBD-stéarique sont décrites par l'isotherme de la figure II.9 . Cet isotherme a été réalisé par H. Bercegol [18,19] sur une cuve de Langmuir Lauda à 20°C.

¹ La comparaison de ces deux spectres n'affirme cependant pas un changement de conformation des molécules car il peut s'agir d'une modification de l'environnement des molécules.

² Pour plus de détail sur les spectres d'absorption et de fluorescence se reporter à la référence [17].

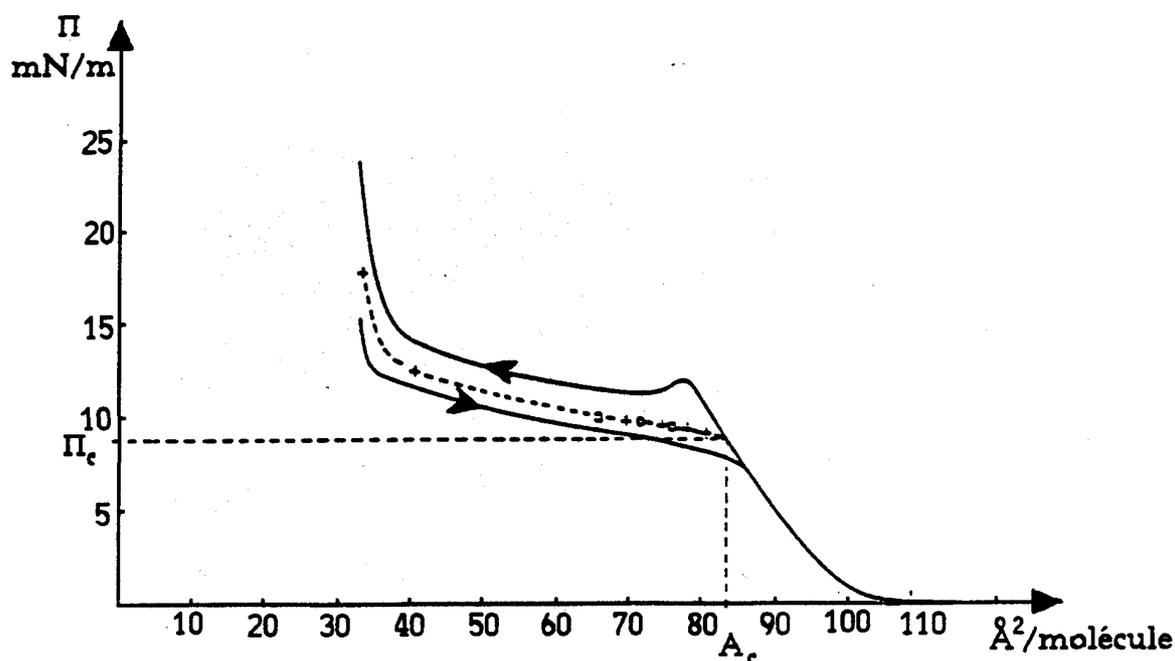


Fig. II.9: Isotherme d'une monocouche d'acide NBD-stéarique à 20°C. Les courbes continues correspondent à des mesures dynamiques, la courbe en pointillés à des mesures quasistatiques.

La compression et la décompression, correspondant aux courbes continues, ont été obtenues à une vitesse de $2\text{\AA}^2/\text{molécule}/\text{minute}$. La courbe en pointillés représente une courbe d'équilibre c'est-à-dire effectuée lors d'une compression quasistatique (en attendant 30 minutes entre chaque point lorsque la pression a fini de relaxer). Plusieurs parties peuvent être distinguées sur cette isotherme. Pour une aire par molécule supérieure à 110\AA^2 , il s'agit de la coexistence entre la phase gazeuse et la phase liquide bidimensionnelle (le plateau liquide-gaz correspond à une pression très faible et non mesurable). Entre 110\AA^2 et 84\AA^2 , la compressibilité est typique d'une phase liquide. Lorsque l'aire par molécule est supérieure à 84\AA^2 il n'y a pas de distinction entre la compression et la décompression. Dans les phases gazeuse et liquide bidimensionnelles, les molécules sont couchées sur l'eau et les deux groupements hydrophiles (tête polaire et groupement fluorescent) sont au contact de l'eau (figure II.10-a). La fluorescence du groupement NBD est fortement inhibée dans l'eau.

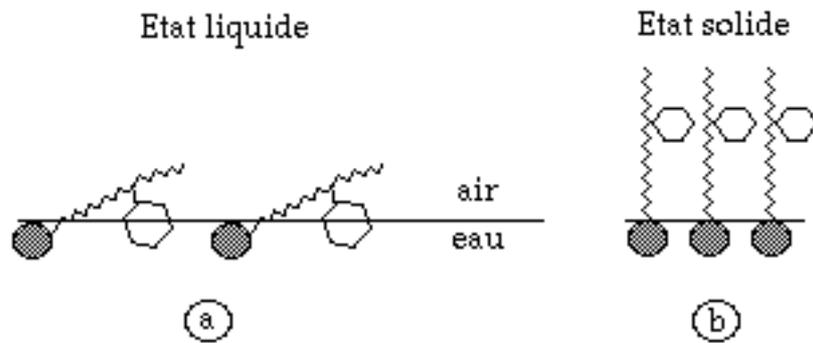


Fig. II.10: conformation de la molécule d'acide NBD-stéarique dans la phase liquide (a) et solide (b).

Si l'on continue de comprimer la monocouche, on entre dans une zone comprise entre 84\AA^2 à 32\AA^2 par molécule correspondant à un plateau quasi-horizontale. L'existence de ce plateau suggère la coexistence entre la phase liquide et une phase plus condensée à la pression de surface de 11 mN/m . Outre la présence du plateau, il existe plusieurs signes qui sont caractéristiques d'une transition de phase du premier ordre. D'une part la bosse située au début du plateau est un effet de la cinétique de compression : elle correspond à un retard à la transition. D'autre part l'hystérésis qui existe entre la courbe de compression et celle de décompression est aussi un effet de cinétique lente de la transition. De plus, une caractéristique assez remarquable de ce système est la différence importante d'aire par molécule entre les deux phases. La bosse et l'hystérésis sont donc les marques de la nucléation, de la croissance ou de la fusion de domaines de phase dense. L'observation en microscopie de fluorescence permet de visualiser ces domaines coexistant avec la phase liquide (en sombre) comme le montre la figure II.11 .

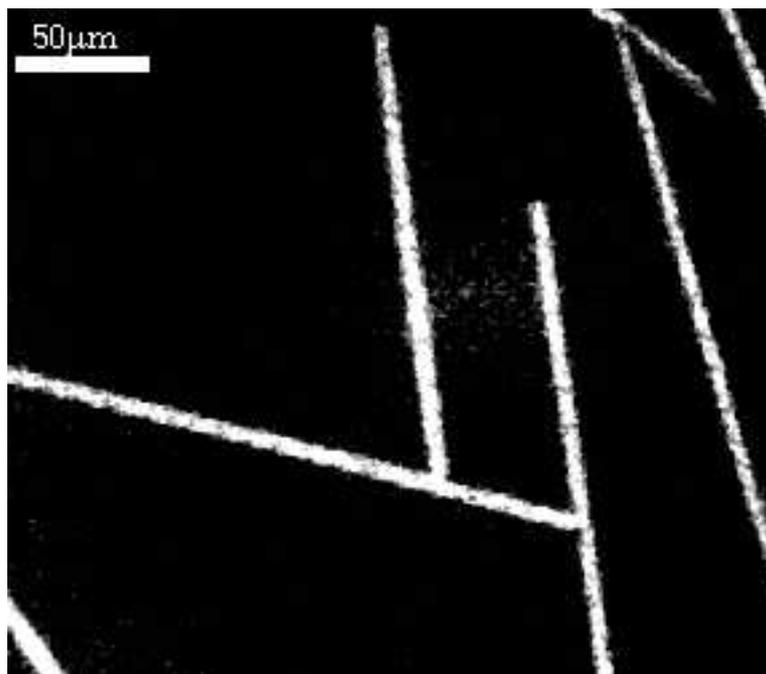


Fig. II.11: Observation d'une monocouche d'acide NBD-stéarique par microscopie de fluorescence. Sur cette photo, les domaines fluorescents ont une longueur de 0.8mm en moyenne, pour une largeur d'environ 10μm.

On peut ainsi voir une phase fortement fluorescente constituée par des domaines très anisotropes qui suggèrent déjà une structure cristalline. Ces domaines ont la forme de longs bâtonnets dont les bords longitudinaux sont rigoureusement parallèles. La phase constituée par ces domaines est une phase condensée dont la nature cristalline a été démontrée, ce qui fait l'objet du paragraphe II.3.b . Le contraste très marqué entre les domaines et la phase liquide très peu fluorescente vient non seulement de la différence de densité entre les deux phases mais aussi du changement de conformation des molécules. En effet, dans la phase solide, les molécules sont redressées et la fluorescence du groupement NBD n'est plus inhibée par l'eau (figure II.10-b).

II.3.b- Propriétés connues des cristaux d'acide NBD-stéarique

Le but de ce paragraphe est de rappeler les propriétés importantes qui ont fait l'objet d'études sur le cristal d'acide NBD-stéarique.

II.3.b.i- Morphologie

Le problème de la morphologie des domaines à l'équilibre thermodynamique est source de controverses. Deux approches semblent exister pour expliquer la forme des cristaux d'acide NBD-stéarique. Une analyse faite par Pierre Muller et François Gallet [20] considère les domaines en forme d'aiguilles comme morphologie à l'équilibre et résultant de la minimisation de la tension de ligne. La forme obtenue par cette analyse correspond à un domaine effilé dont le grand axe est dans la direction de la composante parallèle à l'interface du dipôle électrique global.

L'autre morphologie des domaines est celle en forme de bâtonnet (figure 11) dont nous avons étudié les propriétés mécaniques. Elle est obtenue par compression très lente de la phase liquide déposée sans solvant donc très pure.

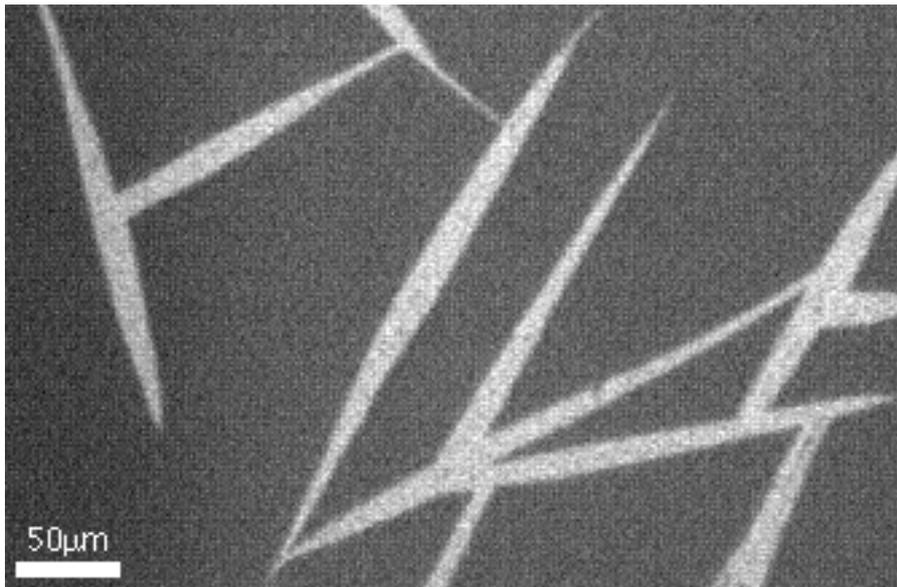


Fig. 12: Photographie représentant des domaines de forme effilée, observés en microscopie de fluorescence non polarisée.

Outre l'anisotropie morphologique qui suggère une structure cristalline, une anisotropie optique a été mise en évidence. En effet, l'observation en lumière réfléchie entre polariseur et analyseur croisés a montré que l'absorption est prépondérante suivant le petit axe morphologique du bâtonnet (voir paragraphe II.3.c.ii).

II.3.b.ii- Propriétés élastiques

La morphologie en bâtonnets des domaines d'acide NBD-stéarique suggèrent a priori une structure cristalline. Ce caractère solide a été prouvé par des expériences de micromécanique effectuées par Hervé Bercegol et Jacques Meunier [13]. Il est en effet possible d'isoler un de ces domaines en l'immobilisant à l'aide de trois fibres de verre disposées perpendiculairement au plan de l'interface. Dans le dispositif utilisé, les deux fibres externes sont rigides car courtes et immobilisent les extrémités de domaine, tandis que la fibre de verre médiane est flexible de façon à pouvoir exercer une force contrôlée au milieu du domaine. La mesure simultanée de la flèche imposée au domaine dans le plan de l'eau et de la flexion de la fibre médiane a permis de mesurer le module d'Young longitudinal E_{2D} du domaine bidimensionnel. La valeur trouvée est :

$$E_{2D} = (3660 \pm 1300) \text{mN/ m} .$$

Cette valeur est très supérieure à la limite inférieure pour le module d'Young d'un solide harmonique isotrope, d'après la théorie de Kosterlitz-Thouless (voir paragraphe I.4). D'après l'expression I.27, cette limite est de 633 mN/m en considérant une aire par molécule $A_s=33\text{\AA}^2$ et une température de 300K. La valeur élevée mesurée pour le module d'Young est donc compatible avec une structure cristalline bidimensionnel.

Dans le but de comparer le cristal avec les solides 3D, le module d'Young 3D peut être obtenu en divisant E_{2D} par l'épaisseur de la monocouche (18\AA) ; le module obtenu est 35 fois plus faible que celui du verre, 70 fois plus faible que celui du fer mais 1000 fois plus grand que celui du caoutchouc et es à peu près égal à celui de l'étain.

II.3.b.iii- Modèles moléculaires

Une étude par diffraction électronique a permis de donner une modélisation de l'arrangement moléculaire du cristal. Ces expériences, réalisées entre autre par Cyrille Flament et François Gallet [20,21], ont été effectuées en transférant les domaines sur un substrat solide amorphe. Des expériences de diffraction de rayons X, en incidence rasante sur l'eau, ont permis de vérifier que la structure ne subissait aucun changement au cours du transfert. Le cliché de diffraction est représenté sur la figure 13. Le nombre et la finesse des pics sont caractéristiques d'une phase cristalline. Le motif de base est une cellule

rectangulaire dont les vecteurs de base, dans l'espace réel, sont : $a = (15,8 - 0,5) \text{ \AA}$ suivant l'axe x et $b = (14,5 \pm 0, 5) \text{ \AA}$ suivant l'axe y . La maille primitive contient huit molécules.

Fig. 13: Cliché de diffraction électronique d'une monocouche d'acide NBD-stéarique transférée sur un substrat solide amorphe.

Les modèles moléculaires possibles déduits du cliché de diffraction sont représentés sur la figure 14.

-2-

Fig. 14: *En -1-: modélisation de la molécule d'acide NBD-stéarique, projetée dans le plan de la monocouche (le groupement NBD est légèrement décentré pour tenir compte de la chiralité de la molécule).*

En-2-: arrangements moléculaires correspondant le mieux à la figure de diffraction, dans lesquels les plans NBD sont organisés en chevrons : sans alternance (a) et avec alternance (b) ; parallèles (c) ; et parallèles avec alternance (d).

L'axe y est dirigé suivant le grand axe du solide. Ces résultats ont été obtenus par C. Flament.

L'arrangement moléculaire correspondant le mieux avec le cliché de diffraction est celui représenté par le modèle (1) de la figure 13. Les caractéristiques de ce réseau modélisé montrent un arrangement en bande des têtes polaires et des chaînes carbonées et l'organisation en une structure en chevrons des plans NBD. Le dipôle moléculaire d'absorption, se trouvant dans le plan du groupement NBD, fait un angle de $\pm 25^\circ$ avec la direction d'absorption moyenne du cristal. De plus, l'étude du cliché de diffraction a permis de connaître la longueur de corrélation de l'ordre positionnel : 400Å au moins.

Si il subsistait un doute quant à la structure des domaines d'acide NBD-stéarique, cette dernière expérience a réellement prouvé la cristallinité de cette phase condensée.

II.3.c- Aspect expérimental

II.3.c.i- Matériel utilisé

La cuve utilisée, et mise en place sur la platine du microscope, permet la variation de l'aire par molécule et de la température de la monocouche (figure II.15). Ses dimensions sont : 90 mm en longueur et en largeur, 25 mm de hauteur totale dont 10 mm de hauteur maximale pour le liquide. Toutes les parties en contact avec la monocouche sont en Téflon (PTFE), matériau hydrophobe, chimiquement neutre et qui supporte aisément le nettoyage par les solvants utilisés (acétone, decon, et surtout le mélange sulfo-chromique). Ces parties sont :

- le bord de la cuve,
- la barrière de compression, en forme de H, de section carrée, qui peut coulisser dans des rainures de même section ; elle est mise en mouvement grâce à un moteur qui translate les deux barres du H à une vitesse réglable.

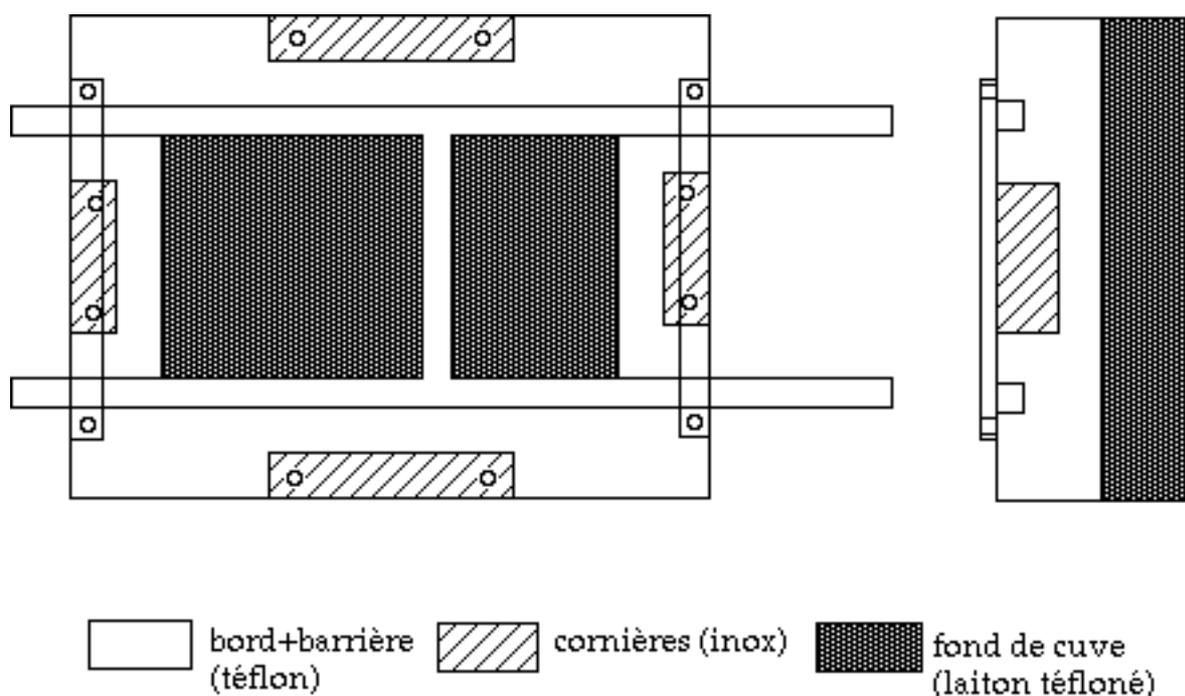


Fig. II.15 Schéma de la cuve utilisée sous le microscope.

Le fond de la cuve est formée d'une pièce métallique, thermalisée par une circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté. Ce fond métallique est recouvert d'un revêtement de "Téflon ECTFE", d'une épaisseur de 300 microns (traitement effectué par la société Fluorotechnique) et de couleur noir pour éviter

tout reflet indésirable ou fluorescence lorsque l'on éclaire avec la longueur d'onde utilisée.

Deux endroits peuvent être le siège de fuites d'eau: le contact bord/fond et les contacts barrière/bord: toutes les surfaces considérées étant hydrophobes, le passage de l'eau n'est pas favorisé. Néanmoins, pour éviter les fuites, deux conditions sont nécessaires :

- les contacts doivent être bien serrés : la barrière est maintenue dans les rainures par deux baguettes en Plexiglas; le bord de la cuve est plaqué sur le fond par des cornières métalliques vissées dans le fond et une bande de "Téflon plombier" est emprisonnée entre ces deux parties.

- d'autre part, les surfaces en contact doivent restées propres, nettoyées périodiquement comme décrit au paragraphe "fabrication de la monocouche".

Remarque :

Cette cuve est très pratique d'utilisation : elle ne donne certes pas accès à la mesure de la pression de surface de la monocouche, mais cet inconvénient permet de disposer d'une cuve simple, facile à nettoyer et donc moins en proie aux impuretés, de dimension réduite, supportant des températures très différentes. D'autre part, ses faibles dimensions permettent de supprimer totalement les courants d'air.

II.3.c.ii- Observation de la monocouche

La figure II.16 donne une vue d'ensemble du montage utilisé pour l'observation de la monocouche.

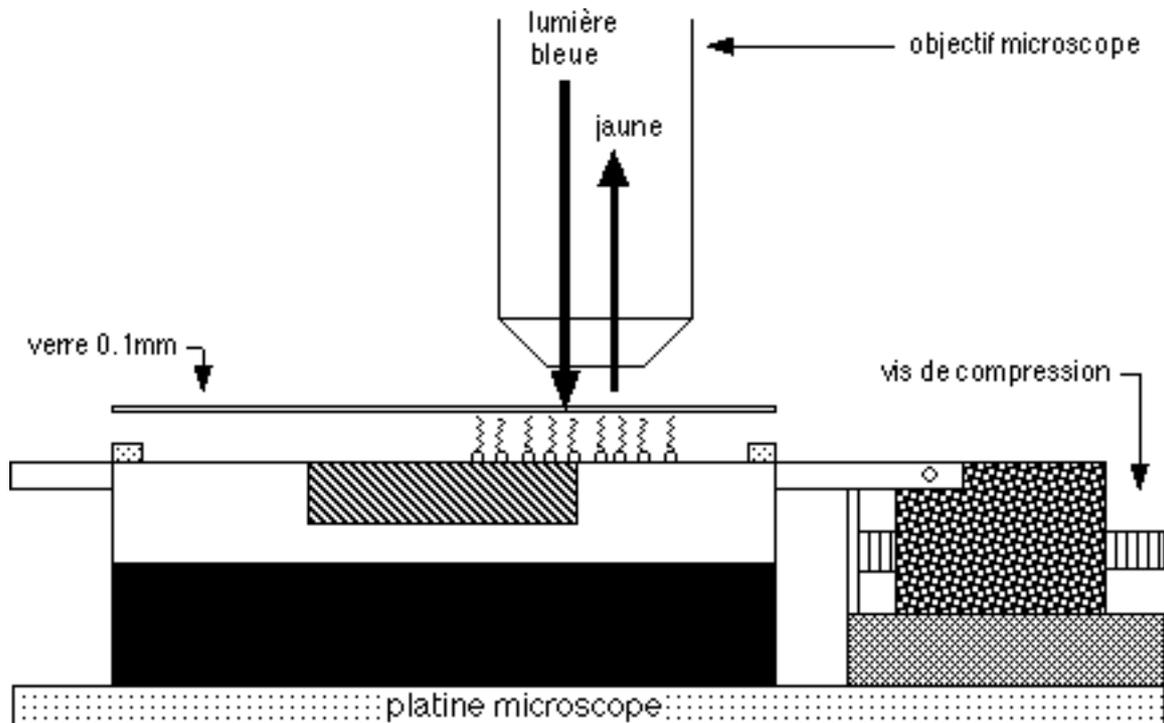


Fig. II.16: Schéma montrant le montage utilisé pour l'observation de la monocouche. Une plaque de verre permet de s'affranchir des courants d'air, le moteur à droite de la cuve rend possible la compression ou décompression d'une surface par translation de la barrière mobile.

Une monocouche est déposée sur une des deux surfaces délimitées par la barrière. Pour faire des observations prolongées sur un cristal immobile, il est nécessaire d'éviter au maximum les courants d'air : pour cela, on recouvre la monocouche d'un couvercle de verre de 1.7 millimètre d'épaisseur.

II.3.c.iii- Observation par microscopie de fluorescence

La microscopie de fluorescence va nous donner des images des domaines solides dans l'intervalle de pression correspondant à la coexistence, ainsi que des informations sur la structure de la phase ordonnée.

L'appareil utilisé est de marque REICHERT, modèle Polyvar Met. En mode fluorescence, le faisceau parallèle incident, issu d'une lampe à arc à vapeur de mercure, traverse un filtre bleu donnant une bande de 60 nm de largeur (en longueur d'onde), centrée autour de 480 nm (figure II.17). La lumière de fluorescence est alors récupérée à travers un filtre orange coupant les longueurs d'onde inférieures à 530 nm.

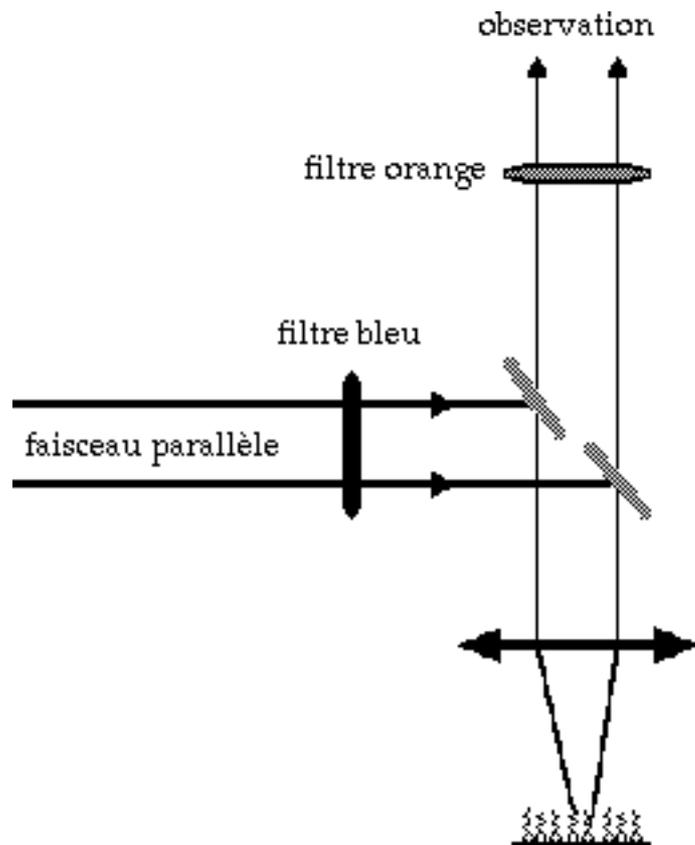


Fig. II.17: *Microscope utilisé en mode fluorescence.*

Les observations en lumière polarisée, par réflectivité, ont montré que la direction du grand axe des bâtonnets et la direction perpendiculaire sont les projections dans le plan de la monocouche des axes de symétrie optique du solide [16].

III.

Rupture d'un cristal bidimensionnel

Les cristaux bidimensionnels d'acide NBD-stéarique, présentés dans le chapitre II, se révèlent très bien adaptés à l'étude de la rupture fragile des solides à deux dimensions. Considérant ces cristaux soumis à une déformation de flexion, ce chapitre est consacré à l'étude du temps qui s'écoule avant leur rupture.

III.1- Introduction

Les expériences effectuées sur les bâtonnets d'acide NBD-stéarique ont révélé une structure d'une grande rigidité, caractéristique d'un solide. Par ailleurs, des expériences de diffraction et des études optiques (voir chapitre II) ont montré qu'il s'agit de monocristaux bidimensionnels (constitués d'une seule couche de molécules). La forme de ces cristaux -longs rectangles- est de plus parfaitement adaptée à des études mécaniques telles que la rupture. Nous avons remarqué qu'un bâtonnet solide, immobilisé à la surface de l'eau et maintenu fléchi dans le plan de l'eau finit toujours par se rompre en un temps qui peut atteindre plusieurs dizaines de minutes. Après rupture, les deux morceaux du cristal sont séparés et reprennent leur forme de bâtonnet rectiligne, indiquant l'absence de zone de plasticité macroscopique (figure III.1).

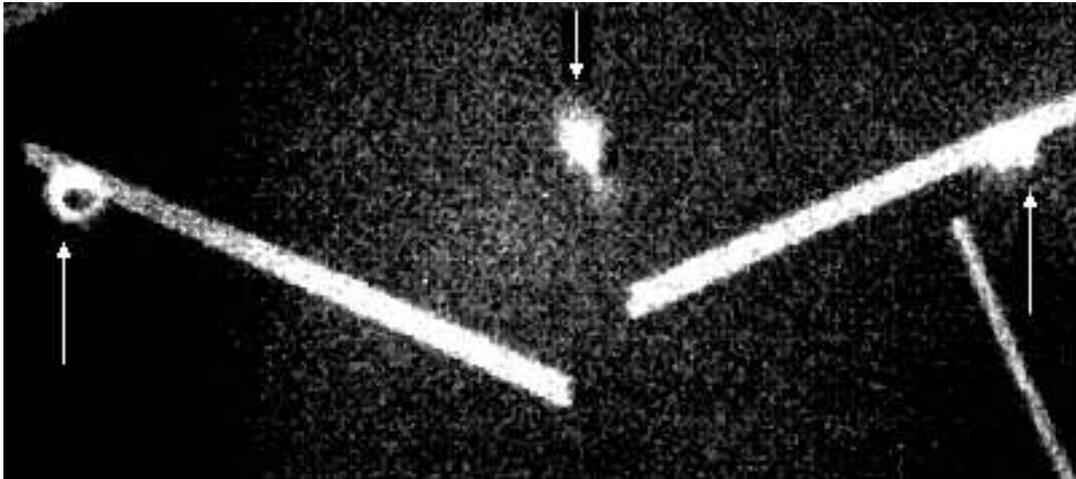


Fig. III.1: *Après la rupture d'un bâtonnet solide, les deux morceaux ont repris leur forme rectiligne; les flèches indiquent les trois points de flexion. Les deux points d'appui externes sont distants de 1 mm.*

De plus, la ligne de fracture que l'on observe sur la figure III.2, et qui rappelle les fractures observées avec des plaques de verre est caractéristique de la rupture fragile.

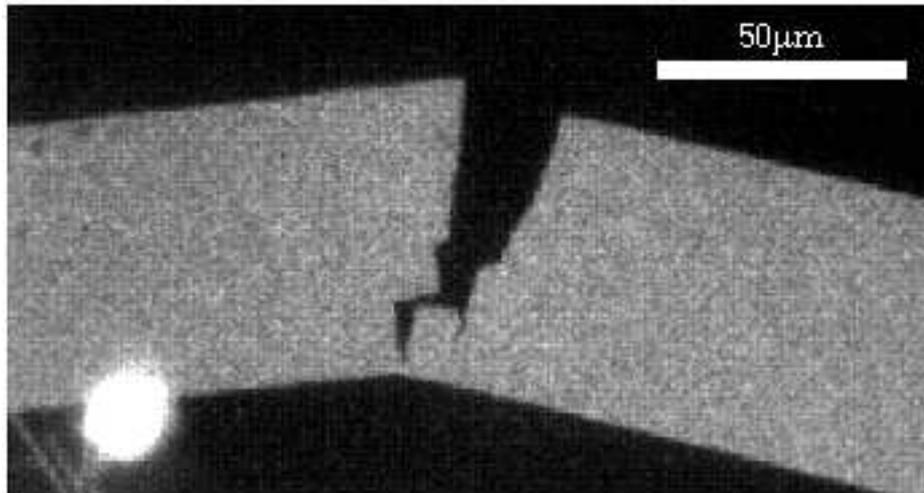


Fig. III.2: *Fracture d'un cristal. Le point lumineux à gauche correspond à un point d'application de la force.*

La rigidité de ce cristal bidimensionnel et le caractère fragile de sa rupture nous a conduit à étudier plus particulièrement le temps de rupture du cristal, c'est-à-dire le temps qui s'écoule avant que l'on observe le solide rompu en deux morceaux.

III.2- Procédure expérimentale

III.2.a- But à atteindre

Notre but est de fléchir un cristal dans le plan de l'eau. Pour cela, le cristal est coincé entre trois fibres de verre perpendiculaires à la surface de l'eau. La fibre centrale est mobile et se déplace sur la médiatrice du segment joignant les deux autres fibres. Ce procédé permet d'imposer une flexion au cristal maintenu dans le plan de la surface de l'eau contenue dans la cuve de Langmuir (figure III.3).



Fig. III.3: Schéma d'un bâtonnet fléchi dans le plan de l'eau par trois points d'appui.

III.2.b- Montage utilisé

Les fibres de verre utilisées ont toutes trois le même diamètre, 10-12 μm environ, car issues de la même fibre d'origine. Ce sont des fibres fabriquées par St Gobain et utilisées dans les matériaux composites. Dans notre montage, elles ont la même longueur et sont rigides car courtes (moins de 2 mm de longueur). Le système ne permet donc pas de mesurer la déflexion d'une fibre de verre pour en déduire la force appliquée comme dans l'expérience de mesure du module d'Young effectuée par H. Bercegol [1]. Ceci évite les difficultés expérimentales rencontrées par cet auteur (forces capillaires s'exerçant sur les fibres, difficilement contrôlables). Par contre, nous contrôlons parfaitement la flexion appliquée en mesurant la flèche du cristal sous contrainte. Cette méthode nous a permis de casser un grand nombre de cristaux et de réaliser ainsi des statistiques sur un

grand nombre d'échantillons. Les trois fibres sont parallèles et la fibre médiane est mobile suivant la perpendiculaire aux deux fibres extérieures. Ces fibres sont fixées sur un bras constitué de deux parties coulissantes l'une par rapport à l'autre. Cet instrument est installé dans la cuve comme indiqué sur la figure III.4

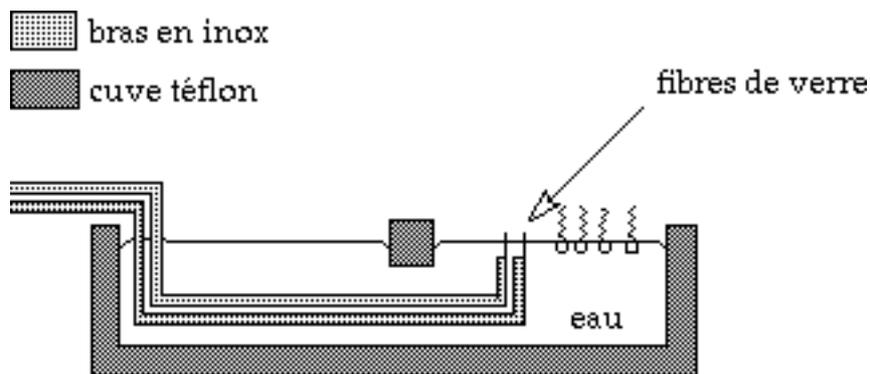


Fig. III.4: Positionnement du bras dans la cuve, vue de profil.

Le bras pénètre dans l'eau à travers la partie de la surface non recouverte par la monocouche, passe sous la barrière de compression et remonte à environ 1 millimètre sous la surface où se situe la monocouche. Pour que le bras, en acier inox, ne s'oxyde pas, on le passive préalablement en le plaçant dans de l'acide nitrique à 25%, pendant une demi-heure à 50°C. La partie supérieure du bras, fixe, porte à son extrémité, sous la surface du film, les deux fibres de verre externes distantes de 1 millimètre, la partie inférieure porte la fibre médiane (figure III.5). Une vue réelle de l'ensemble du montage est présentée sur la figure III.6 .

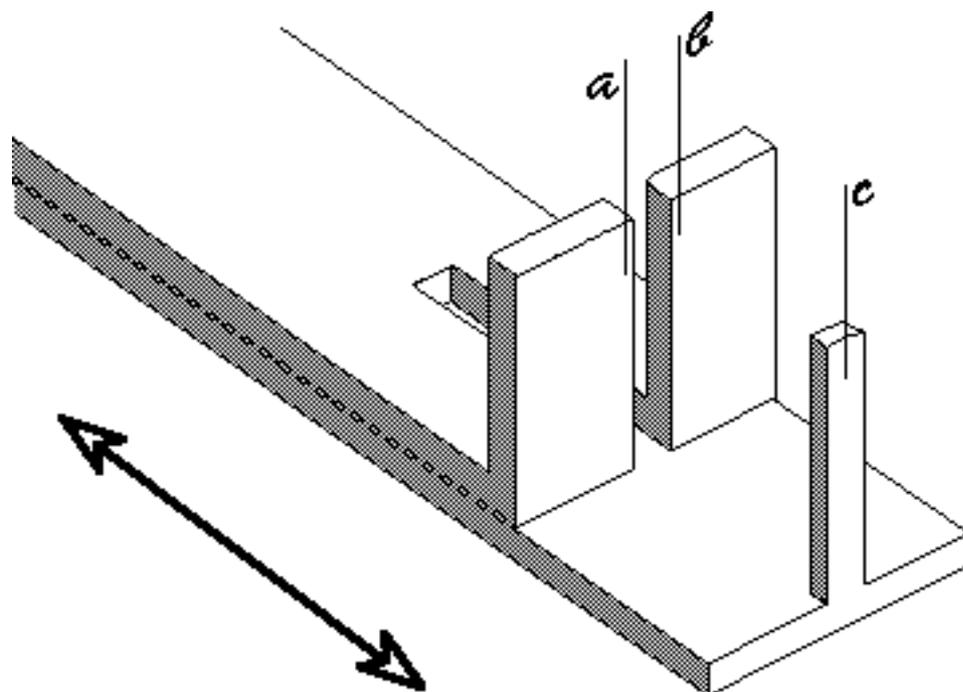


Fig. III.5: Bras constitué de deux parties métalliques coulissantes l'une par rapport à l'autre. Les fibres de verre *a*, *b*, *c* sont collées sur les extrémités du bras.

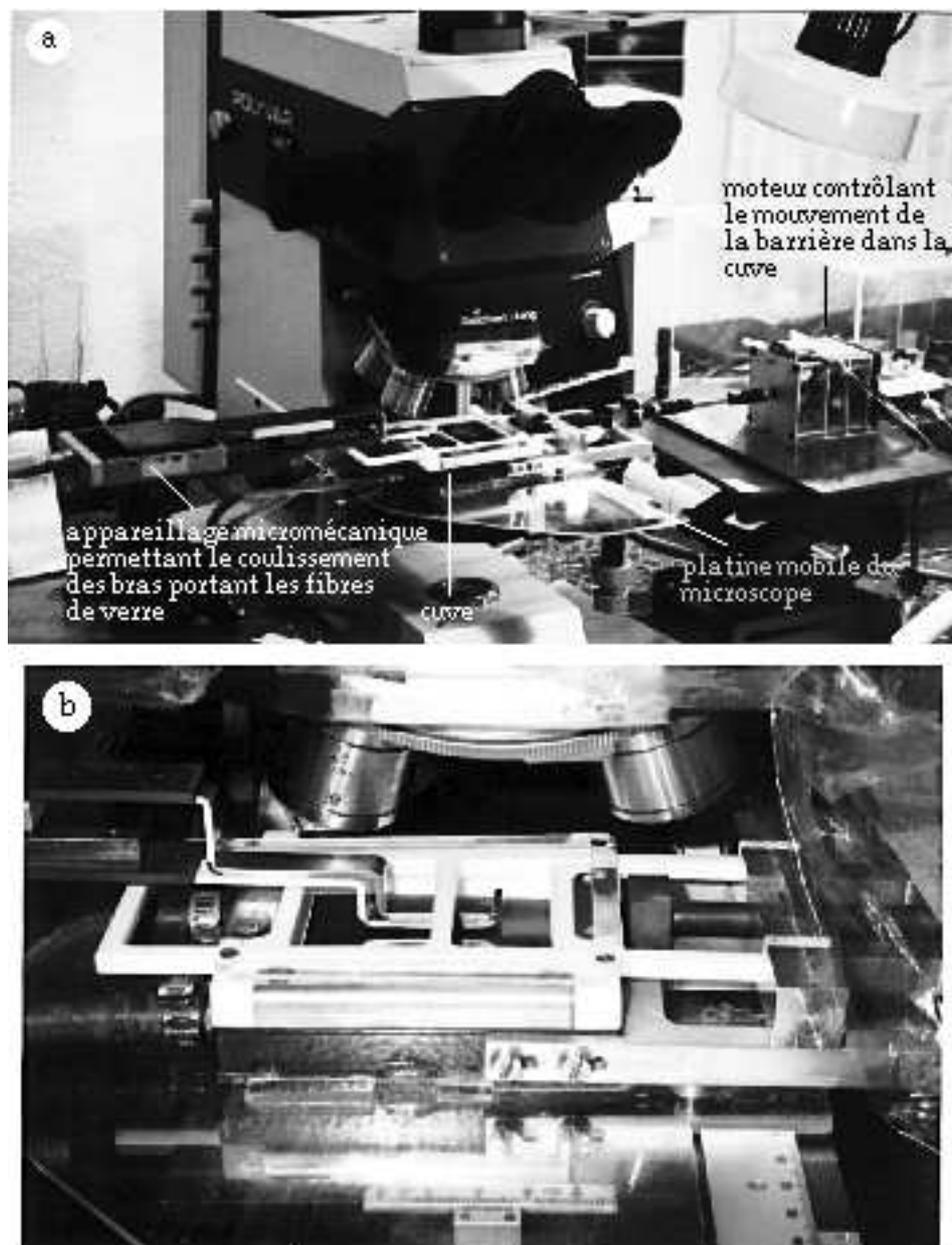


Fig. III.6: En -a-: vue d'ensemble du montage sous le microscope. La cuve utilisée et le bras portant les trois fibres de verre sont précisés en -b- .

Au cours de la manipulation, le déplacement de la fibre médiane se fait à l'aide d'une vis micrométrique graduée par unité de 10 microns. On obtient ainsi une précision sur la mesure de l'ordre de 2 à 3 microns. Pour avoir un interface plan au voisinage des fibres, celles-ci ont été rendues hydrophobes par silanisation [2] : on observe alors en présence d'une monocouche, un angle de contact voisin de $\pi/2$.¹

L'ensemble de l'appareil est totalement découplé de la platine du microscope : on peut donc bouger la cuve de Langmuir, et donc la monocouche, tout en gardant les fils fixes par rapport au point d'observation ; le changement d'objectif, durant une manipulation, est aussi possible. D'autre part, l'appareil est mobile en translation suivant les trois directions spatiales.

Remarque sur les fibres de verre utilisées comme points d'appui :

Si les fibres de verre ne sont pas rigoureusement perpendiculaires au plan de la monocouche, il existe des forces capillaires résiduelles qui ne perturbent cependant pas le système car les fibres courtes ne fléchissent pas.

D'autre part, les observations sur une lame de verre silanisée montrent que l'angle de contact est d'environ 90 degrés quand on plonge la lame vers le bas (avancée du liquide) et est plutôt de 60-70 degrés quand on lève la lame (recul du liquide). Ce procédé s'est avéré très efficace pour ajuster l'angle de mouillage et donc s'affranchir des ménisques sur les fibres de verre utilisées comme points d'appui de la flexion.

III.2.c- Collage des fibres de verre

La fixation des fibres de verre sur les bras métalliques est une opération qui demande beaucoup de précautions. Le collage s'effectue sous une grosse loupe avec une colle époxy. Il est réalisé en deux étapes.

- première étape :

On utilise une pièce métallique en dural, percée d'un trou, et comportant une

¹ Le mouillage sur un fil cylindrique de faible diamètre a été étudié par James [3]. La hauteur h de montée capillaire le long d'un cylindre de rayon r_0 , en fonction de l'angle de contact θ est donnée par l'expression :

$$h = r_0 \cos \theta \left[\ln \left(\frac{4a}{r_0 (1 + \sin \theta)} \right) - C \right],$$

où C est la constante d'Euler ($C \approx 0,557$) et a la longueur capillaire de l'eau ($a \approx 3\text{mm}$). Dans notre cas $\theta \approx 90^\circ$ (fil silanisé en présence d'amphiphiles) :

$$h \approx 6r_0 \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right).$$

rainure d'un millimètre de large, dans laquelle a été tracé, selon son axe, un fin sillon parallèle et équidistant de ses deux bords. Sur cette pièce sont collées les trois fibres parallèles et équidistantes de 0.5 millimètre entre elles (voir fig. III.7).

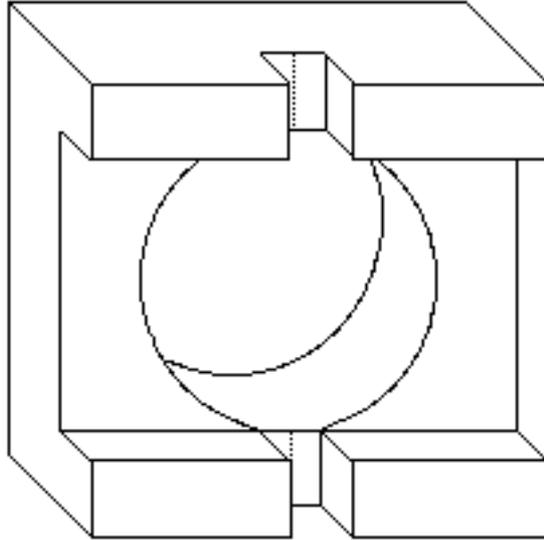


Fig. III.7: Pièce métallique utilisée pour coller les trois fibres de verre, parallèles entre elles, sur le bras de la figure III.5 . La fente verticale a une largeur réelle de 1 millimètre.

On positionne un premier fil contre un bord de la rainure; on colle une de ses extrémités, puis on tend le fil en alignant l'autre extrémité grâce à une pointe (aiguille) possédant de la colle, en prenant soin de ne pas déposer de colle sur la partie tendue du fil. Même opération pour un second fil placé contre le deuxième bord de la fente. Le fil médian est positionné dans le sillon. On le colle comme indiqué précédemment. Cette première phase est très délicate car un fil est difficile à voir et adhère aux pinces et aux pointes métalliques utilisées, aux gants et aussi aux autres fils, à cause des forces électrostatiques.

- deuxième étape :

Les trois fils sont maintenant solidaires de la pièce, parallèles et équidistants de 0,5 millimètre. Le collage sur le bras métallique peut alors avoir lieu. Il s'agit de coller les trois fils parallèles, dans leur partie libre à travers l'ouverture centrale de la pièce, sur les deux bras mobiles décrits auparavant. On positionne la pièce de façon à ce que les trois fils soient en contact avec le bras, puis l'on dépose trois traces d'"Araldite rapide" (fig. III.8).

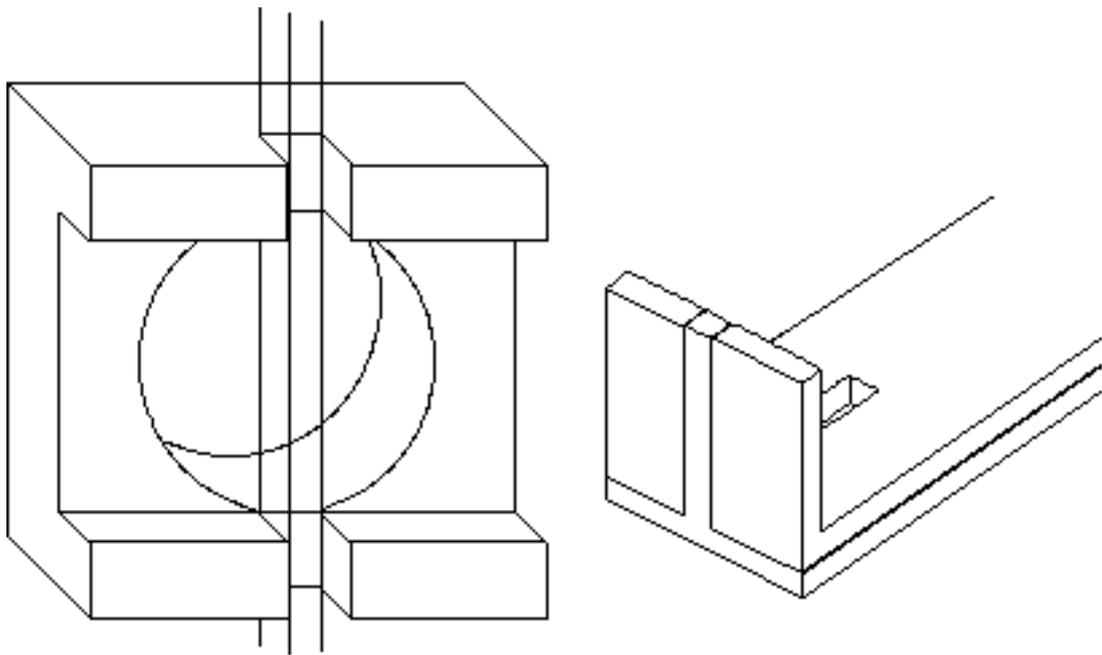


Fig. III.8: *Collage des fibres sur la pièce intermédiaire, puis fixation des trois fibres sur l'extrémité du bras.*

Une fois la colle solidifiée, on coupe les fils avec des ciseaux, à environ 3 millimètres au-dessus du bras: il faut positionner correctement les ciseaux par rapport aux fils sinon cette dernière opération peut être fatale! Par ailleurs, on s'est aperçu que les points de colle sont fluorescents. Pour cacher cette fluorescence parasite, on dépose une couche de laque d'argent sur les points de colle.

Malgré le soin apporté à ce collage, les fils ne sont pas rigoureusement équidistants. Il faut tenir compte de ce défaut lors de la mesure de la flèche imposée au solide.

III.3- Résultats expérimentaux

III.3.a- Préparation de la mesure

I.3.a.i- Fabrication des cristaux

Il nous faut obtenir des cristaux suffisamment longs pour pouvoir les fléchir à l'aide du dispositif micromécanique présenté dans le paragraphe III.2 . Le produit est déposé à la surface de l'eau de la cuve, sans utiliser de solvant afin de ne pas ajouter d'impuretés. On pratique ensuite une compression lente, la plus quasistatique possible, à partir de la phase liquide expansé ($\sim 90 \text{Å}^2/\text{molécule}$). Le caractère aléatoire de la déposition directe ne permettant pas la connaissance du nombre de molécules déposées, la compression a donc une durée variable. En moyenne 45 minutes sont nécessaires pour obtenir des solides assez grands; le taux de compression, $[(\text{aire initiale})-(\text{aire finale})]/(\text{aire initiale})$, est en moyenne de 0,16. En fin de compression, pour gagner quelques dixièmes de millimètres en longueur, on procède à une diminution de la température de la monocouche de $0,5^\circ\text{C}$. Vingt minutes sont nécessaires à la stabilisation de la forme des bâtonnets. On dispose alors de solides de plus d'un millimètre de long pour une largeur de $20 \mu\text{m}$ en moyenne. Les bords des domaines doivent être rigoureusement parallèles, ceci n'est obtenu qu'en l'absence d'impuretés. Pour une monocouche donnée, les bâtonnets ont sensiblement tous la même largeur. Par contre, d'une monocouche à l'autre, la largeur des cristaux peut varier de 5 à $60 \mu\text{m}$.

L'évolution chimique de la monocouche, peut-être due à une oxydation, impose un temps d'étude de la rupture limité à deux heures. Cette évolution se manifeste par une fragilisation des cristaux, phénomène que l'on peut observer par un effritement du solide au contact des fibres de verre.

Avant chaque déposition d'une monocouche, l'eau de la cuve ($\text{pH}=2$) est changée et la surface liquide nettoyée avec précautions comme indiquée au paragraphe II.3.a.ii .

I.3.a.ii- Capture et flexion d'un cristal

Une fois les cristaux obtenus, l'opération consiste à choisir un bâtonnet dont la longueur soit supérieure à la distance entre les deux fibres externes, c'est-à-dire 1 millimètre. Les cristaux non parfaits, courbés ou ayant la forme d'"aiguilles", n'ont fait l'objet d'aucune mesure. Pendant le choix du cristal à étudier, les trois fibres de verre sont totalement immergées. Il est impératif que le cristal soit isolé de ses voisins pour qu'il ne subisse aucune autre contrainte que celle infligée par les fibres de verre. Une fois le cristal choisi et isolé, on relève le bras portant les fibres de verre de façon à ce que les extrémités de ces dernières émergent du liquide, deux de ses fibres étant situées d'un côté du cristal choisi et la troisième de l'autre côté. Cette dernière fibre est translatée au moyen de la vis micrométrique de façon à immobiliser le cristal entre les trois fibres sans le courber (figure III.9).



Fig. III.9: La photo est prise dans le plan de la monocouche et montre un cristal immobilisé entre trois fibres de verre. Les deux fibres externes, vues aux extrémités, sont distantes de 1 millimètre.

Etant donné que ces cristaux sont très sensibles à la lumière, ce qui fera l'objet du chapitre IV, les manipulations doivent être effectuées rapidement, sous très faible intensité lumineuse. Le choix du cristal et son immobilisation par les trois points d'appui prennent au maximum 40 secondes. Vient ensuite la mesure de la largeur du cristal : ceci nécessite une intensité lumineuse plus forte pendant quelques secondes. La largeur des cristaux obtenus est fonction de la quantité de centres de nucléation présents initialement. Nous ne contrôlons pas cette quantité puisque le nombre de molécules déposées est inconnu. Ainsi, la largeur des cristaux peut varier considérablement d'une monocouche à l'autre (entre 5 et 60 microns). Pour l'étude de la rupture, les mesures ont été réduites aux cristaux de largeur inférieure à 40 microns car au-delà de cette valeur, l'incertitude sur la mesure de la contrainte appliquée est trop grande. Une fois ces opérations préliminaires terminées, la fibre médiane est translatée de manière à fléchir le

crystal, selon une déformation bien déterminée (voir paragraphe suivant). On mesure alors, à partir de cet instant, le temps qui s'écoule jusqu'à la rupture du solide. Afin d'éviter un éclairage excessif du solide, celui-ci n'est pas observé en continu. Le cristal est observé pendant seulement 1 à 2 secondes, en utilisant une faible intensité lumineuse, ceci à intervalle de temps régulier Δt fonction de la mesure effectuée. Cette procédure introduit donc une incertitude Δt sur la mesure du temps de rupture du cristal.

I.3.a.iii- Déformation appliquée

La technique expérimentale utilisée pour déformer un cristal ne permet pas de mesurer la force appliquée à celui-ci comme nous l'avons fait remarquer plus haut. Cependant la déformation est bien définie. La contrainte maximale appliquée au matériau est donnée par le taux d'allongement de la ligne externe du solide fléchi; cette ligne correspond à la trace aa' sur la figure III.10 .

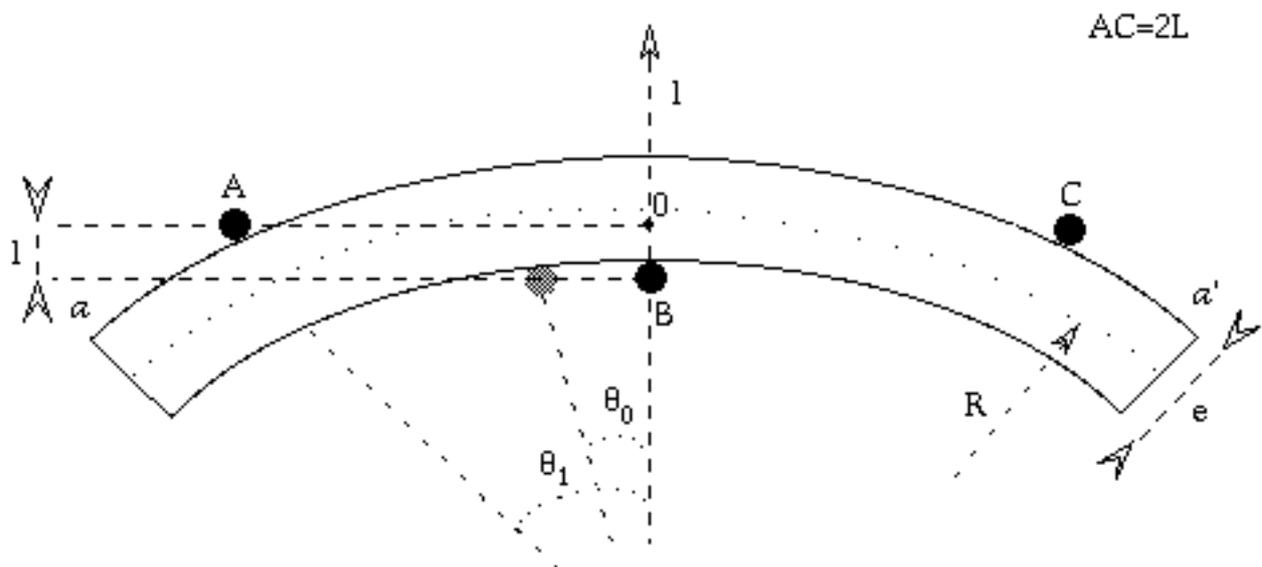


Fig. III.10: Schéma définissant la ligne externe aa' du cristal, la flèche $S_r = |l-d|$ imposée, le rayon de courbure R . L'angle θ_0 indique l'imperfection du montage.

Le taux d'allongement relatif à un élément de matière le long de la fibre externe aa' est :

$$\tau = \frac{2\pi(R+e/2) - 2\pi R}{2\pi R} = \frac{e}{2R} , \quad (\text{III.1})$$

où R est le rayon de courbure du cristal et e sa largeur. τ peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\tau = \frac{e \cdot S_r}{L^2},$$

ce qui fait apparaître la courbure $2 \cdot S_r / L^2$ du solide, où S_r est la flèche imposée et $2 \cdot L$ la distance entre les deux points d'appui externes.

Dans les conditions décrites par la figure III.10, la flèche est définie par $S_r = |e - 1 + d|$ où d est le diamètre des fibres de verre ($\approx 10 \mu\text{m}$) et $S_r = |1 - d|$ le déplacement de la fibre centrale par rapport à la position alignée des trois fibres.

En pratique, il faut tenir compte des imperfections du montage: les points de flexion ABC sont tels que B n'est pas sur la médiatrice de AC. Si l'on repère les points A et B respectivement par les angles θ_1 et θ_0 (figure III.10), la grandeur mesurée n'est plus la flèche S_r mais la quantité que nous noterons S'_r , définie par:

$$S'_r = R(1 - \cos\theta_0) + S_r.$$

Le rayon de courbure R vérifie la relation :

$$R(\cos\theta_1 - \cos\theta_0) + S'_r = 0$$

Posons $v = R \sin\theta_0$: la longueur notée v mesure l'écart de B par rapport au milieu de AC. En faisant l'hypothèse¹ que v et l (grandeur définie sur la figure III.10) sont très inférieures à R, il vient :

$$\tau \approx \frac{e \cdot S'_r}{L^2 - v^2} \quad (\text{III.2})$$

Pour les mesures, on ajuste S'_r selon la largeur des bâtonnets utilisés afin de travailler à un taux d'allongement constant.

Incertitude sur les mesures :

L'incertitude sur τ s'obtient par la relation :

$$\frac{\delta\tau}{\tau} \approx \frac{\delta e}{e} + \frac{\delta S'_r}{S_r}, \quad (\text{III.3})$$

où l'incertitude δe sur la largeur est évaluée à $1 \mu\text{m}$ (mesure faites à l'aide d'un oculaire gradué) et l'incertitude sur le déplacement est de $2,5 \mu\text{m}$ (incertitude sur

¹ Dans les mesures présentées dans la suite, l'écart v a eu pour valeur maximale $0,09 \text{mm}$. Pour des déformations importantes, typiquement telle que $l \approx 40 \mu\text{m}$, avec une largeur du solide de $20 \mu\text{m}$ par exemple, le rayon de courbure est de $8,5 \text{mm}$. Les hypothèses faites plus haut sont donc légitimes.

la vis micrométrique).

Forme d'un bâtonnet sous contrainte :

On peut comparer la forme d'un bâtonnet fléchi expérimentalement par trois points d'appui, à la forme théorique en utilisant les relations I.22 . La figure III.11 montre un bâtonnet fléchi et la forme théorique qu'il doit prendre en le supposant élastique. Les deux figures se superposent, ce qui montre encore une fois le caractère élastique de notre matériau.

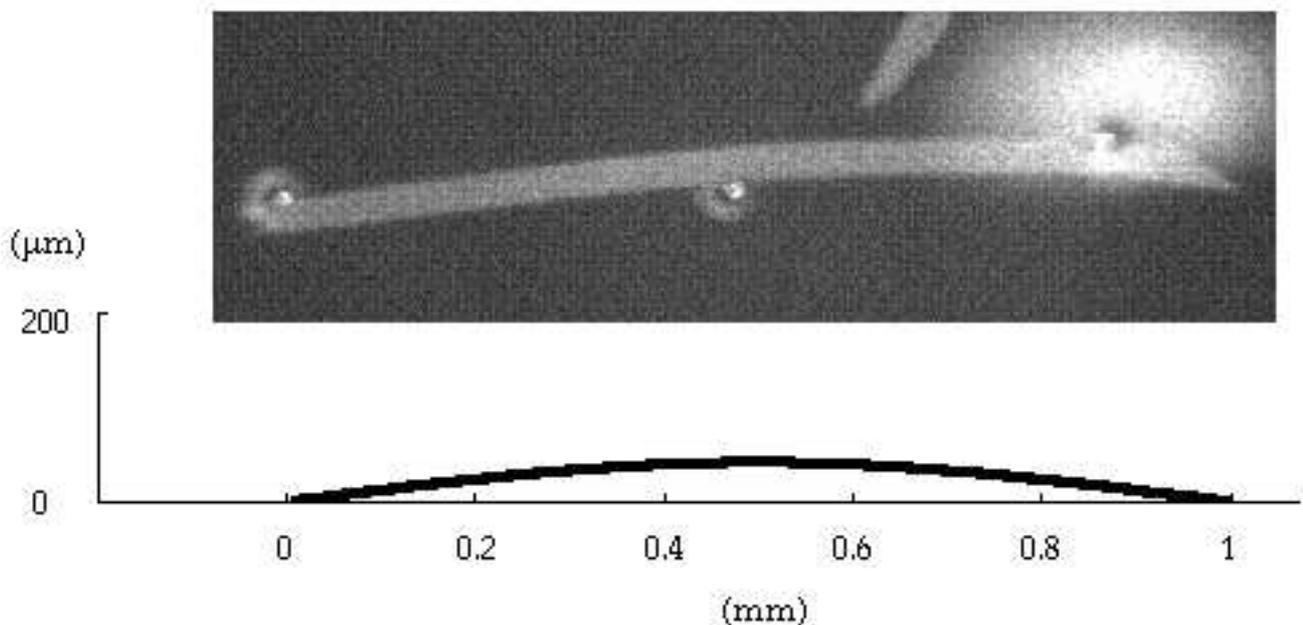


Fig. III.11: En haut, photo d'un cristal de largeur $35\mu\text{m}$ soumis à une déformation $\tau=15.10^{-4}$ (les deux fibres de verre externes sont distantes de 1.1 mm). En bas, forme théorique d'un cristal élastique soumis à la même déformation. Les deux figure se superposent.

Remarque sur les points d'application des forces :

On peut se demander si les points d'application des forces sur la cristal peuvent être source de collapse de la monocouche. Pour cela, exprimons la surpression exercée par une fibre de verre sur un bâtonnet. Cette surpression est de l'ordre du rapport entre la force appliquée (expression I.22) sur le diamètre de la fibre, $\approx 0.6\text{ mN/m}$ pour une flèche imposée au solide de $50\mu\text{m}$. Pour cette valeur extrême de la flèche, la pression de surface totale au point d'application de la force est de $\approx 11.5\text{ mN/m}$ qui reste inférieure à la pression de collapse. Si ces appuis n'engendrent pas de collapse lors de la flexion, on a remarqué à différentes reprises la pénétration d'une fibre dans le solide lors du maintien du solide sous contrainte.

III.3.b- Etude du temps de rupture des cristaux

Le temps de rupture d'un cristal maintenu fléchi a été mesuré pour 6 valeurs différentes du taux d'allongement τ , défini ci-dessus, situées dans l'intervalle 3×10^{-4} , $14,5 \times 10^{-4}$. La température de la monocouche est fixée à $19 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Pour chaque valeur de τ étudiée, environ 20 cristaux ont été rompus et les temps de rupture correspondant ont été mesurés. Vingt mesures constituent un nombre raisonnable pour une étude statistique du temps de rupture, d'après les résultats obtenus. Obtenir une meilleure précision demanderait un nombre trop important de mesures pour rentrer dans le cadre d'une thèse, du fait des difficultés et des précautions que demandent ces expériences.

Il est arrivé, lors d'une mesure, qu'une des fibres de verre pénètre de quelques microns dans le solide au cours du maintien en flexion de celui-ci. Les mesures en question ont été éliminées et n'apparaissent pas dans les statistiques qui suivent car dans ce cas le déplacement S_r' , et par conséquent le taux d'allongement τ est plus faible que celui calculé.

Nous avons rassemblé les résultats en deux groupes correspondant d'une part à des déformations dites "faibles" et d'autre part à des déformations dites "fortes". Dans le premier groupe, nous avons observé une rupture différée tandis que dans le second apparaît un deuxième mode de rupture, instantanée.

I.3.b.i- Faibles contraintes

Les faibles contraintes correspondent à un **taux d'allongement inférieur à 8×10^{-4}** environ. Nous avons mesuré les temps de rupture de cristaux pour trois valeurs différentes de τ : 3×10^{-4} ; $5,9 \times 10^{-4}$ et $7,8 \times 10^{-4}$. Les résultats correspondants à $\tau = 7,8 \times 10^{-4}$ sont représentés sur la figure III.12 (les autres sont donnés dans l'Annexe A1).

La figure III.12 montre le nombre N de cristaux qui se sont rompus pendant l'intervalle de temps Δt précédent immédiatement le temps t pendant lequel la déformation a été appliquée (on choisit $t = n \cdot \Delta t$ où n est un entier). Les cristaux ne sont observés qu'un court instant après chaque intervalle de temps Δt afin de limiter le temps d'illumination. Ceci explique que le nombre de ruptures soit totalisé sur chaque intervalle de temps Δt et que le temps t soit un multiple de Δt .

Ces expériences montrent que la rupture intervient après une période que nous

appellerons **temps de rupture différé**, noté t_B .

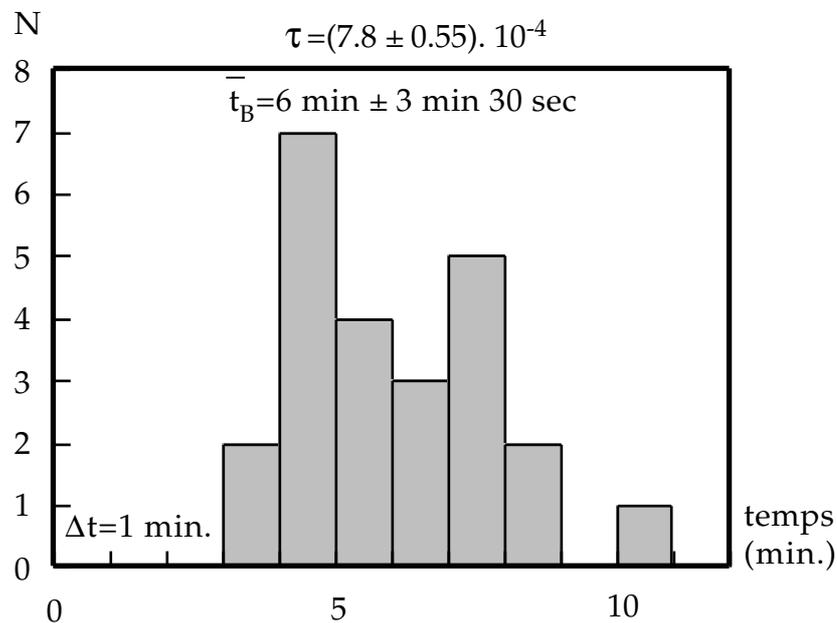


Fig. III.12: Nombre N de cristaux cassés pendant l'intervalle de temps $\Delta t = 1$ minute, en fonction du temps d'application de la déformation précédant cet intervalle de temps pour un taux d'allongement donné $\tau = 7,8 \times 10^{-4}$.

Les différents temps de rupture mesurés pour une valeur τ donnée, s'écartent peu d'une valeur moyenne. Ainsi pour un taux d'allongement de $7,8 \times 10^{-4}$, nous mesurons un temps de rupture moyen de $\bar{t}_B = 6$ minutes (± 3 minutes 30 secondes). L'incertitude donnée ici tient compte de la période Δt entre chaque observation comme indiqué au § III.3.a.ii). Il est remarquable aussi que les temps de rupture mesurés puissent dépasser 70 minutes comme nous l'avons observé aux très faibles valeurs de τ . Les valeurs précises des temps moyens de rupture en fonction des contraintes appliquées sont reportées dans le tableau de la figure III.15.

I.3.b.ii- Fortes contraintes

Les fortes contraintes correspondent à un **taux d'allongement supérieur à 10^{-3}** environ. Des études ont été effectuées pour trois taux d'allongement différents : $\tau = 10 \times 10^{-4}$; 12×10^{-4} et $14,5 \times 10^{-4}$. Nous obtenons encore des **temps de rupture différée** qui se regroupent autour d'une valeur moyenne. Ceci est illustré sur la figure III.13 pour $\tau = 14,5 \times 10^{-4}$. Pour cette étude, $\bar{t}_B = 5$ secondes (± 3 secondes).

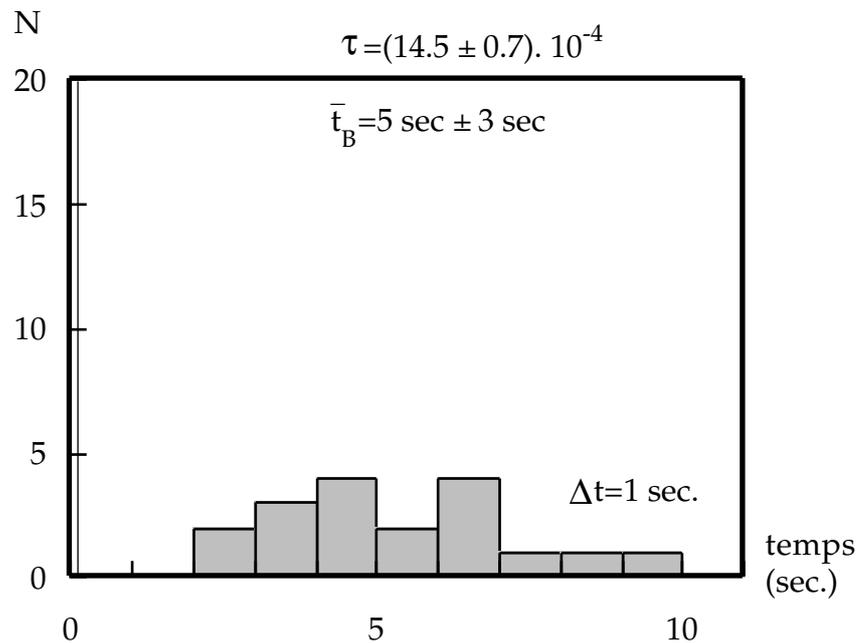


Fig. III.13: Nombre N de cristaux cassés pendant l'intervalle de temps $\Delta t=1$ seconde, en fonction du temps d'application de la contrainte précédant cet intervalle Δt ; le taux d'allongement $\tau=14,5 \times 10^{-4}$ correspond à une forte déformation.

Cependant, pour ces valeurs élevées de τ , nous observons un second mode de rupture qui coexiste avec le mode de rupture différée : la rupture "instantanée". Un certain pourcentage de cristaux cassent "instantanément", c'est-à-dire en un temps trop court après la mise sous contrainte pour être mesurable à l'oeil, alors que les autres cristaux se cassent après un temps de rupture différé $t \sim t_B$. Le pourcentage de ruptures instantanées semble augmenter avec la contrainte : $\sim 30\%$ pour $\tau=10^{-3}$ et pour $\tau=12 \times 10^{-4}$; $\sim 50\%$ pour $\tau=14,5 \times 10^{-4}$.

I.3.b.iii- Temps de rupture fonction de la déformation

Dans cette étude, nous avons opéré sur des cristaux de largeur variable. Pour une valeur donnée du taux d'allongement de la ligne externe du cristal (déformation maximale dans le cristal) et pour une température fixée, le temps de rupture observé est indépendant de la largeur du cristal. Nous avons vérifié cette propriété pour chaque déformation τ étudiée en mesurant la dispersion des temps de rupture en fonction de la largeur des bâtonnets correspondant (voir Annexe A1). Une telle dispersion est représentée par exemple sur la figure III.14 pour $\tau=14,5 \times 10^{-4}$. Le temps de rupture apparaît indépendant de la largeur du

crystal étudié. Ceci nous a permis de vérifier que le taux d'extension de la ligne externe du solide était bien le paramètre de contrôle.

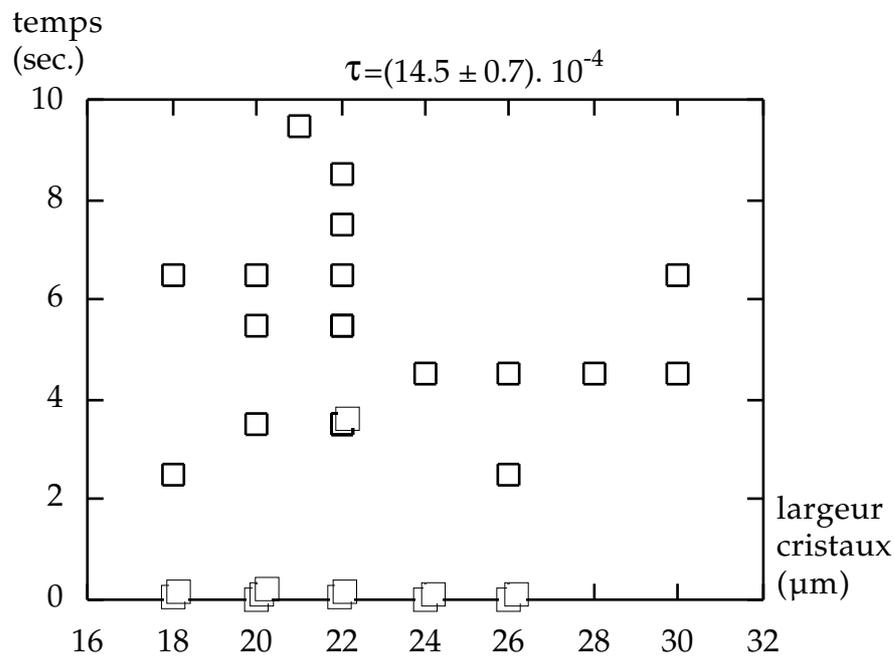


Fig. III.14: Temps de rupture t_B fonction de la largeur e des cristaux; t_B n'apparaît pas lié à e .

Examinons maintenant la dépendance du temps moyen de rupture avec la contrainte appliquée τ . Les différentes mesures effectuées sont récapitulées dans le tableau de la figure III.15. Ce tableau inclut aussi les cas particuliers obtenus pour les différentes déformations étudiées et qui ont été éliminés dans le calcul des valeurs moyennes. On voit ainsi qu'en fonction de la contrainte appliquée, le temps de rupture moyen varie sur un vaste intervalle, s'étalant de 5 secondes à plus de 70 minutes. De plus, l'incertitude $\Delta \bar{t}_B$ est seulement une faible partie du temps moyen de rupture.

Quelques mesures (cas particuliers), qui ont données des valeurs totalement différentes, ont été éliminées du calcul de \bar{t}_B . Ces cas ne sont pas toujours expliqués mais peuvent correspondre à une erreur sur la valeur de τ appliquée. Celle-ci peut être due par exemple à la pénétration d'une fibre dans le cristal qui n'aurait pas été détectée par suite du mode d'observation très rapide. Une autre possibilité, plus vraisemblable, serait dû à une rupture non détectée à temps car les deux morceaux du cristal ne se seraient pas séparés au moment de la rupture, mais seulement beaucoup plus tard (ceci a été observé dans quelques cas particuliers).

τ ($\cdot 10^{-4}$)	$\Delta\tau$ ($\cdot 10^{-4}$)	\bar{t}_B (sec.) [N_T]	$\Delta\bar{t}_B$ (sec.)	cas particuliers
3	0,4	4380 [18]	540	2 déformations plastiques, $N_p=6$
5,9	0,5	1710 [14]	245	$N_p=5$
7,8	0,55	330 [24]	210	$N_p=4$
10	0,6	50 [17]	12	1 rupture en 120 sec., $N_p=2$
12	0,6	28 [14]	13	1 rupture en 75 sec., $N_p=1$
14,5	0,7	5 [18]	3,2	1 rupture en 38 sec. et 1 en 170 sec., $N_p=2$

Fig. III.15: Valeur moyenne du temps de rupture \bar{t}_B et incertitude sur sa mesure en fonction du taux d'allongement $\tau \pm \Delta\tau$, pour différentes expériences à $19 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Le nombre N_T de rupture pris en compte dans le calcul de \bar{t}_B est indiqué entre crochets. Les cas particuliers observés, qui ne sont pas inclus dans le calcul de \bar{t}_B sont énumérés; N_p est le nombre de mesures éliminées à cause de la pénétration observée d'une fibre de verre dans le cristal.

Les temps moyens de rupture sont représentés en fonction des contraintes τ sur la figure III.16, en échelle semi-logarithmique. Si l'on compare les incertitudes $\Delta\bar{t}_B$ sur le temps de rupture et $\Delta\tau$ sur la déformation, les résultats décrits sur la figure III.16 montrent que l'incertitude $\Delta\bar{t}_B$ peut être entièrement expliquée par l'incertitude expérimentale $\Delta\tau$ sur la déformation appliquée.

Ainsi, **le temps de rupture apparaît comme fonction parfaitement définie du taux d'allongement τ appliqué au cristal**. Nous ne sommes pas capable, par ces mesures, de lui attribuer une incertitude intrinsèque.

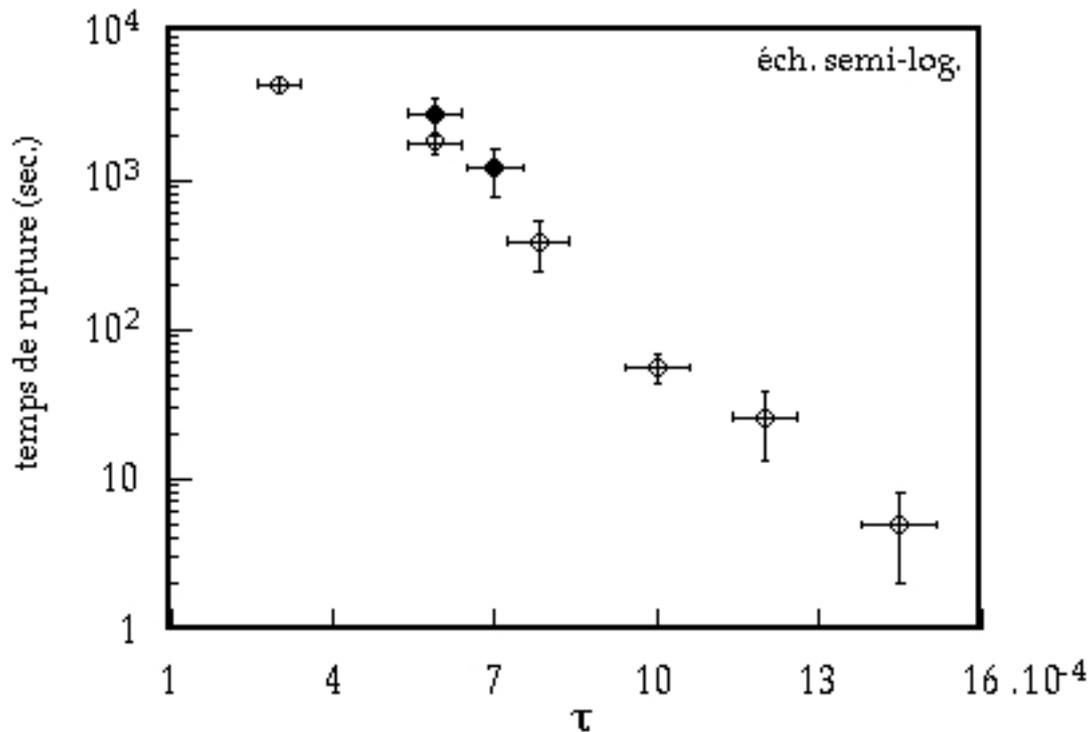


Fig. III.16: Temps moyen de rupture t_B fonction du taux d'allongement τ en échelle semi-logarithmique. Chaque point correspond à une moyenne portant sur environ 20 mesures. Les deux mesures indiquées par les points en gras (●), réalisées pour des faibles contraintes, ont été effectués en réduisant l'artefact expérimental lié à l'évaporation de l'eau aux longs temps d'étude.

Existence d'une limite de rupture ?

Les points expérimentaux de la figure III.16 révèlent une croissance lente du temps de rupture aux très faibles contraintes τ . Cette observation suggère ainsi l'existence d'une valeur finie du temps de rupture pour un cristal soumis à une contrainte quasi-nulle. Pour comprendre ce résultat surprenant, l'expérience suivante a été réalisée. Un solide a été immobilisé entre les trois points de flexion durant 90 minutes. Il s'est avéré que, sur les longues périodes d'étude, l'évaporation de l'eau entraînait le glissement du bâtonnet le long des fibres de verre, ce qui induisait un effritement du cristal autour des fibres de verre. Cet artefact est responsable de la rupture prématurée du cristal aux faibles contraintes. Il affecte nos mesures pour $\tau=3 \times 10^{-4}$ et probablement aussi légèrement celles correspondant à $\tau=5,9 \times 10^{-4}$.

Nous avons donc voulu supprimer cet artefact dû à l'évaporation de l'eau de la cuve. A 19°C, cette évaporation a pu être réduite fortement en isolant le système à l'aide de feuilles de plastique transparent commercial, et en ajoutant dans son voisinage immédiat, à l'intérieur de l'espace clos délimité par cette feuille de plastique, un récipient contenant de l'eau chaude, de façon à saturer l'air

environnant la monocouche. Nous avons représenté la dénivellation d'eau en fonction du temps sur la figure III.17, dans le cas d'un système non isolé et après cette amélioration du montage expérimental.

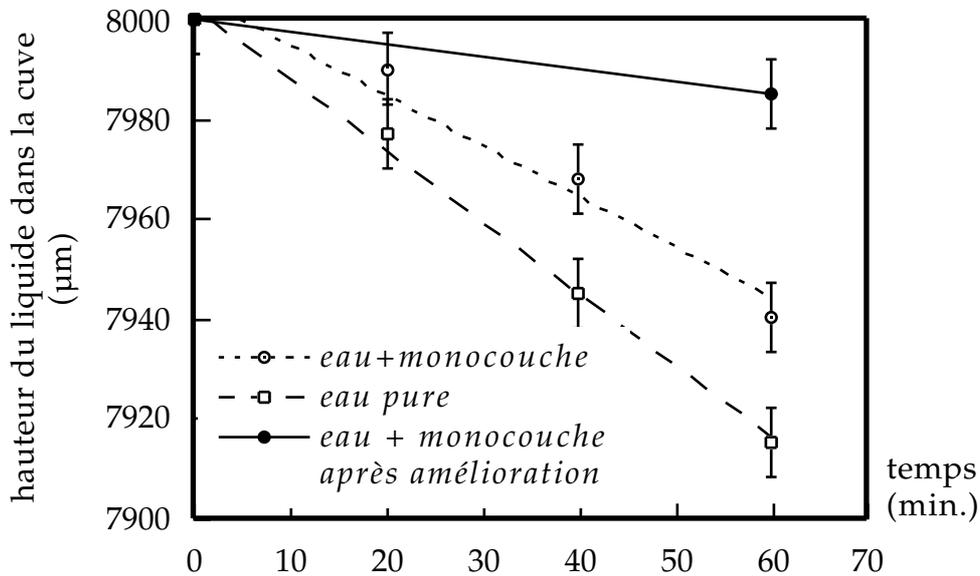


Fig. 17: Mesures de la diminution de la hauteur d'eau dans la cuve dans trois cas: eau pure, eau+monocouche, et après saturation de l'air environnant la monocouche (amélioration du système). La température de la sous-phase est fixée à $19 \pm 0.1^\circ\text{C}$ dans ces mesures.

En une heure, la hauteur de la surface d'eau recouverte de la monocouche s'est abaissée de $10\mu\text{m}$ seulement après cette amélioration (cette valeur est déduite du déplacement de l'objectif nécessaire pour garder la mise au point sur la surface). Dans ces conditions, nous avons effectué de nouvelles mesures du temps de rupture des cristaux pour les déformations τ supérieures à $7,8 \times 10^{-4}$. Ces mesures sont données dans l'annexe A1 et sont repérées par les points en gras (●) sur le graphe de la figure III.16. Nous vérifions ainsi que les temps de rupture mesurés sont nettement plus longs que ceux initialement obtenus sans tenir compte de l'évaporation ; malgré les améliorations apportées au système, il est clair que les mesures correspondant à $\tau = 5,9 \times 10^{-4}$ sont encore affectées par l'artefact en question.

La prise en compte de ces nouvelles données montre qu'aucun seuil de déformation pour le temps de rupture différée, dans l'hypothèse où il en existerait un, ne peut être déduit de cette expérience.

I.3.b.iv- Mémoire de la déformation

Dans les différentes mesures effectuées, aucune déformation plastique n'a été observée sur les cristaux. Comme nous l'avons fait remarqué au tout début de ce chapitre, après la rupture du cristal les deux morceaux reprennent instantanément leur forme droite. De même, lorsque la déformation, appliquée à un cristal non encore rompu, est relâchée quelques minutes ou même une heure après avoir été appliquée, le solide reprend instantanément sa forme initiale. Ceci a été vérifié sur un cristal, pour chaque taux de déformation appliqué dans l'intervalle 3×10^{-4} - 10^{-3} . La contrainte a été relâchée pendant une courte durée, ~ 10 secondes, peu avant la rupture. Le temps t_1 auquel intervient le relâchement de la contrainte est indiqué dans le tableau de la figure III.18 .

τ ($\cdot 10^{-4}$)	\bar{t}_B (sec.)	t_1 (sec.)
3	4380	3000
5,9	1710	1200
7,8	330	240
10	50	30

Fig. III.18: Pour chaque taux d'allongement τ , la contrainte appliquée au cristal a été relâchée quelques instants avant sa rupture, au temps noté t_1 .

Dans chaque cas, aucune déformation plastique n'a été observée, du moins dans la limite de résolution du microscope utilisé, de l'ordre de 1 micromètre. Après cette observation, l'expérience a été poursuivie en appliquant à nouveau la même déformation au solide : on a alors mesuré le temps t_2 qui s'écoule entre la remise sous contrainte et la rupture du cristal. Dans chaque cas, la somme de t_1 et t_2 se situe dans l'intervalle de $\bar{t}_B \pm \Delta t_B$. Ainsi, **le cristal a gardé la mémoire de la déformation** antérieurement appliquée malgré la courte interruption de l'application de la contrainte.

Tentative pour évaluer un temps de mémoire de la déformation :

Le cristal gardant la mémoire de la déformation appliquée durant les courtes durées (~ 10 secondes) pendant lesquelles nous avons supprimé celles-ci, nous nous sommes demandé si il existe un temps au bout duquel le cristal perd cette mémoire et retrouve ainsi ses propriétés initiales.

Nous avons agi de la manière suivante. Le taux d'allongement de la ligne externe utilisé dans cette expérience est $7,8 \times 10^{-4}$; cette déformation conduit à la rupture du cristal au bout d'un temps de l'ordre de 6 minutes. Nous avons relâché cette déformation appliquée au cristal au bout de 4 minutes. Le cristal est resté ensuite immobilisé entre les trois fibres de verre pendant une durée de 10 minutes, avant que la même contrainte lui soit appliquée à nouveau. Le temps qui s'écoule alors entre l'instant où l'on applique à nouveau la contrainte et le moment de la rupture du cristal est présenté sur la figure III.19.

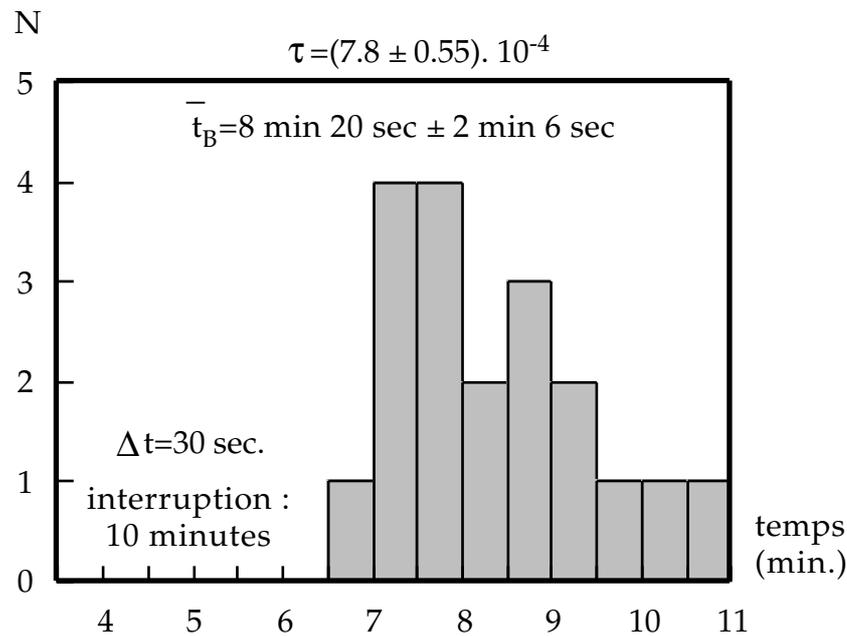


Fig. III.19: Dans cette étude, la déformation a été appliquée 4 minutes et ensuite relâchée (avant la rupture du cristal) durant 10 minutes. Passé ce délai, cette même déformation est appliquée à nouveau. Le temps indiqué sur la figure est le temps total pendant lequel a été appliquée la déformation jusqu'à la rupture.

Ainsi, si le cristal reste relâché 10 minutes comme l'indique cette expérience, la rupture a lieu en un temps d'application de la contrainte, identique à celui d'un cristal qui n'a subi aucun relâchement de cette contrainte, aux incertitudes de mesure prêtes. Nous déduisons de cette observation, que le temps de mémoire, si il existe, est supérieur à 10 minutes. De plus, nous avons effectué deux mesures dans lesquelles le temps de relâchement de la déformation a été de 20 minutes : nous avons abouti là encore à la même conclusion.

Une évaluation précise de ce temps paraît difficile voire impossible à cause des incertitudes expérimentales sur les temps de rupture mesurés.

I.3.b.v- Dépendance du temps de rupture avec la température

Nous avons étudié le comportement du temps moyen de rupture en fonction de la température du cristal. Il est en effet possible de contrôler la température de la monocouche, par l'intermédiaire de la sous-phase aqueuse, avec une précision de un dixième de degré. Le temps de rupture de cristaux soumis à un taux d'allongement $\tau=7,8 \times 10^{-4}$ a été mesuré pour trois températures différentes. Les résultats sont reportés sur la figure III.20 (les résultats brutes correspondants sont donnés dans l'annexe A-2).

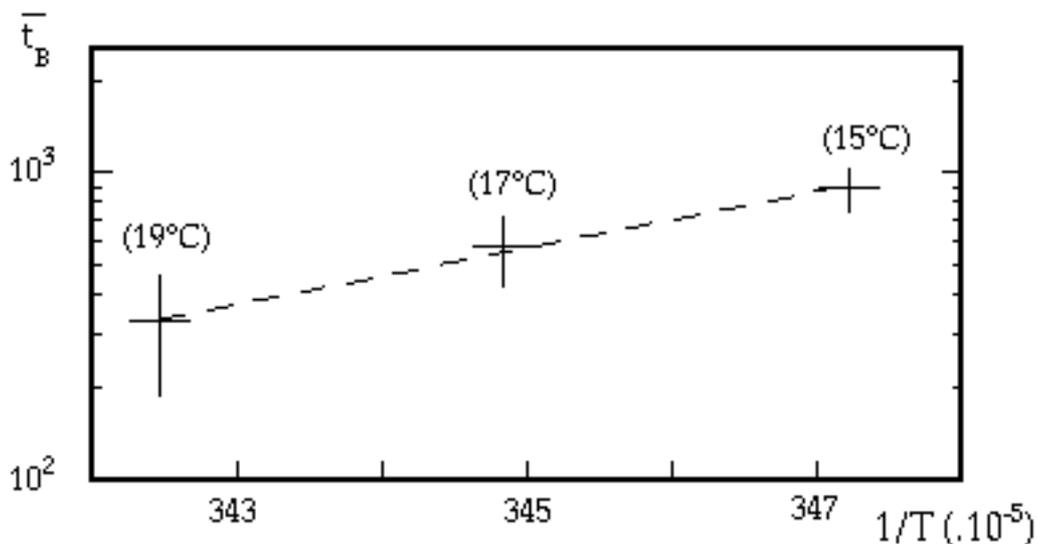


Fig. III.20: Dépendance du temps de rupture avec la température T pour une déformation définie par $\tau=7,8 \times 10^{-4}$; le graphe donne \bar{t}_B en fonction de $1/T$ en échelle semi-logarithmique.

L'intervalle de températures étudiées est réduit (4°C) car les expériences sont très difficiles à mettre en oeuvre pour des températures trop éloignées de la température de la pièce. Par ailleurs, une étude à température supérieure à 19°C est délicate du fait de problèmes liés à l'évaporation de la sous-phase.

De la pente de la droite obtenue dans le graphe $\ln \bar{t}_B$ en fonction de $1/T$, on peut déduire une énergie d'activation du processus conduisant à la rupture du cristal : $\bar{t}_B \sim \exp(-U/kT)$, avec $U=2,7 \times 10^{-19}$ J. Cependant, la gamme de températures étudiées dans cette expérience est trop étroite pour prouver que la rupture résulte d'un processus thermique. Une étude sur un intervalle de température plus large serait alors nécessaire.

I.3.b.vi- Flexion à 4 points

Dans les nombreuses mesures effectuées, il est arrivé à plusieurs reprises que le point d'appui central pénètre de quelques microns dans le solide maintenu fléchi, comme cela a déjà été indiqué au paragraphe III.3.a.iii . On peut donc se demander si la rupture qui survient dans la région où la fibre de verre centrale exerce la déformation, n'est pas provoquée par la surpression locale dans cette région. Ceci nous a conduit à étudier la flexion à quatre points d'appui au lieu de trois. En répartissant les forces extérieures sur quatre points d'appui, nous réduisons a priori la probabilité de pénétration d'une fibre de verre dans le solide. C'est ce que nous avons effectivement vérifié.

α- Montage :

La procédure conduisant au collage des quatre fibres de verre est identique à celle présentée au paragraphe III.2.c . Les quatre fibres sont collées sur une pièce métallique intermédiaire, aussi parallèles entre elles que possible, dans le même plan, avant d'être fixées sur le bras (figure III.5). La figure III.21 montre les sections des fibres (indiquées par les flèches) émergeant de la surface du liquide ; cette photo correspond au meilleur collage que nous ayons obtenu et avec lequel les expériences ont été faites.

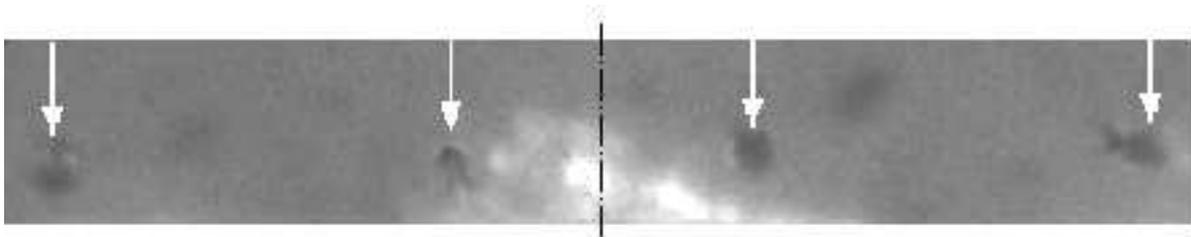


Fig. III.21: Photo prise dans le plan de l'eau ; les quatre flèches indiquent les sections des fibres de verre émergeant de l'eau. Ces fibres sont symétriques par rapport à l'axe tracé sur la photo.

β- Mesures effectuées :

La figure III.22 montre un cristal fléchi par les quatre points de flexion. Dix temps de rupture ont été mesurés pour des cristaux soumis à un taux d'allongement de la ligne externe de $7,8 \times 10^{-4}$. Le temps moyen de rupture obtenu est de 7 minutes 55 secondes avec une incertitude de 3 minutes sur cette mesure. Cette valeur est en accord avec les précédentes, compte tenu des incertitudes expérimentales. D'autre part, nous avons vérifié que le temps de rupture d'un cristal soumis à une faible contrainte ($\tau = 3 \times 10^{-4}$) donnait le même résultat que précédemment. Aucune pénétration des fibres de verre dans le cristal

n'a été observée pendant ces expériences.

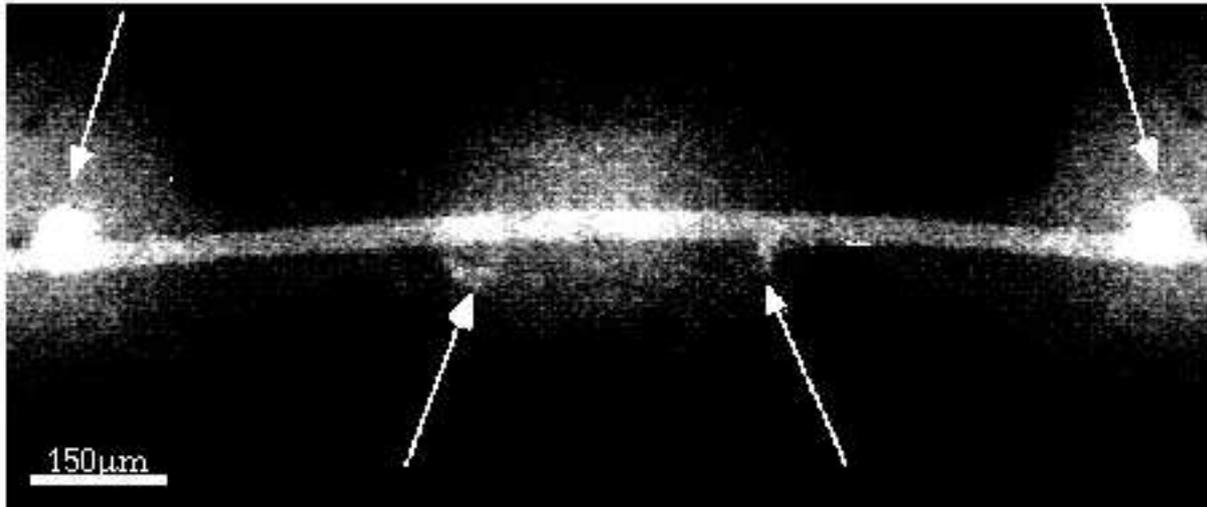


Fig. III.22: Bâtonnet soumis à une flexion 4 points. Les quatre flèches indiquent les points d'application des forces.

γ - Remarques sur la localisation de la rupture dans le cristal :

La nucléation de la fissure qui provoque la fracture du solide se fait au bord du cristal, sur son côté convexe; c'est cette ligne externe, dont on contrôle le taux d'allongement, qui est soumise à l'élongation maximale. Dans les expériences de flexion à quatre points, nous avons observé dans neuf cas sur dix que la fracture du solide était localisée en un point d'appui, comme le montre la photo de la figure III.23. La fissure se forme donc en un point du bord du solide opposé au point d'appui. De plus, on a observé que la rupture prenait place, presque toujours, près du même point d'appui, suggérant une dissymétrie dans le montage des fibres de verre. Il suffit en effet qu'une fibre de verre ne soit pas collée parfaitement dans le même plan que les autres pour induire la rupture dans un endroit privilégié.

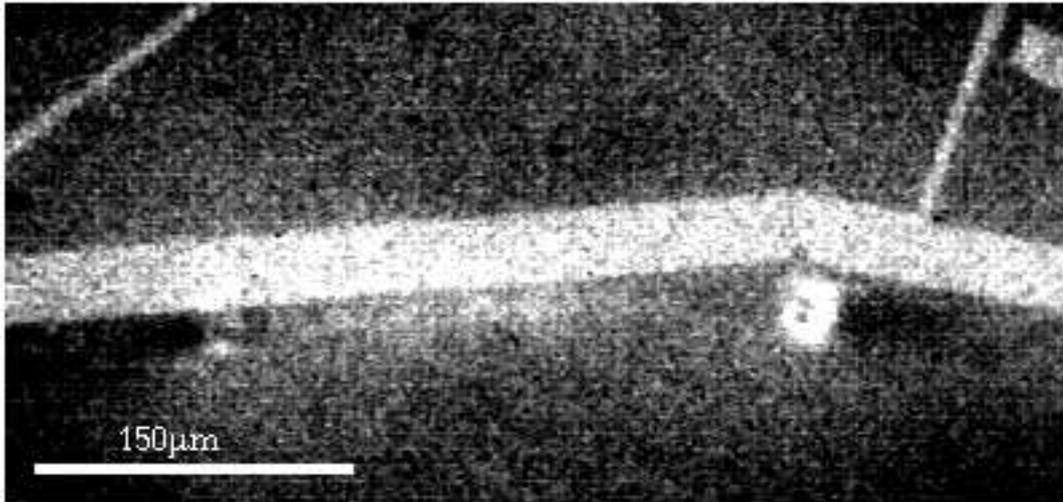


Fig. III.23: *Partie centrale du cristal de la figure III.22 après rupture; la fracture se situe à un point de flexion.*

On peut aussi noter que dans les nombreuses expériences de flexion à trois points, 90% des fractures ont eu lieu près d'un point d'appui, comme le montre la figure III.24 . C'est en effet au point du solide opposé au point de flexion que se situe la contrainte maximale.

La surpression locale qui existe près d'un point d'appui est certainement inférieure dans le cas où quatre points d'appui sont utilisés; cela est mis en évidence par l'absence de pénétration des fibres de verre dans le cristal pour ces expériences. Comme aucune différence n'a été observée sur les temps de rupture mesurés avec trois ou quatre points d'appui, nous en avons déduit que la surpression locale ne modifie pas de manière significative ce temps de rupture.

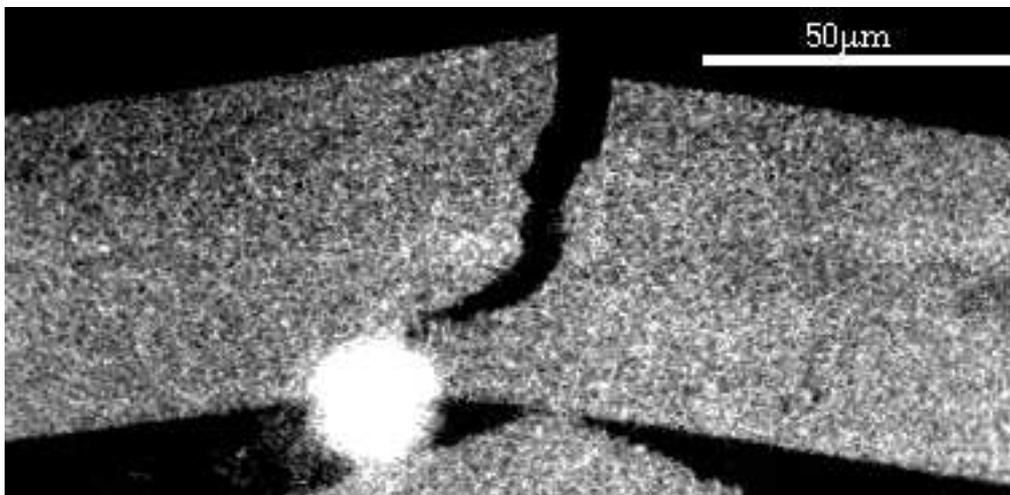


Fig. III.24: *Fracture à un point d'appui lors d'une expérience de flexion à trois points.*

III.4- Interprétations des résultats

III.4.a- Une interprétation possible : la nucléation de fissures

Une explication donnée par Yves Pomeau [4] permet de comprendre la durée particulièrement longue qui peut s'écouler avant la rupture du cristal, comparée aux échelles de temps moléculaires. Il propose en effet que la fracture résulte de la nucléation spontanée d'une fissure dans le solide sous tension; lorsque la taille de cette fissure devient supérieure à une taille critique, elle se propage.

Nucléation d'une fissure :

Du point de vue thermodynamique, Yves Pomeau fait l'analogie entre le rôle d'une fissure nucléée dans un solide sous tension et celui du noyau de nucléation de Becker-Döring [5] dans les transitions de phases du premier ordre. Nous allons nous intéresser quelques instants à la notion de nucléation d'une nouvelle phase dans une phase initiale (phase mère).

La transformation d'une phase, devenue hors d'équilibre, est le résultat de fluctuations de composition ou d'arrangement moléculaire, qui sont très localisées et qui sont engendrées par un processus de diffusion de molécules. La nouvelle phase formée constitue un noyau et est énergétiquement instable tant que son volume n'est pas suffisant. La raison de cette instabilité est que, dans le cas d'un volume de petite dimension, l'énergie de surface emmagasinée dans la limite le séparant de la phase mère est particulièrement importante en comparaison avec l'énergie nécessaire à sa formation, c'est-à-dire la différence d'énergie entre les deux phases.

Pour décrire l'évolution du noyau formé, on fait appel au concept de "noyau critique", dû à Gibbs [6]. C'est le noyau pour lequel l'énergie de surface est exactement compensée par le gain d'énergie de volume. Ce noyau est en équilibre instable : une augmentation de sa taille conduit à sa croissance, une diminution conduit par contre à son annihilation.

Volmer [7] fut le premier à étudier les conséquences des idées de Gibbs en ce qui concerne les aspects cinétiques de la formation de la nouvelle phase. La conclusion la plus importante est que la probabilité de formation d'un noyau dépend de la sursaturation du milieu environnant comme $\exp(-W/k_B T)$, où W est l'énergie nécessaire pour former le noyau critique, k_B est la constante de

Boltzmann et T la température absolue. Cette théorie a été appliquée entre autre au phénomène de condensation de la vapeur [8]. Becker et Döring ont étudié la formation d'une goutte de taille critique et plus particulièrement les étapes successives conduisant le passage d'une molécule à un noyau critique à travers la croissance d'un agrégat de molécules. La nucléation de Becker-Döring joue un rôle fondamental dans la nucléation homogène¹, c'est-à-dire lorsque la probabilité de nucléation d'une nouvelle phase, d'une taille donnée, est la même en tous points de la phase initiale. Ce processus est opposé à la nucléation hétérogène dans laquelle la nucléation est initiée par des centres ou des impuretés extérieures.

Dans le cas qui nous intéresse, nucléation d'une fissure dans un solide sous tension, aussi bien que dans le cas du noyau de nucléation de Becker-Döring, les dimensions du noyau marginal sont déterminées par l'équilibre entre les effets de volume et de surface de la nouvelle phase nucléée. Ainsi, si $W(p)$ est l'énergie du noyau marginal, fonction de la tension p (pression négative), la durée moyenne $t_{\text{nucléation}}$ nécessaire pour le nucléer par fluctuations thermiques est donnée par :

$$t_{\text{nucléation}} = \frac{\theta}{\eta} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (\text{III.4})$$

Le préfacteur est constitué de deux termes que nous allons expliciter. η est un facteur numérique extensif, de l'ordre du rapport du nombre de molécules présentes dans le système sur le nombre de molécules dans le noyau marginal ; θ est une échelle de temps microscopique que l'on peut assimiler à la période des oscillations longitudinales du réseau cristallin au bord de la zone de Brillouin. Il reste à donner la forme de l'énergie W de la fissure marginale.

La contrainte p n'étant pas uniforme dans le cas de notre cristal fléchi, la valeur de l'énergie W dépend de la position de la fissure dans le cristal. En supposant que les dimensions de la fissure marginale sont très inférieures à la distance typique de variation de p (dont l'ordre de grandeur est la taille même du cristal), et que l'exponentiel dans l'expression III.4 est le terme à variation la plus rapide, une estimation de W peut être établie pour la valeur maximale de la contrainte. Cette valeur maximale est localisée le long de la ligne d'extension maximale

¹ La nucléation homogène s'oppose à la nucléation hétérogène pour laquelle les inhomogénéités structurales de la phase mère (défauts cristallins), en modifiant localement les valeurs des paramètres (notamment la tension de surface), permettent à la nucléation de se développer plus facilement en certains points qu'en d'autres. La nucléation se produit très généralement sur des dislocations préexistantes ou à cheval sur des joints de grains.

(point A par exemple sur la figure III.25).

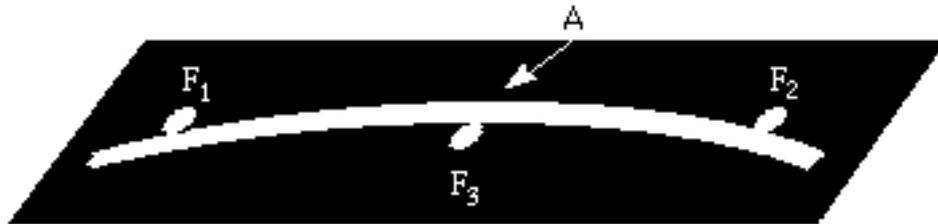


Fig. III.25: Cristal maintenu fléchi par les trois d'appuis F_1 , F_2 , F_3 . Pour cette géométrie, le point de tension maximum A est opposé au point d'application de la force en F_3 .

L'énergie de la fissure marginale se décompose en deux contributions, du même ordre de grandeur : l'énergie de surface et l'énergie élastique. L'énergie de surface correspond à $2l\gamma$, où γ est la tension de ligne, caractéristique du solide, sur les deux lèvres de la fissure, et $2l$ le périmètre de la fissure, très allongée. On peut estimer l'énergie élastique à la tension p multipliée par l'aire de la fissure : plh , où h est une dimension transversale de la fissure (en son milieu par exemple).

D'après le critère de Griffith (voir I.3.b.iii), la longueur critique l_c de la fissure est donnée par l'expression III.5 (à des coefficients numériques près) :

$$l_c \propto \frac{\gamma E}{p^2}, \quad (\text{III.5})$$

où E est le module d'Young du solide. Compte tenu de l'expression III.5, l'énergie de la fissure marginale est finalement :

$$W \propto \frac{\gamma^2 E}{p^2}. \quad (\text{III.6})$$

Comme l'ont montré Griffith et plus tard Barenblatt [9,10], lorsque la longueur d'une telle fissure est soumise à une variation, le changement d'énergie lié à la relaxation de l'énergie élastique compense exactement au premier ordre la variation d'énergie de tension de ligne de la fissure.

Yves Pomeau montre ainsi que la durée de vie du cristal courbé est une fonction particulièrement sensible de la contrainte qui lui est appliquée par la flexion. Le temps de nucléation de la fissure, dans un solide de dimension deux, étant donné par l'expression :

$$t_{\text{nucléation}} \propto \exp\left(\frac{c^2}{\tau^2}\right) \quad (\text{III.7})$$

où τ est le taux de déformation appliquée au cristal et c une constante liée à une

pression moléculaire.

Liens avec les résultats expérimentaux :

Cette théorie est en partie en accord avec les résultats expérimentaux obtenus. En effet, si l'on trace les temps moyens de rupture mesurés \bar{t}_B en fonction de $1/\tau^2$ en échelle semi-logarithmique, on obtient bien une relation linéaire comme le montre la figure. III.26 .¹

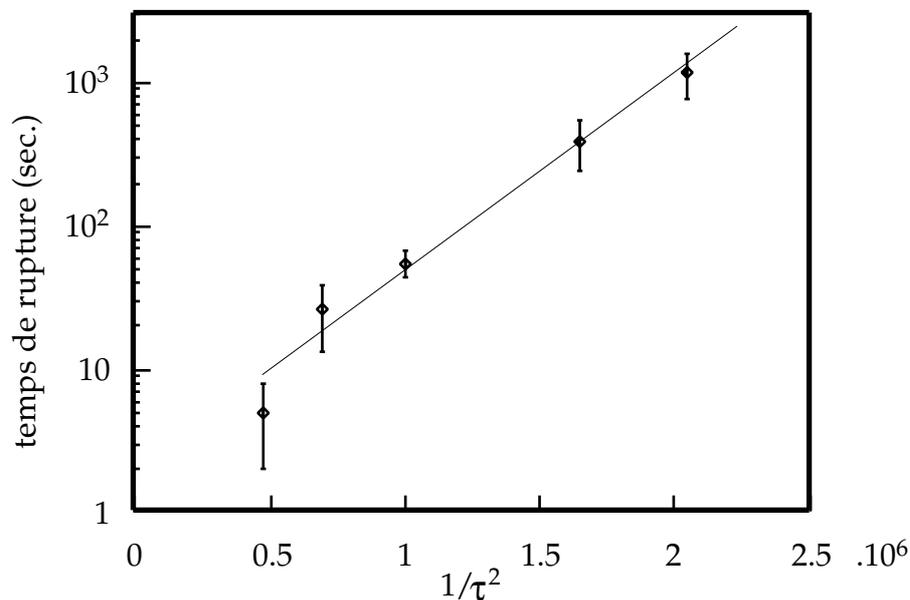


Fig. III.26: Temps moyen de rupture fonction de $1/\tau^2$, en échelle semi-logarithmique, pour les 5 mesures les moins affectées par l'artefact du à l'évaporation de l'eau.(résultats identiques au graphe de la figure III.16).

Cette théorie n'explique cependant pas entièrement les résultats car, dans ce modèle, la nucléation d'une fissure est un processus thermique, donc aléatoire et qui suit une loi de Poisson (fig. III.27). Ceci implique une dispersion des mesures des temps de rupture selon cette loi qui n'est pas observée dans nos expériences. Le temps de rupture d'un cristal apparaît comme une fonction très bien définie de la déformation appliquée. Il semble que le processus qui conduit à une telle rupture soit dû à un grand nombre, N , de processus élémentaires (nucléation de fissures) ayant lieu aléatoirement selon une probabilité régie par la loi de Poisson. Dans un premier modèle, on peut considérer une succession de processus élémentaires ; si l'on suppose que le processus i a lieu seulement après que le

¹ Nous n'avons pris en compte que les temps de rupture inférieurs à 30 minutes, de façon à considérer les mesures les moins affectées par l'artefact expérimental indiqué au paragraphe III.3.b.iii .

processus $i-1$ ait eu lieu, le temps moyen de rupture est Nt_0 et la largeur de distribution de ce temps est $\sqrt{N}t_0$ (voir figure III.27) et diminue comme $1/\sqrt{N}$.¹ Un modèle quelque peu différent considère que les N processus élémentaires sont indépendants les uns des autres mais que N processus sont nécessaires pour initier la fracture. La valeur moyenne du temps de rupture est alors t_0 et la largeur de distribution varie encore comme $1/\sqrt{N}$.

Ainsi, le processus élémentaire étant la nucléation d'une micro-fissure au sein du cristal sous tension, la rupture résulte soit de la percolation d'un grand nombre N de micro-fissures pour former une fissure initiatrice de la fracture, soit de la nucléation d'une micro-fissure qui, pour une raison inconnue ne se propage pas mais conduit à la nucléation d'une autre micro-fissure et ainsi de suite, la rupture n'intervenant qu'après N nucléations. La très faible dispersion intrinsèque obtenue sur les résultats expérimentaux nous conduit à estimer le nombre N à quelques centaines au moins. Ce nombre de micro-fissures nucléés peut dépendre évidemment de la contrainte appliquée au matériau.

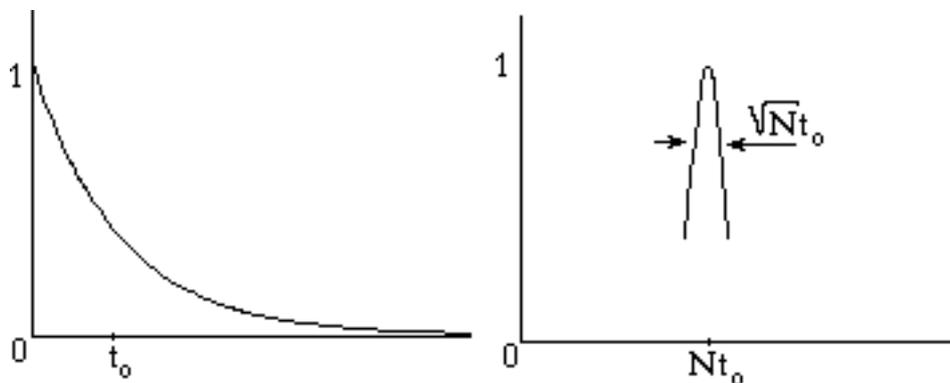


Fig. III.27: Loi de répartition correspondant, à gauche, à un processus élémentaire régi par une loi de Poisson ($\exp(-t/t_0)$) et à droite, à un grand nombre N de processus régi chacun par la loi de Poisson.

Remarques :

Le préfacteur de l'exponentielle se situant dans l'expression III.4 est évalué à 1 seconde d'après les résultats expérimentaux de la figure III.25 . Cette valeur ne

¹ Le "théorème central limite" appliqué à un grand nombre N de processus aléatoires X_i ($1 \leq i \leq N$), apparaissant chacun avec la même loi de répartition, mentionne que la somme Y des processus X_i tend vers la loi Normale de paramètres : moyenne $\bar{Y} = N\bar{X}$; écart type $\sigma_Y = \sqrt{N}\sigma_X$.

s'accorde pas avec l'échelle de temps microscopique θ/η . En effet, la connaissance de la vitesse du son v_s dans notre cristal¹ permet d'évaluer θ de l'ordre de 10^{-12} seconde. Comme nous l'avons dit précédemment, η est le rapport entre le nombre de molécules présentes dans le système² sur le nombre de molécules dans le noyau marginal. L'estimation du préfacteur, obtenue à partir de nos observations, ne permet donc pas de déduire la taille des micro-fissures nucléées dans le cristal.

D'autre part, l'expression III.7 fait apparaître une constante c , reliée à une pression moléculaire. Cette constante, homogène à un taux d'allongement, est déterminée par l'évaluation de la pente de la droite représentée sur la figure III.26 : $c=1,8.10^{-3}$. Dans un modèle très simplifié, on peut assimiler c au taux d'allongement d'une liaison moléculaire. Dans ce cas, la pression moléculaire p et le taux d'allongement c sont reliés par l'expression I.16 où intervient le module d'Young E dans la direction de la liaison :

$$c = \frac{p}{E}. \quad (\text{III.8})$$

L'ordre de grandeur obtenue pour la pression moléculaire à l'intérieur du cristal est de 10 mN/m. Cette estimation est à comparer aux contraintes de cohésion du réseau cristallin (ou contrainte de clivage).

Une valeur typique de cette contrainte de cohésion est $E/10$ [12], supérieure d'un

¹ Pour estimer la vitesse du son v_s dans le cristal, il est nécessaire de tenir compte de l'amortissement des vibrations dû à l'existence de la sous-phase ; ce qui revient à considérer le cristal comme non isolé. Nous choisirons donc v_s de l'ordre de la vitesse du son dans l'eau $\sim 1500\text{m.s}^{-1}$. (Cette valeur n'est pas très éloignée de la vitesse du son calculée à partir du module de cisaillement μ dans le solide :

$$v_s = \left(\frac{\mu}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{2}},$$

où ρ_s est la masse surfacique du solide ($\rho_s=3,5.10^{-7}\text{kg/m}^2$ pour le cristal d'acide NBD-stéarique). Une estimation peut être faite en assimilant le module de cisaillement au module d'Young longitudinal qui est connu [11]. On obtient ainsi les inégalités suivantes : $2600\text{m.s}^{-1} < v_s < 3760\text{m.s}^{-1}$.)

² L'aire du système que nous devons prendre en compte est le lieu où se forment les micro-fissures dans le cristal fléchi, c'est-à-dire une zone située au bord longitudinal convexe. La largeur effective du bord en question est de l'ordre du micron. Le processus proposé pour expliquer la rupture observée, suppose l'absence de défauts dans le cristal pouvant conduire à la rupture. D'après les résultats sur la fusion du cristal 2D, décrits au chapitre IV, il semble que l'absence de défauts ait lieu dans les bords du solide, sur une largeur de l'ordre de 2 microns. D'autre part, étant donné que la rupture intervient pratiquement toujours au milieu du cristal (une zone opposée au point d'application de la fibre de verre), nous choisirons la longueur du bord de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$ d'après les observations.

ordre de grandeur à la valeur estimée ci-dessus. ¹

Autres interprétations des résultats expérimentaux :

Outre la nucléation d'une micro-fissure, deux autres processus élémentaires sont susceptibles de prendre place dans le mécanisme conduisant à la rupture observée.

Le premier est lié à la migration de défauts dans le champ de contrainte cristallin. Les défauts ponctuels (sites du réseau cristallin non occupés par une molécule, ou occupés par une impureté plus petite que les molécules du cristal), en se rassemblant au point de contrainte maximum dans le cristal, finiraient par former une fissure précurseur à la fracture principale. Ce processus supposerait que la densité de défauts soit indépendante de la préparation des cristaux, impliquant qu'ils soient à l'équilibre dans le solide ou qu'ils apparaissent aux bords du solide sous contrainte. D'autre part, ce modèle entraîne l'existence d'une déformation plastique, non observée dans la limite de résolution de nos expériences. De plus, le temps de rupture devrait suivre une loi différente.

La croissance et les propriétés optiques anisotropes des domaines solides suggèrent un processus lié à l'anisotropie des propriétés mécaniques. Comme on va le voir dans le chapitre IV, l'effet d'un éclairage à forte puissance sur le cristal provoque sa fusion en quelques dizaines de secondes. La photo présentée sur la figure III.28 montre un cristal partiellement détruit par une forte illumination. Cet aspect du solide en partie fondu suggère une structure constituée de longues fibres longitudinales, les forces moléculaires étant très différentes dans la direction de la longueur du solide et dans la direction transverse. En considérant donc une structure fibreuse, le processus élémentaire responsable de la fracture du cristal serait la rupture d'une fibre sous contrainte. La succession de ce processus élémentaire produirait une fissure au bord du cristal. Selon le critère de Griffith, la fissure se propagerait rapidement après avoir atteint une taille critique. Ce processus est assez similaire à la nucléation de N fissures élémentaires et le temps de rupture suivrait une loi analogue à celle proposée par Yves Pomeau.

¹ La contrainte de cohésion est donnée par l'expression :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\gamma E}{a_0}}$$

où γ est la tension superficielle du matériau et a_0 le pas du réseau cristallin. On a généralement les inégalités suivantes (à 3 dimensions) :

$$\frac{E}{4} \leq \sigma_c \leq \frac{E}{13}.$$

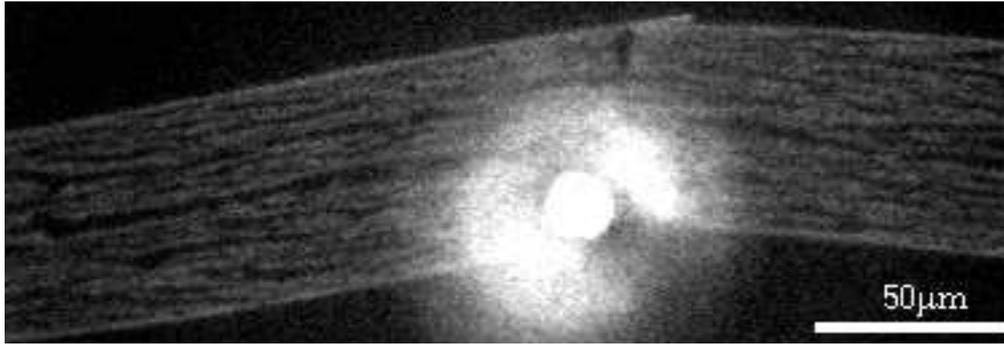


Fig. III.28: Image d'un cristal rompu, puis soumis à l'effet d'un éclairage (lumière bleue) à forte puissance. Les zones sombres à l'intérieur du bâtonnet correspondent au liquide nucléé.

Remarque :

Le processus proposé pour expliquer la rupture observée suppose l'absence de défauts dans le cristal. Nous verrons par la suite que ceci est cohérent avec les caractéristiques de la fusion décrites dans la partie IV .

III.4.b- Comparaison avec la rupture à trois dimensions

On peut se demander si le même phénomène, à savoir la rupture d'un cristal sous déformation statique par nucléation homogène d'une fissure, ne serait pas observable dans les cristaux habituels à trois dimensions. À trois dimensions, le temps de nucléation d'une fissure est cette fois-ci proportionnelle à [4] :

$$t_{\text{nucléation}} \propto \exp\left(\frac{c^4}{\tau^4}\right) \quad (\text{III.5})$$

L'exposant 4 sur la variable τ est responsable d'une variation très rapide du temps de rupture t_B avec la déformation (le comportement de $t_{\text{nucléation}}$ est le suivant: $t_{\text{nucléation}} \sim 0$ pour $\tau < c$ et $t_{\text{nucléation}} \rightarrow \infty$ pour $\tau > c$). Par conséquent l'intervalle des déformations qui conduit à un temps de nucléation observable (ni trop court, ni trop long) est beaucoup trop étroit pour pouvoir être mis en évidence. Ceci est clairement vérifié si l'on compare le rapport entre les temps de rupture extrêmes obtenus dans nos expériences et celui que l'on obtiendrait à partir de l'expression III.5, dans le même intervalle des déformations étudiées :

$$\text{à 2D : } \frac{t_{B \text{ max}}}{t_{B \text{ min}}} \leq 10^3 ,$$

$$\text{à 3D} : \frac{t_{B \max}}{t_{B \min}} \approx 10^{23}.$$

Donc, à trois dimensions, soit le cristal casse tout de suite, soit il ne casse pas.

D'autre part, à trois dimensions il est important de noter que la rupture démarre généralement sur des défauts du cristal, donc par un processus de nucléation hétérogène, contrairement à ce qui semble se passer dans notre cristal.

Un temps de rupture différée est observé dans les solides polycristallins et dans les verres sous l'influence du milieu environnant mais est dû à un mécanisme différent. Ce mécanisme entraîne la formation de micro-fissures dans le solide et favorise leur croissance. Un tel phénomène a été expliqué par une attaque chimique des liaisons Si-O par les molécules d'eau, dans les verres [13], et par l'existence de contraintes induites par la corrosion, dans d'autres matériaux [14].

Dans l'étude du cristal d'acide NBD-stéarique, nous avons vérifié que la rupture n'était pas due à la dégradation du solide par l'effet de l'éclairage utilisé pour l'observation : les mesures sur les temps de rupture ne sont pas affectées lorsqu'on change la durée et l'intensité de l'éclairage¹. De même, aucun changement dans les résultats sur la rupture n'apparaît lorsque l'on réduit le taux d'oxygène dans l'air environnant la monocouche (en isolant le système et en travaillant sous un flux d'azote par exemple) et aussi lorsque l'on diminue la quantité d'oxygène dans la sous-phase liquide par dégazage préalable.

III.4.c- Recherche d'une approche pour interpréter la rupture instantanée

Les résultats que nous avons obtenus montrent que deux modes de ruptures coexistent pour les fortes déformations appliquées aux cristaux : d'une part la rupture différée qui peut être interprétée comme résultant de la nucléation d'un grand nombre de micro-fissures et d'autre part la rupture instantanée. Nous allons donner un début d'explication possible de ce second phénomène.

Si l'on s'intéresse aux temps de rupture mesurés en fonction de la largeur des cristaux étudiés (voir figure III.14 et annexe A1), on s'aperçoit que la dispersion des mesures est insuffisante pour pouvoir conclure qu'une largeur serait affectée

¹ L'intensité et la durée de l'éclairage ne doivent cependant pas dépassées un certain seuil, auquel cas, le cristal est détruit comme on le montrera dans le chapitre IV.

plutôt qu'une autre par la rupture instantanée.

Par ailleurs, la théorie de B. I. Kunin suggère la coexistence de deux modes de rupture : différée et instantanée. En effet, B.I. Kunin expose une théorie basée sur un modèle stochastique pour décrire la croissance discontinue d'une fissure dans un matériau fragile [15]. Dans ce modèle, l'hétérogénéité du solide, liée à la présence de défauts dans le réseau, est responsable du changement de trajectoire de la fissure. Cette théorie prédit deux distributions pour les temps de rupture de solides fragiles soumis à une contrainte de flexion statique. Dans le cas où la trajectoire de propagation de la fissure n'est pas déviée par la présence de défauts, le temps de rupture du matériau est très rapide. Par contre, si les défauts modifient la direction de propagation de la fissure, la durée qui s'écoule avant la rupture est considérablement plus longue (figure III.29).

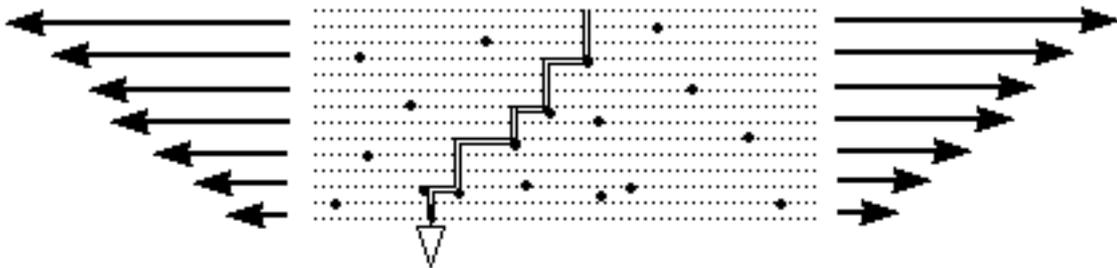


Fig. III.29: Propagation d'une fissure dans un réseau comportant des défauts(*). La fissure ne se propage pas en ligne droite; sa trajectoire est discontinue, on dit alors qu'il y a "branchement" de la fissure.

L'application d'un tel mécanisme à notre système reste cependant discutable. Les modes de rupture et le temps différé semblent indépendants de la fabrication des cristaux donc du nombre de défauts dans le réseau cristallin. De plus, les fractures observées ne montrent pas un chemin particulièrement sinueux. Dans notre cas, il se pourrait que certains cristaux présentent des défauts qui pourraient initier la fracture pour des extensions supérieures à une valeur seuil.

III.5- Conclusion

Les expériences présentées dans ce chapitre nous ont permis de décrire la fracture d'un solide bidimensionnel présentant les propriétés d'un matériau fragile. Les résultats de cette étude ont révélé un mode de rupture très surprenant. En effet, le temps au bout duquel le cristal se rompt est entièrement déterminé par le taux d'extension appliqué par la flexion à la ligne externe du cristal, c'est-à-dire la déformation maximale. Aucune dispersion intrinsèque sur ce temps n'a pu être déterminée, la dispersion mesurée étant dominée par les incertitudes expérimentales sur la flexion appliquée. Nous avons montré que le temps de rupture est proportionnel au temps moyen de nucléation d'une fissure dans un cristal de dimension deux. Nous pensons ainsi avoir mis en évidence un phénomène à la base de la rupture, la nucléation de fissures, qui ne peut pas être mis en évidence sur un cristal classique à trois dimensions. De plus, pour les fortes contraintes appliquées aux cristaux, un second mode de rupture coexiste avec la rupture différée : une certaine proportion de cristaux présente en effet une rupture instantanée tandis que les autres se cassent après un temps déterminé par la contrainte. Nous avons aussi montré que les matériaux que nous avons étudiés gardent la mémoire des contraintes appliquées. Ceci peut-être interprété comme une fatigue du matériau.

IV.

Fusion d'un cristal bidimensionnel

Les solides classiques à trois dimensions en équilibre avec leur phase liquide fondent toujours en surface. L'étude présentée dans ce chapitre concerne la fusion du cristal bidimensionnel présenté dans le chapitre II. La fusion de ce cristal, induite par différents processus, met en évidence un phénomène en contradiction avec ce qui est observé à trois dimensions : le volume fond bien avant la surface. Nous allons proposer une explication de ce phénomène en faisant apparaître le rôle des défauts, probablement des dislocations, dans l'initiation de la fusion ainsi que leur grande mobilité dans le solide.

IV.1- Observation de la fusion d'un cristal 2D

La fusion d'un solide, quel qu'il soit, peut généralement résulter de l'un des deux processus suivants : abaissement de la pression interne ou réchauffement du solide. Les cristaux formés dans la monocouche d'acide NBD-stéarique, présentés dans le chapitre II, constituent un modèle expérimental très bien adapté à l'étude de la fusion en dimension deux. La fusion de ces cristaux, en équilibre avec leur phase liquide, a été provoquée par trois processus distincts : deux processus thermodynamiques (décompression et élévation de la température de la monocouche) et un processus photochimique lié à l'action de la lumière fortement absorbée par la molécule constituant le cristal. Ces trois processus conduisent rigoureusement aux mêmes observations en ce qui concerne la fusion des cristaux, observations surprenantes car souvent contraires à ce qui est observé pour les solides classiques à trois dimensions.

IV.1.a- Trois processus distincts conduisant à la fusion

Ce premier paragraphe est destiné à décrire la fusion du cristal bidimensionnel, induite par trois processus différents : par décompression et par élévation de la température de la monocouche puis par un processus photochimique lié à l'effet de la lumière sur la composition solide.

IV.1.a.i- Fusion du solide par décompression de la monocouche

Nous allons commencer par décrire la fusion des cristaux d'acide NBD-stéarique par un processus de décompression de la monocouche, à température fixée. La procédure expérimentale consiste à pratiquer une translation de la barrière mobile dans la cuve présentée au chapitre II (figure II.15). Ce processus de fusion est décrit par une transition du premier ordre, mise en évidence sur le diagramme de phases de la figure II.9 . Cette transition de phases est caractérisée par l'existence d'une hystérésis entre la courbe de compression et celle de

décompression ; un retard à la nucléation est de plus observé et se traduit par une bosse sur l'isotherme $\Pi(A)$ à la compression. Nous allons maintenant décrire les observations faites lors de la fusion des cristaux par ce processus.

Lors de la décompression de la monocouche, on observe que la fusion débute aux extrémités des solides, comme le montre la figure IV.1.a . Cette photo, prise en cours de décompression, met en évidence la propagation de la fusion à partir des extrémités étroites du solide et la résistance des bords longitudinaux à la fusion. Lorsque la décompression est arrêtée, l'aire du solide ne varie pratiquement pas. Poursuivant le processus, nous observons l'étape présentée sur la figure IV.1.b : l'intérieur du solide est quasiment fondu alors que les bords du cristal résistent à la fusion. Ces bords ont une largeur d'environ $2\mu\text{m}$. De plus, il est important de souligner qu'ils gardent pratiquement la longueur du cristal initial au cours de ce processus. L'anisotropie du cristal est ici clairement mis en évidence.

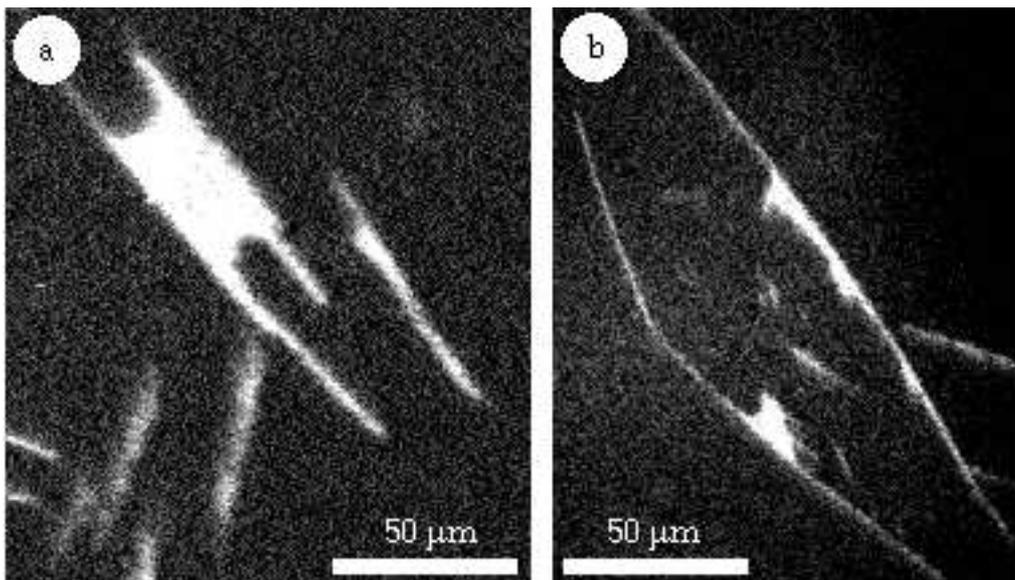


Fig. IV.1: Fusion des cristaux par décompression de la monocouche: -a- la fusion a débuté aux extrémités du cristal; -b- les bords du cristal résistent à la fusion. Les deux photos correspondent à deux cristaux différents. La vitesse de décompression, c'est-à-dire de translation de la barrière mobile est de $0,4\text{mm/min}$.

Un taux de décompression relativement plus important est nécessaire afin de fondre totalement le solide et donc à faire fondre ses bords. Le taux de décompression conduisant à la fusion totale d'un cristal est environ dix fois supérieur au taux de décompression nécessaire à fondre partiellement le cristal, excepté ses bords.

IV.1.a.ii- Fusion par élévation de la température de la monocouche

Le deuxième processus de fusion que nous allons décrire est le réchauffement de la monocouche. Dans le système expérimental que nous étudions, il est facile de contrôler la température de la monocouche par l'intermédiaire de la sous-phase. En augmentant la température de la monocouche de 4°C au-dessus de la température d'équilibre, une durée de 15 minutes est nécessaire avant d'observer la fusion débiter aux extrémités des solides. Pour une augmentation de la température de 1°C, il faut attendre environ 90 minutes avant que la même observation soit effectuée. Dans les deux cas, on constate que le processus débute aux extrémités des solides (figure IV.2).

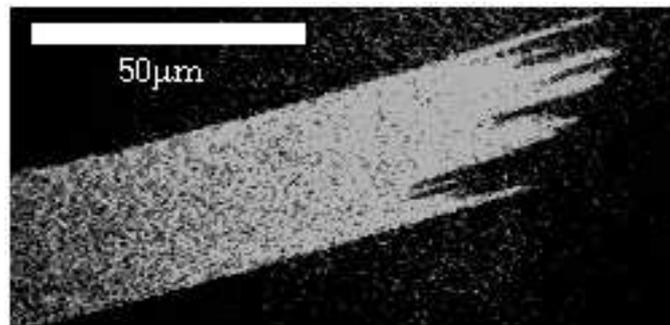


Fig. IV.2: Extrémité d'un cristal soumis à un réchauffement de 4°C. La fusion se propage à l'intérieur du cristal, laissant des parties solides effilées à l'extrémité. La propagation de la fusion dans la direction longitudinale du cristal souligne son anisotropie. De plus, les bords solides résistent plus au processus.

Ainsi, la fusion débute en plusieurs points situés aux extrémités du cristal. Elle se développe selon des lignes parallèles au grand axe du bâtonnet, laissant des bandes solides relativement parallèles entre elles, qui fondent ensuite, excepté les deux bords longitudinaux du cristal (figure 3). Au bout d'un certain temps (inférieur à une heure pour un réchauffement de 4°C), les deux bandes solides restantes ont une largeur ne dépassant pas les 2 microns¹. La fusion par réchauffement conduit donc aux mêmes observations que le processus de fusion par décompression.

¹ Bien que les élévations de température appliquées dans ces expériences soient faibles, les observations prolongées sur un même cristal sont cependant entachées par les problèmes de convection de la sous-phase, entraînant des mouvements des solides dans le plan de la surface de l'eau. Ces mouvements conduisent parfois à la rupture des fines bandes cristallines.

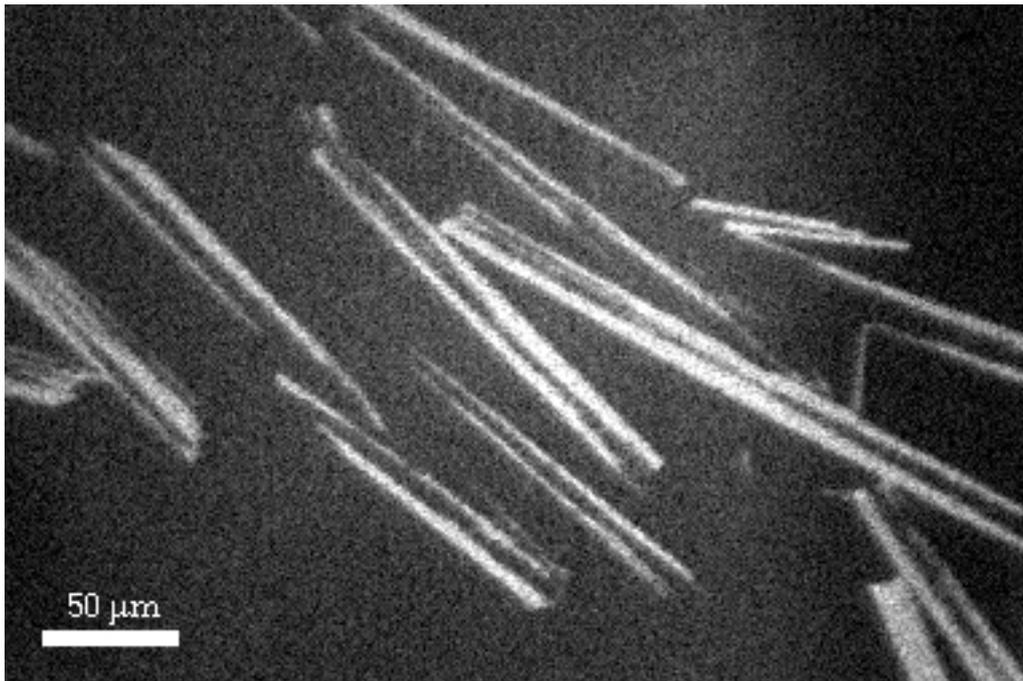


Fig. IV.3: Fusion par élévation de la température de la monocouche: le cliché a été pris 120 minutes après avoir élevé la température de la monocouche de 1°C. Les bords des cristaux varient ici de 2 à environ de 10 μm ; 30 minutes plus tard, les bords des différents cristaux se stabilisent à une largeur d'environ 2 μm .

Une partie d'un cristal en cours de fusion est présentée sur la figure IV.4 : on distingue nettement les deux bords, alors que la partie interne du cristal est fondu, excepté un cristallite. L'interface (ligne) qui sépare le bord solide de la phase liquide (phase fondue du côté interne au cristal) est rugueuse, alors que du côté externe au solide, l'interface est lisse dans la limite de résolution du microscope (1 μm). Le cristallite provenant du volume solide fond complètement en quelques minutes.

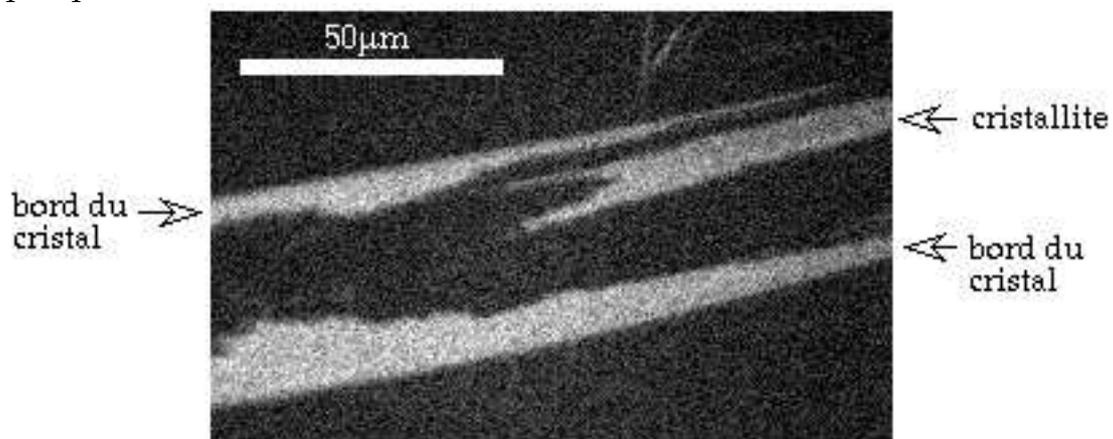


Fig. IV.4: Partie d'un cristal partiellement fondu par réchauffement de la sous-phase (ici 4°C). L'observation d'un bord solide montre que celui-ci est limitée par une interligne rugueuse du côté interne au solide et une interligne lisse du côté externe au solide (dans les limites de résolution du microscope).

En ce qui concerne les les bords du cristal, la fusion se propage à partir de l'interface rugueuse jusqu'à laisser une longue bande solide d'environ 2 microns en largeur, limitée par une interface lisse à l'échelle d'observation.

Nous observons aussi ce phénomène sur la figure IV.1-b qui se rapporte à la fusion par décompression de la monocouche.

Au cours de des expériences de fusion par élévation de température, l'aire de la monocouche est maintenue constante. Cette préférence du solide à fondre en des points situés dans les bords transverses du cristal plutôt que dans les bords longitudinaux révèle l'anisotropie du cristal.

La fusion complète des cristaux, c'est-à-dire la disparition totale des bords solides, se produit lors d'un réchauffement de plus de 10°C de la monocouche en un temps de l'ordre de 20 à 30 minutes.

IV.1.a.iii- Effets de l'éclairage sur la structure solide

Les deux processus thermodynamiques précédents conduisent à des caractéristiques similaires pour la fusion du cristal. Observons maintenant l'effet d'un éclairage prolongé sur la structure solide.

En éclairant continûment un cristal, à l'aide d'un rayonnement lumineux qui correspond au maximum d'absorption du groupement fluorescent NBD (lumière bleue), on observe dans un premier temps, une diminution de l'intensité de fluorescence du cristal, due au photoblanchiment d'une certaine proportion des molécules du cristal. Dans un deuxième temps, si l'éclairage est de forte puissance (maximum de l'éclairage du microscope) on observe la fusion des domaines solides.

Lorsqu'on illumine un cristal dans sa totalité, la fusion débute une fois encore à ses extrémités et se propage dans le solide après nucléation du liquide (figure IV.5).

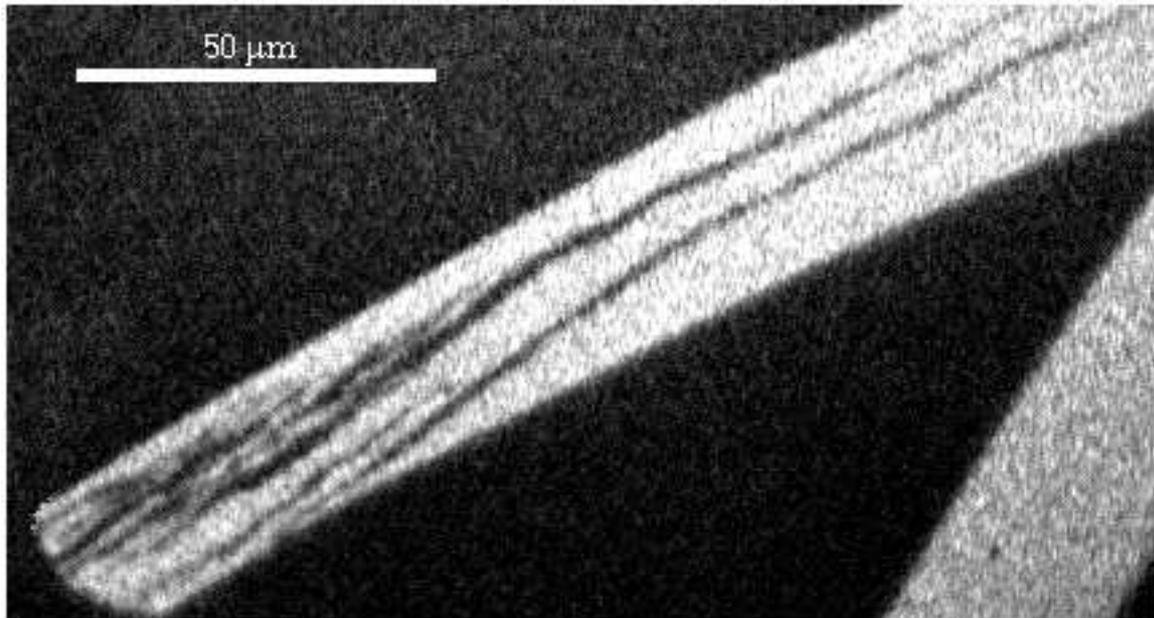


Fig. IV.5: Fusion de l'extrémité d'un cristal par illumination à forte puissance (maximum de l'éclairage du microscope utilisé). On observe très nettement sur cette photo la propagation de la fusion suivant des lignes parallèles en moyenne au grand axe du solide.

La fusion se propage dans la direction du grand axe du cristal, ce qui explique que l'intérieur du cristal se transforme en bandes d'apparence solide en alternance avec des zones liquides (figure IV.6). Ces bandes s'écartent les unes des autres au cours de la fusion car la densité du liquide est environ le tiers de celle du solide ; les bandes solides restent cependant encadrées par les bords initiaux du solide qui résistent à la fusion comme nous l'avons observé dans les deux processus précédents. Une durée d'environ 40 secondes d'illumination est nécessaire pour observer le résultat de la figure IV.6, avec l'intensité lumineuse utilisée (maximum d'éclairage du microscope).

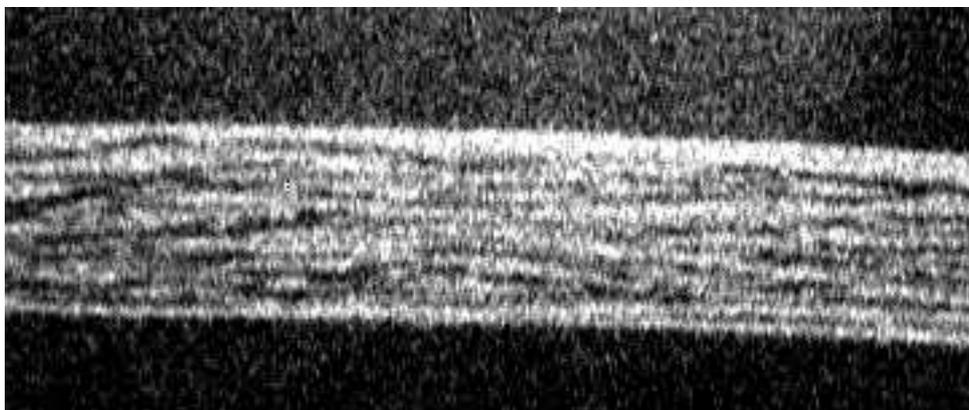


Fig. IV.6: Fusion d'un cristal par illumination. Au bout de 40 secondes d'éclairage, on observe des bandes solides parallèles au grand axe du bâtonnet, en alternance avec du liquide (zones sombres à l'intérieur du cristal). La durée d'éclairage qui sépare la fusion à une extrémité (figure IV.5) et la fusion présentée sur cette photo est de l'ordre de 5 secondes. La largeur du cristal est 30 μm .

La séquence de photos de la figure IV.7 montre l'évolution d'un cristal au cours de l'éclairage. Une partie seulement du cristal est illuminée et ses extrémités restent solides. Le pourtour du solide reste donc connexe et la formation de la phase fondue, de densité trois fois plus faible que celle du solide, explique le gonflement de la partie éclairée du solide au fur et à mesure de la fusion.

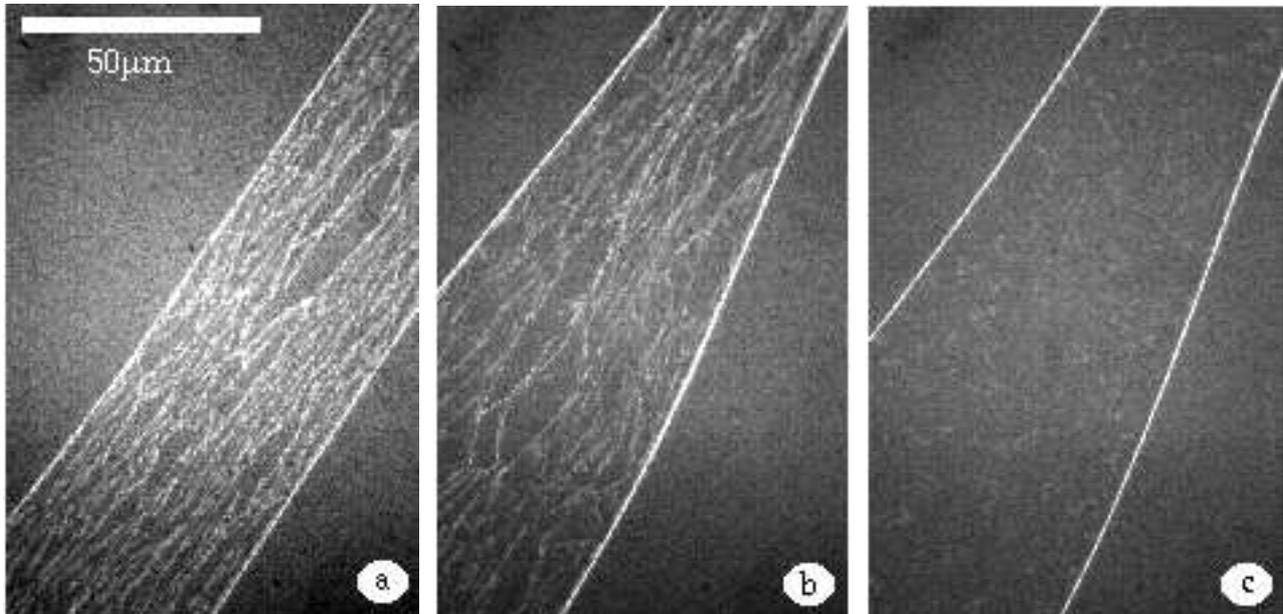


Fig. IV.7: Fusion d'un cristal par éclairage en lumière bleue. 5 minutes d'éclairage continu séparent les deux photographies -a- et -c-. Sur la photo -c- l'intérieur du cristal complètement fondu, il ne reste que deux bandes solides le long de chaque bord longitudinal. Ces bandes ont une largeur d'environ $2\mu\text{m}$.

Sur la figure IV.7-c, nous n'observons plus que deux longues bandes fluorescentes qui correspondent aux bords du cristal. Ces bords, de largeur de $2\mu\text{m}$ résistent à l'éclairage. Poursuivant l'éclairage sur le même cristal, les bords solides finissent par se rompre après une durée d'illumination d'environ 10 minutes.

La figure IV.8 présente un cristal partiellement fondu. Des cristallites analogues à ceux présentés sur la figure IV.4 disparaissent en quelques secondes sous l'effet de l'éclairage en lumière bleue.

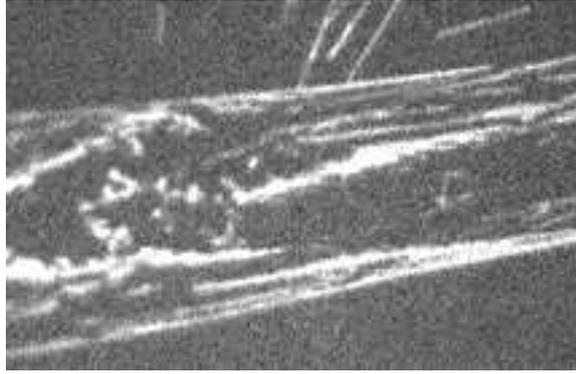


Fig. IV.8: *Partie d'un cristal au cours de sa fusion sous l'effet de la lumière bleue. On observe sur cette photo quelques cristallites en coexistence avec la phase fondue.*

Ces observations sont similaires à celles décrites pour les processus de fusions thermodynamiques (par décompression et par réchauffement de la monocouche).

IV.1.b- Position du problème et buts de l'étude

Les observations effectuées sur nos cristaux bidimensionnels, en contact avec leur phase liquide, révèlent la même caractéristique, quel que soit le processus conduisant à la fusion. L'intérieur d'un cristal fond bien avant les bords parallèles au grand axe. Ce phénomène n'a jamais été observé dans les solides classiques à trois dimensions à notre connaissance. Cette même propriété observée lors des trois processus de fusion étudiés, suggère un mécanisme commun dans l'initiation de la fusion du cristal. Les bords présentent ainsi des propriétés différentes de celles de la structure interne au solide. L'échelle de largeur des bords solides qui résistent à la fusion est de plus reproductible d'une expérience à l'autre pour chaque processus de fusion étudiée. D'autre part, la dynamique de la fusion est très lente. Remarquons que la propagation de la fusion suivant la direction longitudinale est une preuve de la forte anisotropie du solide.

Les solides à trois dimensions commencent généralement à fondre en surface, à une température sensiblement plus faible que celle de leur point de fusion en volume. Ce phénomène, appelé préfusion de surface, fut déjà suggéré en 1860 par Faraday pour expliquer les propriétés de la glace [1]. Dès lors, la préfusion de surface a été confirmée et étudiée en détail, utilisant différentes techniques expérimentales. La détection de la préfusion a fait l'objet d'études sur

des cristaux organiques (biphényl) par ellipsométrie [2], sur des cristaux métalliques (Cu, Pb) par diffusion de ions [3], ou par observation des formes d'équilibre de cristallites [4], entre autre. Une conséquence importante de la préfusion de surface est son rôle inhibiteur de toute surchauffe des cristaux. Ce dernier phénomène a lieu lorsque le cristal reste dans son état solide, métastable, au-dessus de son point de fusion.

Le facteur primordial gouvernant la préfusion de surface est la différence d'énergie interfaciale $\Delta\gamma$ entre l'énergie de la surface solide ordonnée et celle de la surface mouillée par le film liquide provenant du solide fondu. Dans le cas où $\Delta\gamma > 0$ la barrière d'énergie est réduite par la formation d'une couche "quasi-liquide" en surface qui mouille le solide ; par contre si $\Delta\gamma < 0$, la surface reste ordonnée. La surchauffe d'une surface pour laquelle $\Delta\gamma > 0$ est impossible car la couche désordonnée qui se forme en surface, à une température inférieure au point de fusion T_m du solide, constitue un vaste domaine de nucléation à partir duquel se propage la fusion dans le volume du solide [5]. Ainsi, la surchauffe d'un solide est possible à condition qu'il ne soit pas mouillé par sa phase liquide, c'est-à-dire que l'interface considérée soit une interface solide-gaz.

La première mise en évidence expérimentale d'une couche quasi-liquide en surface, à l'approche de la température de fusion, a été effectuée par l'étude de la surface {110} du plomb [3,6]. C'est seulement un peu plus tard que certaines faces du plomb ({111}) [7] et de l'aluminium ({111}) [8] ont révélé la propriété opposée, c'est-à-dire qu'un solide limité par de telles surfaces pouvait être surchauffé, dans un état métastable, au-dessus de son point de fusion. Métois et Heyraud ont été les premiers à montrer que des cristallites de plomb possédant uniquement des faces {111} (cristallites limités par des faces non mouillées {111} séparées par des parties courbes de très faible extension, recouvertes de leur film liquide) pouvaient facilement être surchauffées de quelques degrés [4]. De plus, Herman et Elsayed-Ali, pour ces mêmes faces {111} du plomb, ont observé récemment une surchauffe de 120K au-dessus du point de fusion du plomb [9]. Une théorie, basée sur les propriétés thermodynamiques prédit l'existence d'une température T_i ($T_i > T_m$) jusqu'à laquelle persiste l'état métastable surchauffé, et au-delà de laquelle la barrière d'énergie disparaît [10].

Dans le système que nous étudions, le cristal est directement en contact avec sa phase liquide ce qui rend, théoriquement et selon les raisonnements précédents, impossible sa surchauffe. La fusion de notre cristal en surface ne devrait montrer aucune barrière d'énergie contrairement à nos observations.

Le but de ce qui va suivre est d'une part de comprendre pourquoi les bords du cristal d'acide NBD-stéarique résistent à la fusion, et d'autre part d'étudier le mécanisme responsable de la fusion par l'éclairage.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à comprendre le mécanisme qui engendre la fusion par l'effet de l'éclairage sur le solide, ce qui fera l'objet de la partie IV.2 . Nous mettrons ensuite en évidence le rôle important des défauts du cristal dans l'initiation de la fusion, par deux observations : la fusion des joints de grains puis une expérience basée sur la fusion, par l'effet de l'éclairage, d'un cristal sous contrainte. Enfin, dans la partie IV.4, nous proposerons un scénario pour expliquer nos observations qui ont révélé une fusion inhabituelle.

IV.2- Effets de la lumière bleue sur le cristal

Le but de cette partie est de clarifier le processus qui mène à la fusion du solide par illumination en lumière bleue.

IV.2.a- Caractérisation du problème

IV.2.a.i- Remarques préliminaires

Dans une première série d'expériences, on a mesuré précisément le temps d'éclairage au bout duquel la nucléation du liquide dans le solide est observée. C'est ce temps, que l'on appellera par la suite temps de fusion du cristal, noté t_M , qui va nous servir de paramètre afin de contrôler le processus de fusion dans différentes conditions.

Une première observation a montré que ce temps dépend légèrement de la largeur des cristaux. Ce phénomène est mis en évidence sur la figure IV.9 qui indique le temps d'éclairage au bout duquel le liquide commence à nucléer dans le cristal, en fonction de la largeur de ce dernier. Ainsi, la fusion apparaît après une durée d'autant plus longue que la largeur du cristal éclairé est grande.

On peut suggérer l'explication basée sur la remarque suivante : la formation d'un noyau liquide dans un solide nécessite une pression d'autant plus élevée que le volume solide qui l'entoure est grand. Pour cette raison, la nucléation de liquide dans un volume solide de petite taille serait plus facile et s'effectuerait en un temps plus court qu'à l'intérieur d'un grand volume.

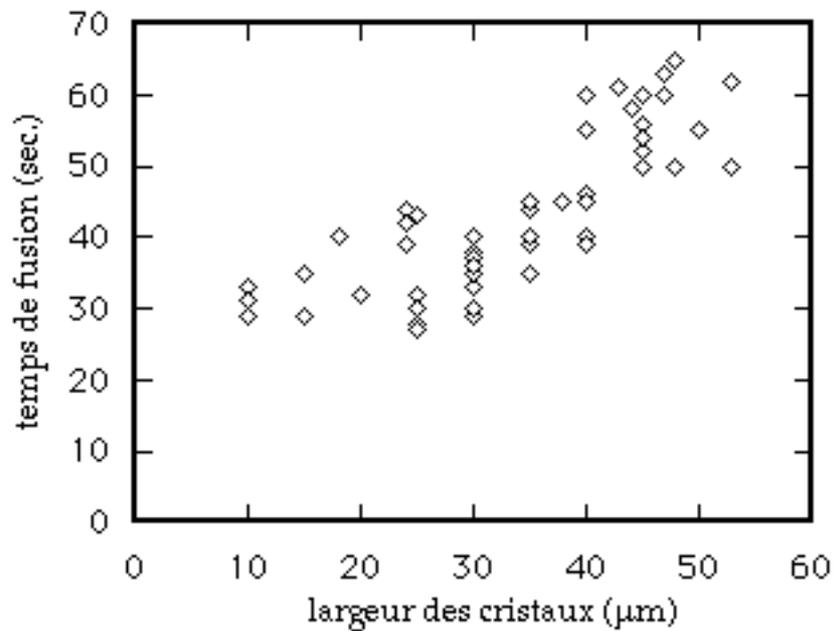


Fig. IV.9: Temps d'éclairage au bout duquel on observe le liquide nucléaire à l'intérieur du cristal, en fonction de sa largeur. L'incertitude sur la mesure du temps de fusion est de 1 seconde, celle sur la mesure de la largeur des cristaux est évaluée à $2,5 \mu\text{m}$.

Le temps de fusion d'un cristal dépend aussi de l'intensité lumineuse de l'éclairage bleu. On a donc fixé cette dernière en utilisant toujours le même objectif du microscope et le même filtre en intensité.

IV.2.a.ii- Fusion par éclairage et mécanisme thermique

Il est nécessaire avant tout de savoir si le phénomène de fusion observé par éclairage est causé par un processus thermique. La région éclairée étant de faible dimension (le champ du microscope est au plus de 1 millimètre dans ces expériences), l'évaluation expérimentale du réchauffement du solide lié à l'intensité lumineuse est délicate. Cependant, connaissant le coefficient d'absorption de la molécule, on peut déduire l'intensité absorbée par la monocouche et donc estimer le réchauffement ΔT du cristal en fonction de la durée d'éclairage.

Le coefficient d'absorption¹ κ a été déduit du spectre d'absorption d'une solution d'acide NBD-stéarique dans du chloroforme : $\kappa=2.6 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1} (\text{mole/l})^{-1}$ [11].

Pour l'estimation de ΔT , nous supposons que les molécules en solution ont le même spectre d'absorption que les molécules en film de Langmuir. Dans l'hypothèse où l'on considère le réchauffement du solide proportionnel au temps t , ce qui est légitime pour les courtes durées d'éclairage, ΔT aura la forme :

$$\Delta T = \frac{I \cdot t}{\rho C \cdot v}, \quad (\text{IV.1})$$

où I est l'intensité lumineuse absorbée par le solide qui est fonction de la densité surfacique de molécules d'acide NBD-stéarique que l'on évalue à $10^{-15} \text{mole} \cdot \text{m}^{-2}$ dans la phase solide (voir note 1 en bas de page) ; ρ est la masse volumique de l'eau, C sa capacité calorifique ($4,2 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et v le volume d'eau supportant la surface éclairée².

Ainsi, lorsque le solide est éclairé avec une puissance³ évaluée à 200W pendant 1 minute, on estime l'écart ΔT de l'ordre de grandeur de 2 mK ; un calcul précis doit prendre en compte la diffusion de la chaleur dans la sous-phase. Cette valeur est négligeable devant l'élévation de température nécessaire à fondre le solide dans les mêmes échelles de temps, d'après nos observations.

On peut donc conclure que la fusion du solide par effet de la lumière sur la structure cristalline n'est pas due à un mécanisme thermique. On va s'intéresser par la suite à dégager certaines propriétés de ce processus de fusion, afin d'éclaircir le ou les mécanismes entrant en jeu.

¹ Définition de la constante d'absorption κ :

Considérons une solution de concentration molaire c traversée sur une épaisseur e par un faisceau lumineux d'intensité initiale I_0 absorbé avec une constante d'absorption κ . L'intensité du faisceau absorbé par la solution est :

$$I(e) = I_0 (1 - 10^{-\kappa c e})$$

Dans cette expression, la quantité $c \cdot e$ correspond à la densité surfacique de molécules dans le film de Langmuir d'épaisseur monomoléculaire e ($\sim 20 \text{\AA}$).

² On suppose le solide dans tout le champ observable sur un diamètre de 1 mm ; l'épaisseur de la sous-phase est de 5 mm.

³ La lampe xenon a une puissance de 200W; on suppose que 1% de cette puissance arrive sous forme de lumière sur le solide.

IV.2.b- Interaction lumière-solide

IV.2.b.i- Relaxation d'une excitation lumineuse

Pour clarifier l'effet de l'éclairage sur le solide, nous avons suivi le comportement du cristal après qu'il ait subi une excitation lumineuse initiale. La procédure, décrite sur la figure IV.10, est la suivante. Dans une première étape, un cristal est immobilisé à l'aide des trois fibres de verre (voir paragraphe III.2.b) puis éclairé pendant une durée inférieure au temps moyen de fusion du cristal (~ 15 secondes), ce qui constitue l'excitation initiale. Dans la deuxième étape, l'excitation lumineuse est supprimée pendant une durée variable que nous allons noter $t_{\text{relaxation}}$. La dernière étape consiste à éclairer à nouveau le solide, avec la même intensité lumineuse, jusqu'à l'observation de la nucléation du liquide dans le solide ; la durée de cette seconde excitation lumineuse sera notée $t_{\text{excitation}}$.

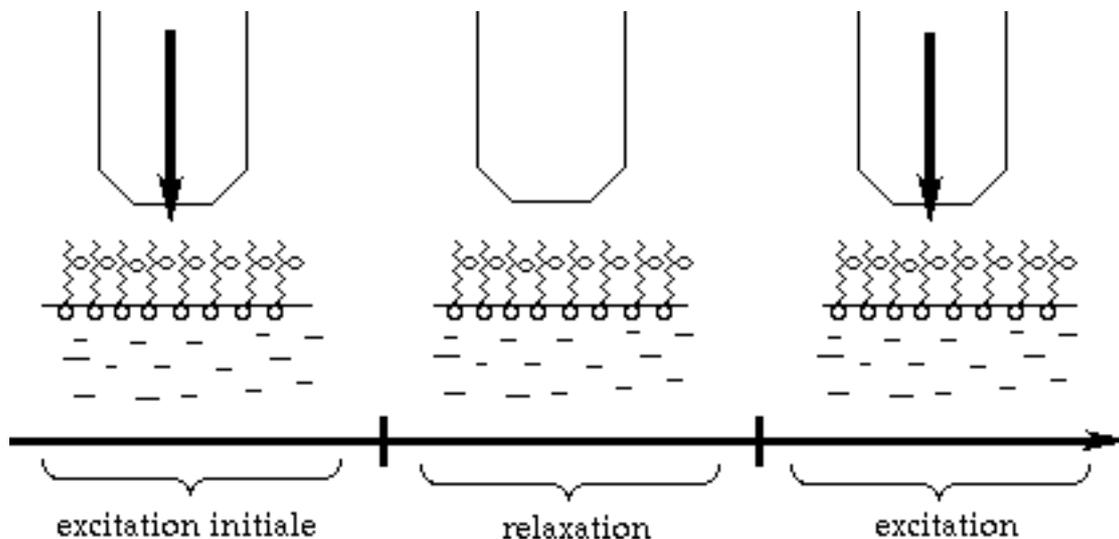


Fig. IV.10: Procédure appliquée pour suivre la relaxation d'une excitation lumineuse de courte durée.

L'évolution du temps d'éclairage nécessaire à la fusion en fonction du temps de relaxation est représentée sur la figure IV.11, pour une excitation lumineuse initiale de 15 secondes. La largeur moyenne des cristaux étudiés dans cette expérience est de 40 microns et le temps moyen de fusion des cristaux est de 1 minute, si il n'y a pas relaxation (éclairage continu).

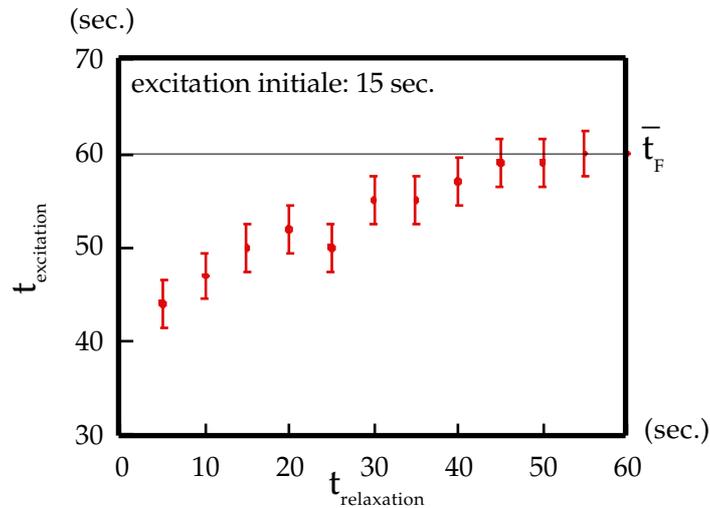


Fig. IV.11: Durée de la seconde excitation lumineuse $t_{excitation}$ en fonction du temps s'écoulant entre la fin de l'excitation initiale (15 secondes) et le début de l'excitation finale. Le temps moyen de fusion des cristaux, pour l'intensité lumineuse utilisée et avec une seule excitation, correspond au trait horizontal : 60 secondes. La température de la monocouche est fixée à 19°C.

Les résultats de ce graphe montrent que si un temps suffisant $t_{relaxation}$ s'écoule entre les deux excitations lumineuses, il faudra éclairer le cristal pendant un temps $t_{excitation}$ de l'ordre du temps moyen de fusion pour qu'il fonde. Autrement dit, si le temps $t_{relaxation}$ est suffisamment long, le cristal réagira comme si il n'avait pas subi l'éclairage initial.

Ces résultats mettent en évidence la relaxation de l'excitation infligée initialement au solide. Il se produit donc un **changement réversible du système sous l'influence de l'éclairage** avec un temps de relaxation pour le retour à l'état initial du solide, de l'ordre de 30 secondes. On obtient la même conclusion pour différents temps d'excitation initiaux (5, 10 et 20 secondes) : les graphes correspondant sont regroupés dans l'annexe B. Ces mesures ont été effectuées en excitant les cristaux avec une intensité lumineuse donnée et les résultats ne nous permettent pas de conclure sur la dépendance du temps de relaxation mesuré et de l'intensité de l'excitation lumineuse utilisée dans ces expériences.

Le résultat que nous avons mis en évidence dans ces expériences, à savoir la relaxation du système après qu'il ait subi une excitation lumineuse préalable, n'est cependant valable que lorsque la durée de l'éclairage initial n'est pas trop longue. Plus précisément, lorsque la durée de l'excitation lumineuse initiale est supérieure à 70% du temps moyen de fusion, ce qui correspond à une excitation initiale d'environ 40 secondes avec les cristaux étudiés ici, la relaxation n'est plus possible et le phénomène devient irréversible.

En effet, l'éclairage d'un solide pendant une durée de 40 secondes, suivie d'une interruption de l'illumination pendant 20 à 30 secondes, permet d'observer le début de la fusion du cristal. Dans ce cas, il semble que la nucléation du liquide ait déjà eu lieu au bout de 40 secondes, mais qu'il n'ait pas été observable.

IV.2.b.ii- Recouvrement de la fluorescence

Le premier effet observable de l'éclairage intense en lumière bleue d'un cristal, est la diminution de fluorescence de ce dernier. Cette diminution de l'intensité de fluorescence est aussi nommée photoblanchiment. Dans la plupart des applications de la fluorescence, on tente de supprimer ou d'éviter ce phénomène; néanmoins, le photoblanchiment est utilisé dans les expériences de F.R.A.P. (Fluorescence Recovery After Photobleaching) [12,13]. Cette technique permet de mesurer des coefficients d'auto-diffusion dans des systèmes tels que les cellules biologiques. En effet, l'évolution avec le temps d'une figure géométrique, tracée dans le système par photoblanchiment, permet d'avoir accès au coefficient d'auto-diffusion des molécules fluorescentes, sous certaines conditions (voir par exemple la référence [14]). Les mécanismes mis en jeu dans le processus de photoblanchiment ne sont pas connus de façon précise. Il semble néanmoins prouvé que le photoblanchiment ne mette en jeu que des mécanismes à un seul photon et que les cinétiques de photoblanchiment puissent être convenablement approchées par une cinétique du premier ordre [15].

Nous avons ici étudié le photoblanchiment des molécules du cristal afin de déterminer s'il existe une liaison entre le photoblanchiment et la fusion. Le principe de notre expérience est le suivant.

- Dans un premier temps, une partie du cristal est éclairée à pleine puissance pendant une durée que nous fixons à 15 secondes. La sélection de la zone à éclairer s'effectue en réglant l'ouverture du diaphragme du microscope. On procède ainsi au photoblanchiment d'une partie d'un cristal, comme le montre la zone grise de la figure IV.12 .
- Dans un second temps, l'éclairage est supprimé et on mesure périodiquement l'intensité de fluorescence I_b , dans la partie photoblanchie, et l'intensité de fluorescence I_s , dans la partie du cristal qui n'a pas été blanchie. La mesure d'une intensité de fluorescence s'effectue de la façon suivante : le signal recueilli par la camera, est numérisé par une carte d'acquisition qui donne

à l'intensité réfléchie des valeurs s'étalant entre zéro et deux cent cinquante six (niveaux de gris). L'intensité mesurée de cette manière est en unités arbitraires, ce qui importe peu car nous nous intéressons à des variations relatives d'intensité. Nous supposerons seulement que la caméra est linéaire, ce qui est légitime en première approximation. La mesure d'intensité de fluorescence nécessite la prise d'une photo et donc un éclairage supplémentaire du cristal. Bien que cette dernière étape nécessite une intensité lumineuse très atténuée, la répétition de cette opération aboutit néanmoins à un photoblanchiment supplémentaire du cristal et donc à des mesures erronées. Par conséquent, les différentes mesures d'intensité n'ont pas été effectuées sur le même spécimen mais sur un cristal différent à chaque fois, avec les mêmes conditions initiales.

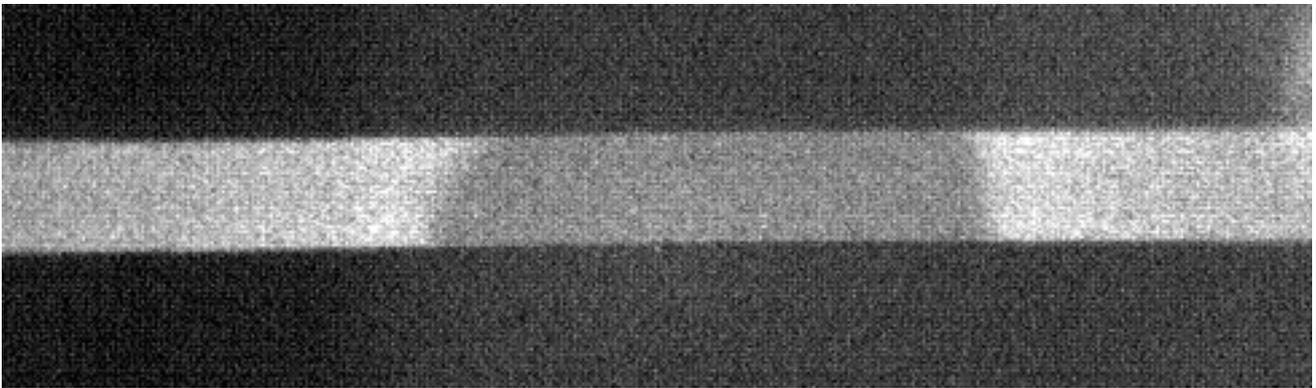


Fig. IV.12: Eclairage concentré sur une partie du solide par réduction de l'ouverture du diaphragme du microscope. La partie photoblanchie, au centre, a un diamètre de $60 \mu\text{m}$. Le cliché a été pris au bout de 15 secondes d'éclairage à pleine puissance.

Les résultats obtenus en figure IV.13-a décrivent le rapport entre la diminution de l'intensité de fluorescence ($I_s - I_b$) de la partie préalablement photoblanchie et l'intensité de fluorescence de la partie du cristal non blanchie I_s , en fonction du temps écoulé après la fin de l'excitation initiale.

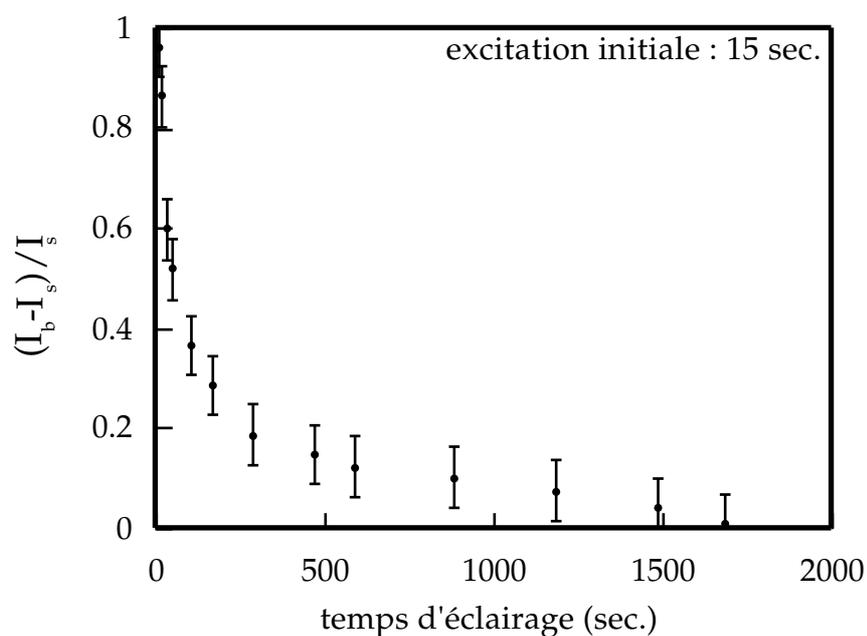


Fig. IV.13-a: Points expérimentaux décrivant le retour de la fluorescence après photoblanchiment. La température de la sous-phase liquide est fixée à $19(\pm 0.1)^\circ\text{C}$ et le son pH est 5.5 .

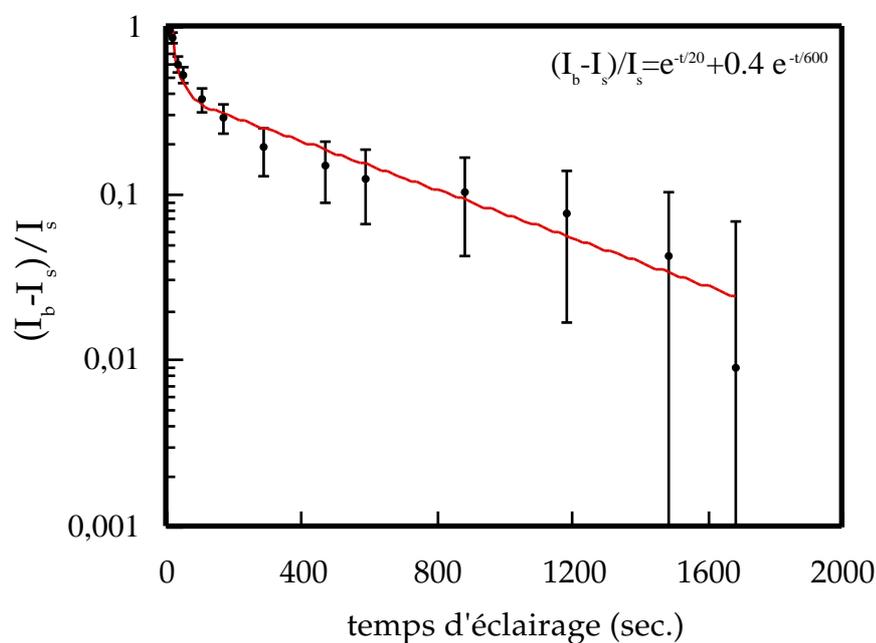


Fig. IV.13-b: Mêmes points expérimentaux qu'à la figure IV.13-a en échelle semi-logarithmique. La courbe qui s'ajuste le mieux avec les résultats expérimentaux fait apparaître deux temps de relaxation dont les ordres de grandeur sont : 20 secondes et 10 minutes.

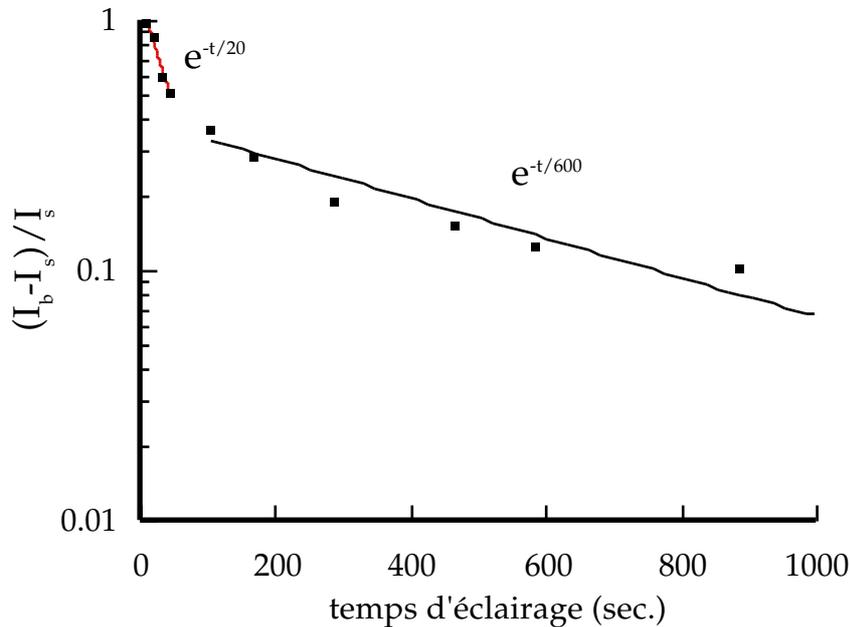


Fig. IV.13-c: Même graphe qu'en figure IV.13-b mettant en évidence deux temps de relaxation différents.

L'évolution de l'intensité de fluorescence I_b de la partie photoblanchie, décrite par les points expérimentaux, montre qu'il y a en fait un **retour de la fluorescence avec le temps** dans la zone préalablement excitée. En fait, 30 minutes après l'excitation initiale, on ne distingue plus la zone photoblanchie, à l'oeil.

La figure IV.13-b présente les mêmes points expérimentaux placés sur une échelle semi-logarithmique. Les points expérimentaux se placent sur deux droites traduisant l'existence de deux temps caractéristiques pour le retour de la fluorescence.

Le premier temps caractéristique est du même ordre de grandeur que celui mesuré dans l'expérience précédente (paragraphe IV.2.d) : 20 secondes. Le deuxième temps caractéristique, correspondant à la deuxième partie de la courbe, est de l'ordre de 10 minutes et suggère qu'un deuxième processus intervient dans le retour de la fluorescence.

Peut-on relier ce recouvrement de fluorescence à la diffusion de molécules ?

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, le retour de fluorescence après photoblanchiment est une technique d'étude de la diffusion dans certains systèmes d'amphiphiles par exemple. Les temps de diffusion mesurés peuvent être assez longs, de l'ordre de grandeur des temps de relaxation mesurés dans nos expériences. Cependant, si l'on regarde l'évolution au cours du temps du profil

d'intensité de fluorescence mesuré dans la zone préalablement photoblanchie (figure IV.14), l'éventualité d'une migration des molécules photoblanchies peut être écartée. En effet, la distribution d'intensité garde la même forme 20 secondes, 5 minutes ou 20 minutes après l'arrêt de l'excitation lumineuse : l'intensité de fluorescence reste uniforme dans la partie photoblanchie et la frontière entre la zone photoblanchie et la zone non photoblanchie diminue de hauteur sans s'étaler. Un processus de diffusion entraînerait un étalement de la frontière entre les deux zones du fait de la diffusion des molécules blanchies vers la zone non blanchie et des molécules non blanchie vers la zone blanchie.

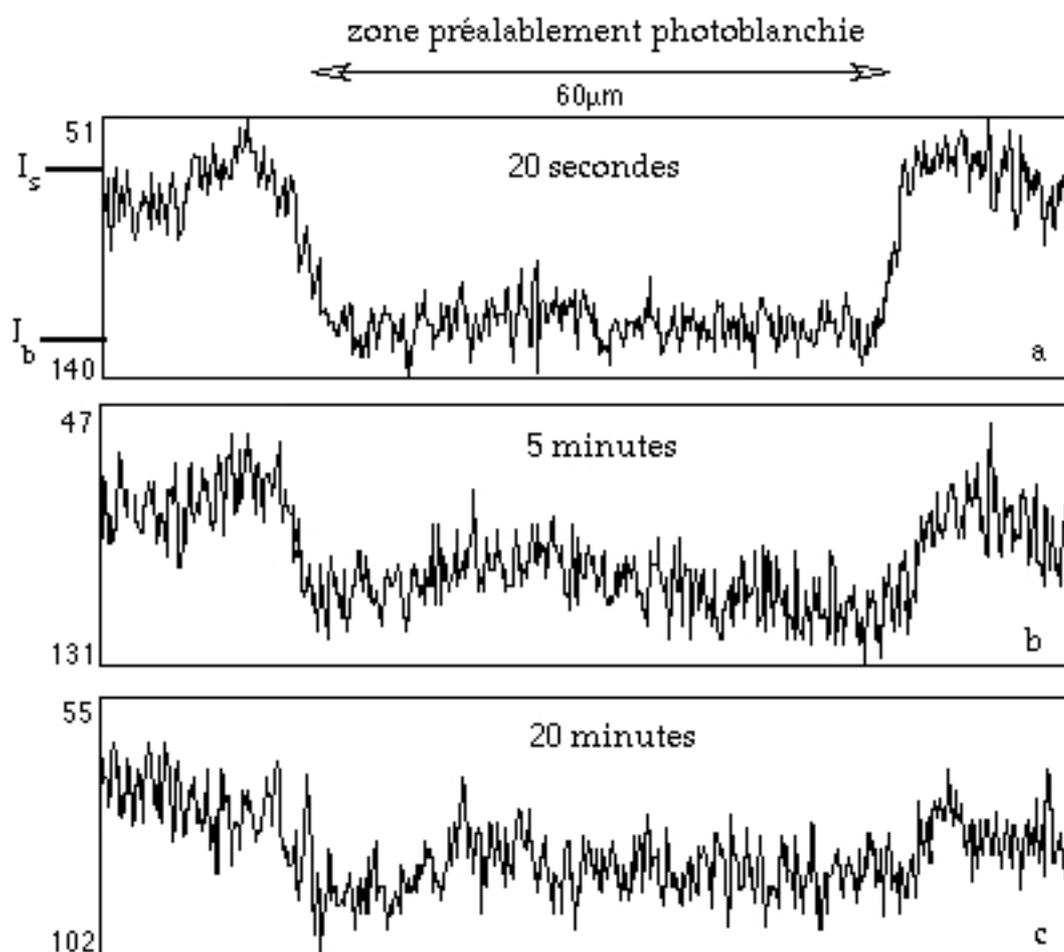


Fig. 14: Variation d'intensité réfléchi sur la zone d'un cristal préalablement photoblanchi pendant 15 secondes (voir photo en figure IV.11).

Existe-t-il un échange de molécules entre le solide et la sous-phase ?

Reste à envisager que ce recouvrement de fluorescence soit dû à un échange de molécules entre la phase solide et la sous-phase liquide. Une telle diffusion des molécules d'un site du solide à un autre, à travers la phase liquide, semble difficilement envisageable du fait des interactions importantes qui règnent dans

le cristal. Pour s'en persuader, nous avons comparé l'évolution de l'intensité de fluorescence après photoblanchiment en fonction du pH de l'eau supportant la monocouche. En effet, les parties hydrophiles ioniques des molécules amphiphiles sont sensibles aux conditions de pH du substrat liquide. Ainsi, le pH de la sous-phase influe beaucoup sur la solubilité des molécules de la monocouche. Par conséquent, en changeant le pH de l'eau, on devrait observer une modification des temps de retour de la fluorescence dans la cas où un échange de molécules avec la sous-phase a lieu.

Le résultat expérimental est donné sur la figure IV.15. Nous obtenons les mêmes résultats dans le cas où l'eau est portée à un pH acide (pH=2), condition habituelle d'étude de la monocouche d'acide NBD-stéarique, et dans le cas de l'eau pure (pH=5,5 en présence de gaz carbonique de l'air).¹

Cette observation écarte ainsi une explication du retour de fluorescence basée sur l'échange de molécules entre le solide et la sous-phase liquide.

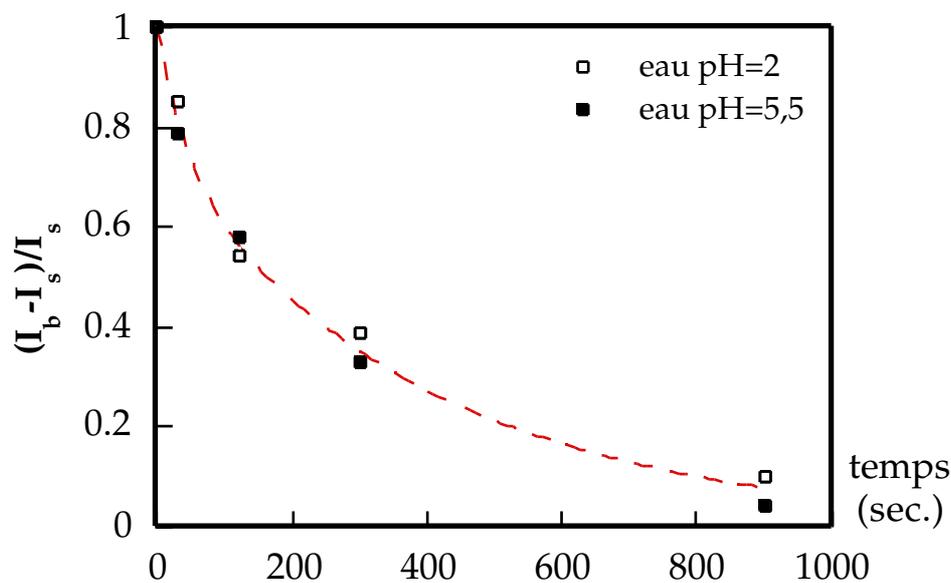


Fig. 15: Variation d'intensité de fluorescence relative entre une zone préalablement photoblanchie pendant 15 secondes et la partie non blanchie du cristal, en fonction du temps. Cette étude a été faite pour deux valeurs différentes du pH du liquide supportant la monocouche. Le courbe tracée en pointillés prend en compte la moyenne des points correspondant aux deux valeurs du pH. La température de la sous-phase est fixée à $19 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

¹ Les mesures à pH=2 ont été refaites simultanément avec les mesures à pH=5.5, dans des conditions rigoureusement identiques. Le vieillissement de la lampe excitatrice entre les deux séries de mesures est ainsi éliminé.

Les précédentes remarques permettent de conclure que le photoblanchiment observé est dû à un changement réversible de l'état d'une ou de plusieurs molécules. Un tel changement suggère une réaction photochimique réversible auquel participeraient ces molécules.

Remarque sur les échelles de temps de relaxation :

Les temps de relaxation mesurés ont des ordres de grandeurs bien distincts. Il est possible qu'ils correspondent chacun aux réponses des groupements fluorescents orientés différemment dans la structure. Ceci est à rapprocher des différentes orientations moléculaires obtenues déduites des expériences de diffraction électronique par C. Flament et al [16]. Ainsi, ces temps de relaxation correspondent peut-être à des environnements moléculaires différents. Une expérience non encore réalisée et qui pourrait peut-être mettre en évidence ce phénomène, consisterait à exciter un cristal immobilisé, avec un faisceau de lumière de faible extension spatiale et de direction bien définie car issu d'un laser. Il serait alors possible de mesurer les temps de relaxation, correspondant au recouvrement de fluorescence après photoblanchiment, en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser excitateur.

IV.2.b.iii- Rôle de l'oxygène dans la fusion par illumination

Le fait de pouvoir blanchir les molécules du cristal lors d'une illumination suggère qu'une certaine quantité d'"impuretés" soit formée pendant l'éclairage. L'idée que nous avons voulu mettre en évidence est que ces impuretés résultent d'une modification chimique au niveau du groupement fluorescent de la molécule. Les processus de fusion ou de blanchiment seraient alors liés à une réaction photochimique réversible, d'après les observations décrites dans les paragraphes IV.2.b.i et IV.2.b.ii . Le groupement NBD qui le constitue semble susceptible de réagir avec l'oxygène de l'air, peut-être de façon réversible. Le but a été de tester cette hypothèse en observant le photoblanchiment du cristal pour divers pourcentages d'oxygène environnant la monocouche.

Le principe de l'expérience est le suivant. La cuve de Langmuir est isolée dans un volume de faibles dimensions à l'aide de films alimentaires étirables transparents. Malgré les précautions apportées à l'isolement du système, le volume n'est pas totalement étanche à l'air. Un flux d'azote (ou d'argon) est alors envoyé dans le système, de façon continue, à faible débit toutefois pour ne pas créer de mouvements hydrodynamiques dans la cuve gênant l'observation

d'un cristal. On évalue le taux d'oxygène présent dans le système à l'aide d'un appareil placé dans un circuit annexe dans lequel circule, à circuit fermé, le gaz contenu dans notre système (figure IV.16). Cet appareil est un oxymètre qui comporte une pastille d'un réactif de l'oxygène.

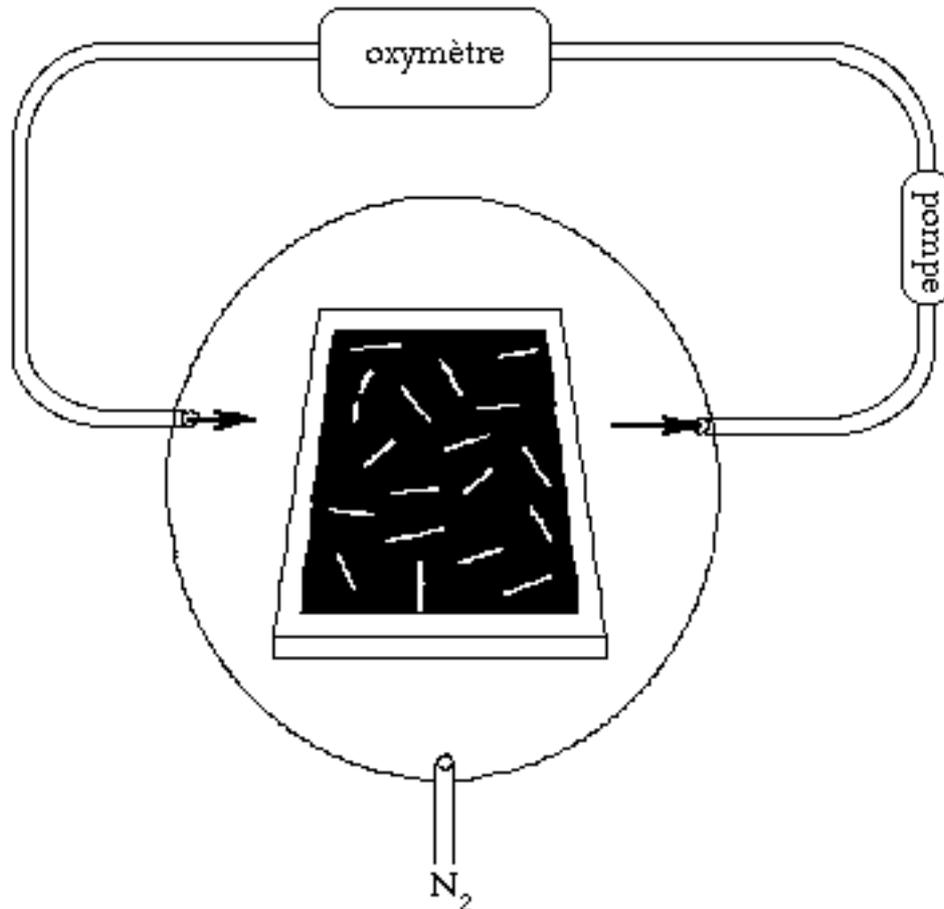


Fig. IV.16: Schéma du principe utilisé. Le système est isolé par une feuille de plastique transparente. Nous diminuons le taux d'oxygène, présent dans ce système, en envoyant un flux continu d'azote. Le taux d'oxygène restant est contrôlé en faisant circuler le gaz dans un oxymètre.

Premières observations :

- En travaillant à taux d'oxygène réduit, la perte de fluorescence du cristal due à une excitation lumineuse donnée est nettement plus faible que dans l'air : lors de l'illumination du cristal, la présence d'oxygène environnant semble nécessaire au photoblanchissement.
- Utilisant toujours la même intensité d'excitation lumineuse, le temps au bout duquel apparaît la fusion du solide est beaucoup plus long lorsqu'on travaille à faible pourcentage d'oxygène.
- L'action de l'oxygène dans les processus qui nous intéressent est réversible. Faisant varier le taux d'oxygène dans le système en changeant le flux d'azote, on remarque que le temps de fusion des solides est une fonction bien déterminée de

la quantité d'oxygène environnant la monocouche.

Ces trois observations nous montrent que l'oxygène joue un rôle essentiel dans le processus de fusion par illumination. De la mesure de la quantité d'oxygène dans le système et du temps de fusion des cristaux, nous avons déduit l'évolution du temps de fusion des cristaux en fonction de la proportion d'oxygène les environnant. Les résultats sont représentés sur le graphe de la figure IV.17 en échelle semi-logarithmique. Chaque point du graphe représente une moyenne de 5 mesures du temps de fusion ; pour un taux d'oxygène donné, l'incertitude sur la mesure du temps de fusion est inférieure à 10 secondes.

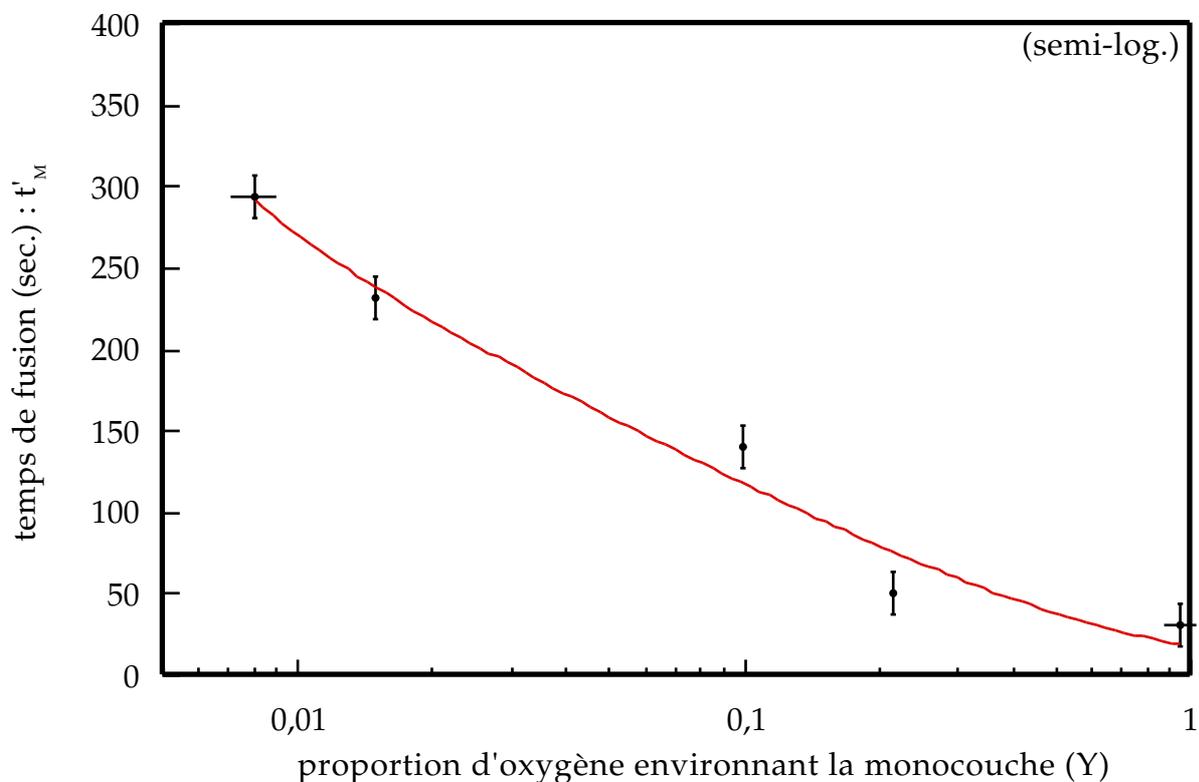


Fig. IV.17: Temps d'éclairage nécessaire à la nucléation de liquide dans le cristal en fonction de la proportion d'oxygène dans l'atmosphère au-dessus du cristal, en échelle semi-logarithmique. La largeur des cristaux étudiés dans cette expérience est de $40\mu\text{m}$ en moyenne. La température de la sous-phase est fixée à $19\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Remarque :

Le temps de fusion, t_M , qui apparaît dans ce graphe, n'a pas la même signification que celui mesuré précédemment et qui correspond à la durée d'éclairage t_M nécessaire à observer le début de la nucléation du liquide dans le

solide. D'après les expériences décrites dans le paragraphe IV.2.b.ii, nous avons observé que si l'excitation lumineuse appliquée au cristal dépasse environ 70% de son temps moyen de fusion t_M , celle-ci ne peut plus être relaxée. Il semble donc que la nucléation du liquide commence un certain temps avant que l'on puisse l'observer. Nous avons donc posé $t'_M = 70\% t_M$. Nous supposons ici que le facteur 70%, évalué dans l'air ambiant est indépendant de la quantité d'oxygène dans laquelle les mesures sont effectuées.

En réduisant la quantité d'oxygène présente dans le système à moins de 1%, nous mesurons un temps de fusion supérieur à 6 minutes alors que celui-ci est de 1 minute dans l'air (21% d'oxygène).

A l'opposé, nous pouvons augmenter la quantité d'oxygène dans le système en envoyant un flux continu de ce gaz. Dans ce cas, l'oxymètre ne nous permet plus la mesure de la teneur en oxygène car celle-ci est trop élevée. On estime alors le pourcentage d'oxygène de l'ordre de 90% avec une incertitude cette fois-ci d'au moins 5%. Le temps moyen de fusion mesuré n'a pratiquement pas diminué par rapport à sa valeur dans l'air.

Ces résultats suggèrent fortement qu'une **réaction photochimique réversible** a lieu **entre les molécules du cristal et les molécules d'oxygène** les environnant. Cette réaction conduit soit à une modification des liaisons intermoléculaires par insertion d'oxygène dans le cristal par exemple, soit à la formation de nouvelles molécules oxydées jouant le rôle d'impuretés dans le cristal. Dans les deux cas, ceci implique une diminution du point de fusion du cristal, mais les liaisons avec l'oxygène sont suffisamment faibles pour être réversibles lorsque cesse l'éclairage. Nous n'avons donc pas une explication définitive pour comprendre nos observations.

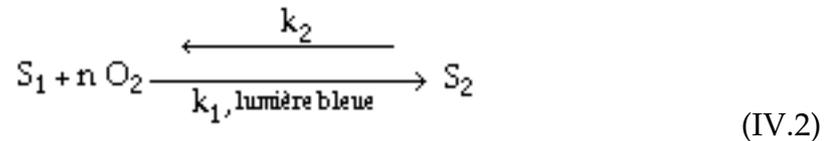
Néanmoins, nous sommes conduit à proposer un modèle dans lequel l'abaissement du point de fusion du cristal est dû à l'augmentation du nombre d'impuretés dans le cristal, quelles que soient ces impuretés.

IV.2.b.iv- Modèle lié à un processus photochimique

Afin de mettre en évidence la formation de composés d'insertion ou un processus chimique dans le solide, nous allons considérer un modèle dans lequel le cristal est constitué de sites de fixation de l'oxygène. Nous noterons S_1 un tel site avant fixation de l'oxygène, en nombre N_{S_1} dans le cristal, et S_2 un site sur lequel l'oxygène s'est fixée, soit N_{S_2} sites dans le cristal. Dans le cas où l'oxygène réagit sur les molécules du cristal par un processus photochimique réversible, les

sites S_1 correspondent à des molécules d'acide NBD-stéarique et les sites S_2 à des impuretés. Les sites S_1 et S_2 sont supposés indépendants les uns des autres.

Le processus d'insertion d'oxygène sur un site peut être représenté sous la forme suivante, en tenant compte de la réversibilité du phénomène :



où n molécules d'oxygène se fixent sur un site S_1 .

A un instant donné, le cristal possède une fraction X de sites oxydés et une fraction $1-X$ de sites sur lesquels l'oxygène n'est pas fixée. Ainsi, compte tenu des notations utilisées plus haut :

$$X = \frac{N_{S_2}}{N_{S_1} + N_{S_2}} \quad \text{et} \quad 1 - X = \frac{N_{S_1}}{N_{S_1} + N_{S_2}} \quad (\text{IV.3})$$

En notant Y le taux d'oxygène dans l'atmosphère interagissant avec les sites S_1 , le processus IV.2 est décrit par l'équation suivante :

$$-\frac{d(1-X)}{dt} = (1-X) \cdot k_1^{(0)} I Y^n - k_2 \cdot X. \quad (\text{IV.4})$$

Le premier terme du deuxième membre de l'équation IV.4 décrit l'insertion de l'oxygène sur un site S_1 . La cinétique de ce processus est décrite par la constante $k_1^{(0)}$. Ce processus direct est induit par l'intensité lumineuse I ; celle-ci étant constante dans nos expériences nous poserons par la suite $k_1 = k_1^{(0)} I$. Le second terme de la relation IV.4 permet de tenir compte de la réversibilité du processus telle que nous l'avons observée ; la cinétique du processus inverse est caractérisée par la constante k_2 . L'équation IV.4 s'écrit donc :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot (1-X) \cdot Y^n - k_2 \cdot X. \quad (\text{IV.5})$$

α) La relation IV.5 permet de calculer le temps de fusion t_m du cristal en fonction de la quantité Y d'oxygène dans l'atmosphère environnant. Dans ce calcul, le taux d'oxygène environnant le site est supposée constante au cours du temps : $Y = Y_m$, celle de l'atmosphère entourant le cristal.

$$t_m = \frac{-1}{k_1 \cdot Y_m^n + k_2} \ln \left| X_m - \frac{k_1 \cdot Y_m^n}{k_1 \cdot Y_m^n + k_2} \right|, \quad (\text{IV.6})$$

où X_M représente la fraction de sites occupés par une molécule d'oxygène, à la fusion. La courbe, issue de l'expression IV.6 qui décrit l'allure du temps de fusion t_M en fonction de la fraction d'oxygène Y_M , s'ajuste sur les points expérimentaux de la figure IV.17 dans le cas $n=1$. Le meilleur ajustement permet d'obtenir les valeurs numériques suivantes (courbe tracée sur la figure IV.17) :

$$k_1 = (1.9 \pm 0.9) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} ; k_2 = (1.8 \pm 0.8) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} ; X_M = (4 \pm 0.5) \times 10^{-3} .$$

β) Quantité de sites S_2 à la fusion :

La diminution de l'intensité de fluorescence au cours d'une excitation lumineuse peut nous renseigner sur le pourcentage d'impuretés créées au cours de l'éclairage. Nous supposons pour cela que l'intensité de fluorescence est proportionnelle au nombre de molécules d'acide NBD-stéarique du cristal, n'ayant pas réagi avec l'oxygène. Dans cette hypothèse, le nombre de molécules photoblanchies au cours de l'éclairage sera proportionnel à la différence entre l'intensité de fluorescence du cristal initial et celle du cristal photoblanchi.

La fraction de molécules photoblanchies, noté X_t , peut ainsi être estimée à différents stades du photoblanchiment, c'est-à-dire du temps d'éclairage.

La figure IV.18 présente quatre mesures de la différence relative entre l'intensité de fluorescence du cristal initial et celle du cristal photoblanchi, en fonction de la durée d'éclairage. La connaissance du temps de fusion du cristal (60 secondes en moyenne pour les cristaux étudiés dans cette expérience) permet alors d'estimer la valeur de X_M nécessaire à la fusion du cristal.

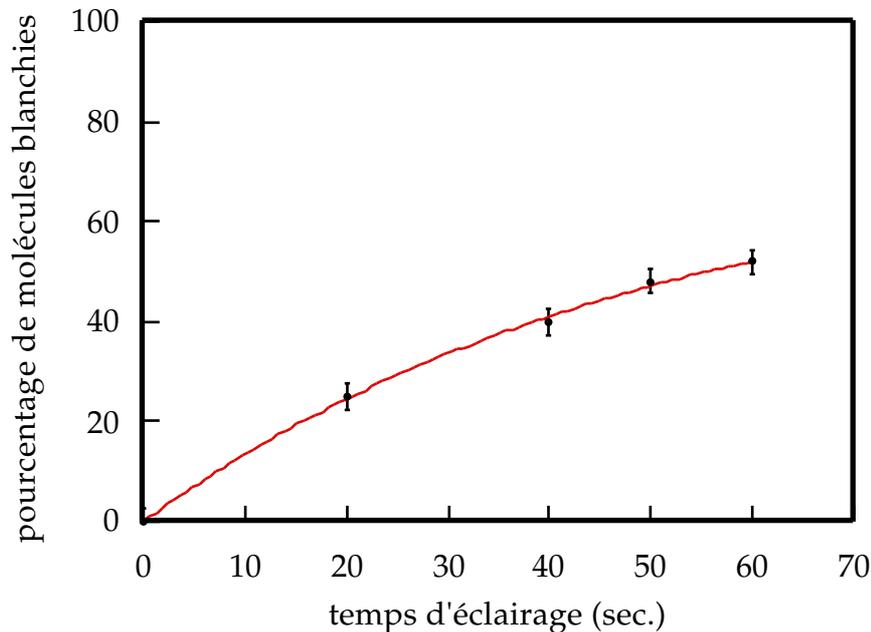


Fig. IV.18: Fraction de molécules photoblanchies dans le cristal en fonction du temps d'illumination. Le temps de fusion, t_M , est de 60 secondes. L'expérience a été réalisée en étudiant des cristaux de largeur moyenne égale à $40 \mu\text{m}$; la température de la sous-phase est de $19 \pm 0.1^\circ\text{C}$. La courbe s'ajustant sur les points expérimentaux est en accord avec une cinétique du premier ordre en quantité d'oxygène.

Les mesures obtenues dans cette expérience montrent que la proportion de molécules photoblanchies dans le solide doit être de l'ordre de 50% ($=X_M$) pour qu'il y ait fusion. Cet ordre de grandeur apparaît cependant gigantesque et doit être pris avec méfiance. En effet, l'hypothèse suivant laquelle l'intensité de fluorescence est proportionnelle au nombre de molécules du cristal, n'est pas rigoureusement valable : tout les sites moléculaires ne sont probablement pas excités avec la même efficacité.

A partir du modèle précédemment proposé, une cinétique du premier ordre en quantité d'oxygène ($n=1$) permet d'obtenir l'expression suivante pour la variation X en fonction du temps :

$$X = \frac{k_1 Y_M}{k_1 Y_M + k_2} - \exp[-(k_1 Y_M + k_2) t] , \quad (\text{IV.7})$$

où Y_M représente la fraction d'oxygène de l'atmosphère dans laquelle l'expérience de photoblanchiment a été effectuée (air).

Le meilleur ajustement permet d'obtenir les valeurs numériques suivantes :

$$k_1 = (5.7 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{s}^{-1} ; k_2 = (1.2 \pm 0.06) \times 10^{-2} \text{s}^{-1} .$$

γ) Discussion :

Les résultats obtenus, compte tenu des hypothèses effectuées, apportent une contradiction sur la valeur de la fraction de sites oxygénés à la fusion, c'est-à-dire X_M . Cette valeur est de l'ordre de 10^{-3} d'après les résultats présentés sur la figure IV.17 et de l'ordre de 0.5 d'après les expériences portant sur la mesure du photoblanchiment au cours de l'éclairage (cette différence est encore plus importante dans le cas $n=2$).

De plus, nous n'observons pas de différence dans les constantes de cinétique k_1 et k_2 calculées comme nous aurions pu nous y attendre d'après les résultats obtenus sur les temps de relaxation relatifs au retour de la fluorescence après une excitation initiale (voir paragraphe IV.2.b.ii).

Pour parer à cela, nous avons construit un autre modèle dans lequel la variation du taux d'oxygène Y dans l'atmosphère autour des sites réactifs, est prise en compte lors du processus d'insertion.

δ) Prenons maintenant en compte la variation de la quantité d'oxygène lors du processus IV.2. La vitesse d'oxydation des sites est reliée à la fraction d'oxygène dans l'atmosphère environnant les sites par :

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{dY}{dt} + \alpha \cdot (Y_e - Y) , \quad (\text{IV.8})$$

où le second membre fait intervenir un gradient de concentration qui permet de tenir compte de la diffusion des molécules d'oxygène dans l'épaisseur de la monocouche (ou dans l'atmosphère au voisinage de la monocouche) pour atteindre le site réactif¹. Y est le taux d'oxygène au niveau des sites réactifs et Y_e celui de l'atmosphère au-dessus du cristal.

Tenant compte du processus de diffusion, l'équation IV.5 s'écrit maintenant :

$$\frac{dY}{dt} = \alpha \cdot (Y_e - Y) - k_1 \cdot (1-X) \cdot Y^n + k_2 \cdot X \quad (\text{IV.9})$$

La résolution du système d'équations IV.8 – IV.9, dans le cas où $n=1$, peut être effectuée en deux étapes :

- Plaçons nous aux instants proches du temps de fusion du cristal ; cette situation permet de supposer que le taux de sites oxygénés X a pratiquement atteint le taux nécessaire à la fusion du cristal, X_M . En effet, la variation du taux de sites X en fonction du temps d'éclairage, telle que l'indique la figure IV.18,

¹ Le coefficient α peut être relié à la diffusivité D des molécules d'oxygène dans une épaisseur e de la monocouche, ou de l'atmosphère au voisinage de la monocouche : $\alpha = D/e$.

suggère que $dX/dt=0$ aux instants proches de t_M . Cette hypothèse semble d'autant plus vérifiée que le taux d'oxygène dans l'atmosphère est faible (longs temps de fusion).

Dans cette hypothèse, il vient :

$$t_M \approx -\frac{1}{\alpha} \ln \left[\frac{1}{C} \left(Y_e - \frac{k_2}{k_1} \frac{X_M}{1-X_M} \right) \right] \quad (\text{IV.10})$$

La courbe donnant l'allure du temps de fusion en fonction du taux d'oxygène Y_e , d'après l'expression IV.10, s'ajuste correctement avec les points expérimentaux de la figure IV.17, pour les faibles taux d'oxygène ($X < 0.2$). Le meilleur ajustement donne les valeurs numériques suivantes :

$$\frac{k_1}{k_2} \approx 200 ; \alpha = (1.9 \pm 0.3) \times 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1} ; C = 0.8 \pm 0.4 .$$

Le rapport entre les constantes relatives aux cinétiques des réactions, k_1 et k_2 , permet de connaître le facteur liant les temps caractéristiques entrant en jeu dans ce modèle. Dans l'air : $t_2 \approx 40 t_1$. en accord avec les temps caractéristiques mesurés pour le retour du photoblanchiment (paragraphe IV.2.b.ii).

- La connaissance des valeurs précédentes permet de résoudre numériquement le système d'équations IV.8 – IV.9, afin de tracer l'allure de la fraction de molécules blanchies (sites oxygénés) en fonction du temps d'éclairage du cristal. La comparaison entre le modèle proposé et les expériences est montrée figure IV.19 . L'accord entre la théorie et l'expérience n'est pas entièrement satisfaisant, mais le taux de sites oxygénés nécessaire à la fusion obtenu par la théorie est du même ordre de grandeur que celui donné par l'expérience.

Le paramètre ajustable est ici la constante de cinétique k_1 évaluée à 0.2 s^{-1} (meilleur ajustement des points expérimentaux des figures IV.17 et IV.19).

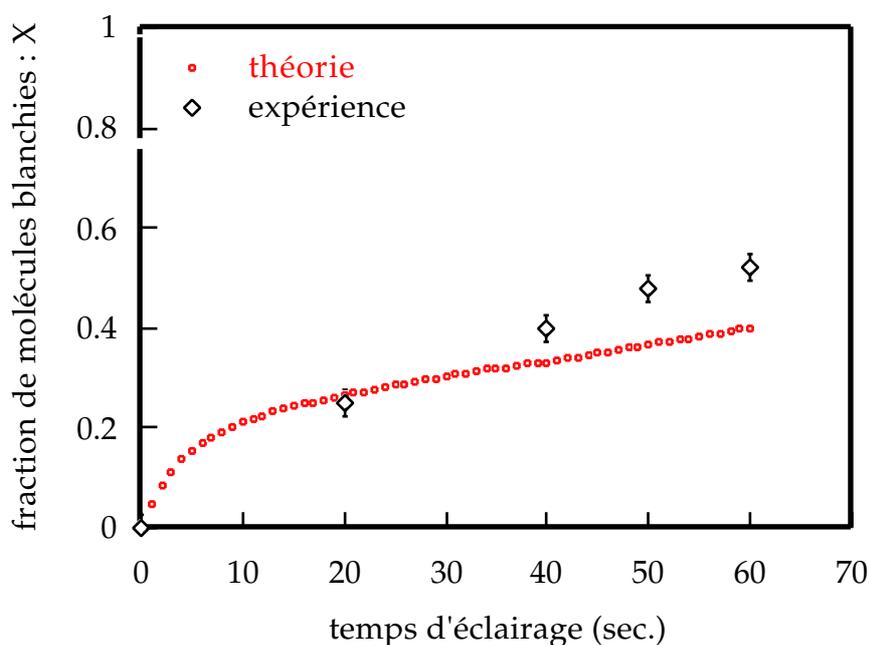


Fig. IV.19: Comparaison de la théorie décrite par les équations IV.8 – IV.9 avec les points expérimentaux du graphe IV.18 .

ε) Conclusion :

Le modèle que nous venons de proposer, basé sur l'insertion d'oxygène dans des sites du cristal, semble pouvoir expliquer nos résultats expérimentaux. Le meilleur accord est réalisé en tenant compte de la variation d'oxygène lors du processus. L'ajustement de la théorie et des expériences n'est cependant pas parfait et il serait peut-être nécessaire de prendre en compte, dans notre modèle, le processus supplémentaire suivant : la désexcitation par fluorescence peut conduire à un état métastable de durée de vie grande, c'est-à-dire qu'un certain pourcentage de molécules sont alors dans un état non réactif, le retour à l'état fondamental se faisant lentement.

D'autre part, les expériences réalisées ici ne nous permettent pas connaître l'ordre en molécule d'acide NBD-stéarique du processus. Il faudrait pour cela mesurer les temps caractéristiques du recouvrement de fluorescence pour différentes concentrations en molécules d'acide NBD-stéarique, puis ajuster le modèle théorique en fonction de l'ordre du processus. La variation de la quantité d'acide NBD-stéarique serait possible si l'on étudiait une solution d'acide NBD-stéarique dans un solvant. Il faut pour cela réussir à reproduire le même processus en solution, ce qui n'est peut-être pas possible. Actuellement, nous n'avons pas réussi à blanchir une solution d'acide NBD-stéarique, mais nous comptons poursuivre cette étude.

IV.2.b.v- Réaction photochimique possible

Dans l'hypothèse de la formation d'impuretés par réaction photochimique, le groupement fluorescent NBD porté par les molécules du cristal est la seule partie susceptible de réagir avec l'oxygène, à travers une réaction photochimique. Une telle réaction peut être due à la formation d'une liaison entre une molécule d'oxygène et un azote, comme le montre la figure IV.19. Ce processus conduit alors à la rupture des deux double-liaisons azote=carbone et à la formation d'un noyau aromatique. Cette possibilité, qui peut être réversible, nous a été suggérée par J.W. Verhoeven [17].

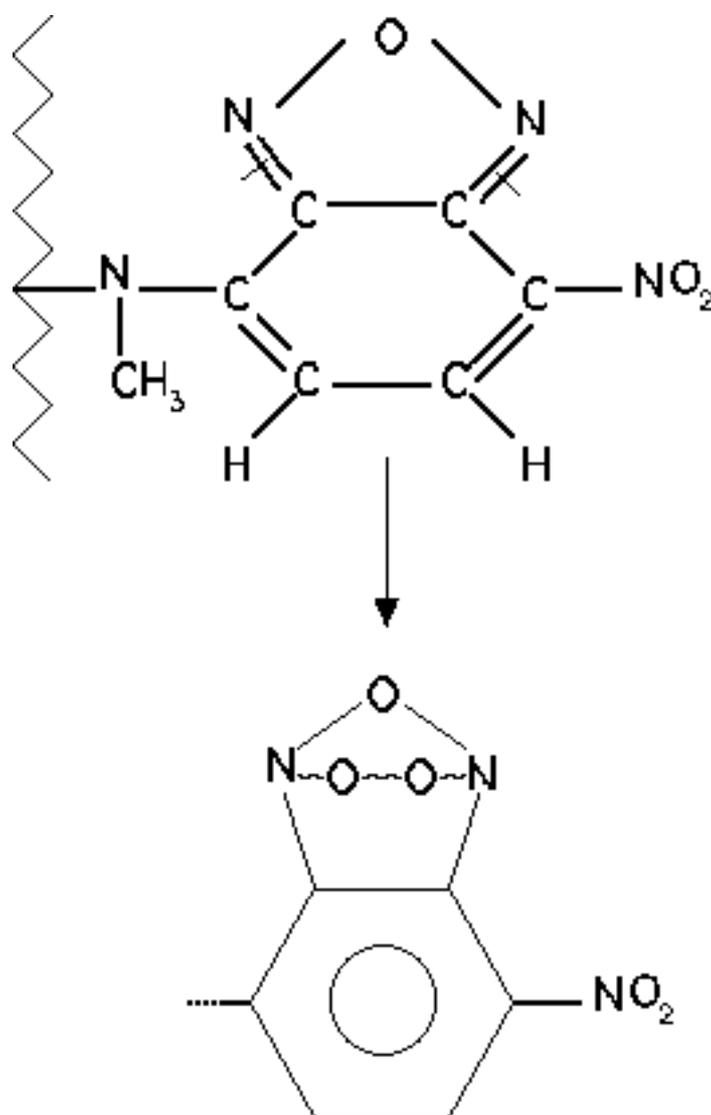


Fig. IV.19: Réaction photochimique réversible possible entre le groupement fluorescent NBD et l'oxygène de l'air.

La présence d'un tel aromatique dans la structure du solide serait détectable par spectroscopie à UV, mais il faudrait travailler en monocouche. Cette

expérience constitue une perspective dans la continuité de l'étude de ce phénomène mais semble difficile à réaliser. D'autre part, il n'est pas du tout sûr qu'une telle réaction soit réversible. Reste la possibilité d'insertion des molécules d'oxygène dans la structure cristalline par liaison de Van der Waals.

IV.3- Rôle des défauts dans la fusion du cristal

Les résultats qui vont être exposés dans cette partie ont pour but de décrire le rôle primordial des défauts du cristal dans les différents processus de fusion décrits dans la partie IV.1. Dans un premier temps nous allons mettre en évidence la présence de défauts dans le solide. Puis, l'étude de la fusion photochimique d'un cristal sous contrainte mettra en évidence la facilité de migration de ces défauts dans le solide.

IV.3.a- Fusion d'un joint de grains

Considérons la limite entre deux grains cristallins d'orientations différentes. Une telle limite, appelée joint de grains, a été décrite comme une rangée de dislocations identiques et régulièrement espacées, dans un modèle dû à Burgers. La figure IV.20 présente un joint de grains de faible angle θ . Les dislocations coins, formant une ligne de défauts, sont espacées d'une distance $D=b/\theta$, où b désigne la norme du vecteur de Burgers des dislocations [18].

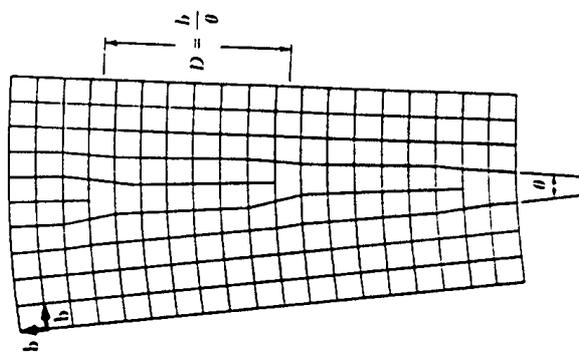


Fig. IV.20: Schéma d'un joint de grains de petit angle θ . Les dislocations coins sont régulièrement espacées d'une distance D .

Dans notre système d'étude, il est fréquent d'observer de tels joints de grains créés par la rencontre de deux bâtonnets qui ont crû dans des directions spatiales différentes. L'observation en microscopie de polarisation met parfaitement en évidence les régions d'orientations différentes. La figure II.21 montre une photo prise avec analyseur et polariseur croisés. Les observations sont effectuées en lumière bleue : on détecte donc la polarisation de la lumière de fluorescence. Les

cristaux dont les grands axes sont parallèles à l'un des polariseurs sont pratiquement invisibles alors que les bâtonnets orientés à 45° de l'un des polariseurs sont les plus lumineux.

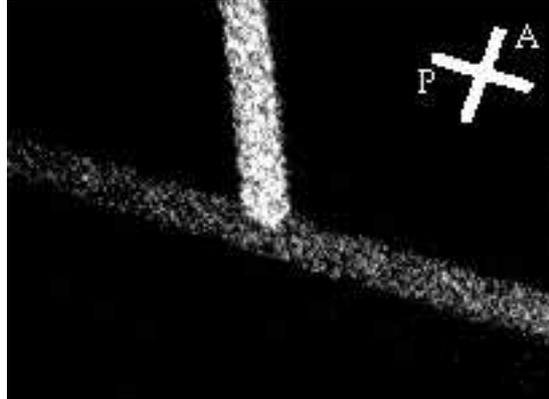


Fig. IV.21: Observation d'un joint de grains par microscopie de fluorescence avec lumière polarisée. Les bâtonnets qui ne sont ni parallèles à la direction de polarisation de l'analyseur (A) et à celle du polariseur (P) sont lumineux et les plus lumineux sont à 45° des deux directions.

Les joints de grains fréquemment observés sont caractérisés par un grand angle, angle de 30° à 90° entre les axes de polarisation des différentes régions (voir paragraphe II.3.c.iii). La figure IV.22.a montre un joint de grains observé en fluorescence directe.

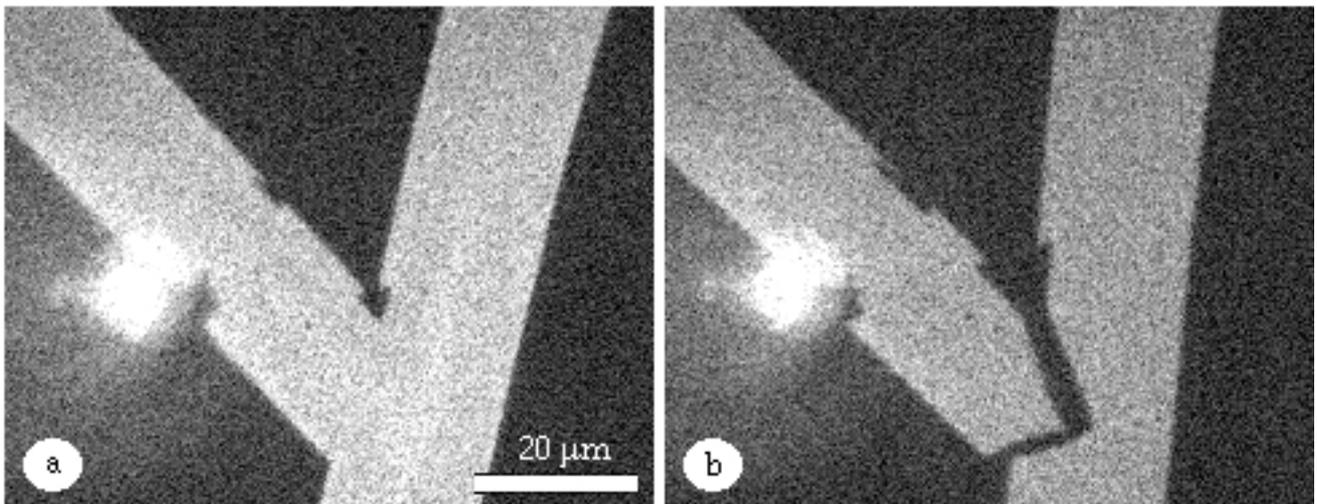


Fig. IV.22: Fusion d'un joint de grains de grand angle par éclairage en lumière bleue. En -a-, joint de grains avant éclairage; en -b-, après éclairage. Le point très lumineux à gauche de la structure solide correspond à la fibre de verre, vue en bout, utilisée pour immobiliser les solides.

Revenons maintenant aux expériences sur la fusion des cristaux qui ont été faites dans la partie IV.1 mais en nous intéressant ici plus particulièrement à la fusion des joints de grains.

Lors d'une décompression de la monocouche, la fusion des joints de grains est d'abord observée. Une structure sans défauts apparents, donc sans joint de grains, demande un taux de décompression plus élevé pour observer sa fusion. On observe le même phénomène, à savoir fusion préalable des joints de grains, en élevant la température de la monocouche. Cette observation reste valable pour la fusion par l'effet de l'éclairage. C'est par ce dernier processus que l'on a provoqué la fusion du joint de grains montré sur la figure IV.22.a. L'éclairage provoque le passage, en quelques secondes (typiquement entre 3 et 5 secondes), de la structure montrée en IV.22.a à celle où la fusion du joint de grains a eu lieu, figure IV.22.b . La figure IV.23 présente la fusion d'un joint de grains de très grand angle par l'effet de l'éclairage en lumière bleue.

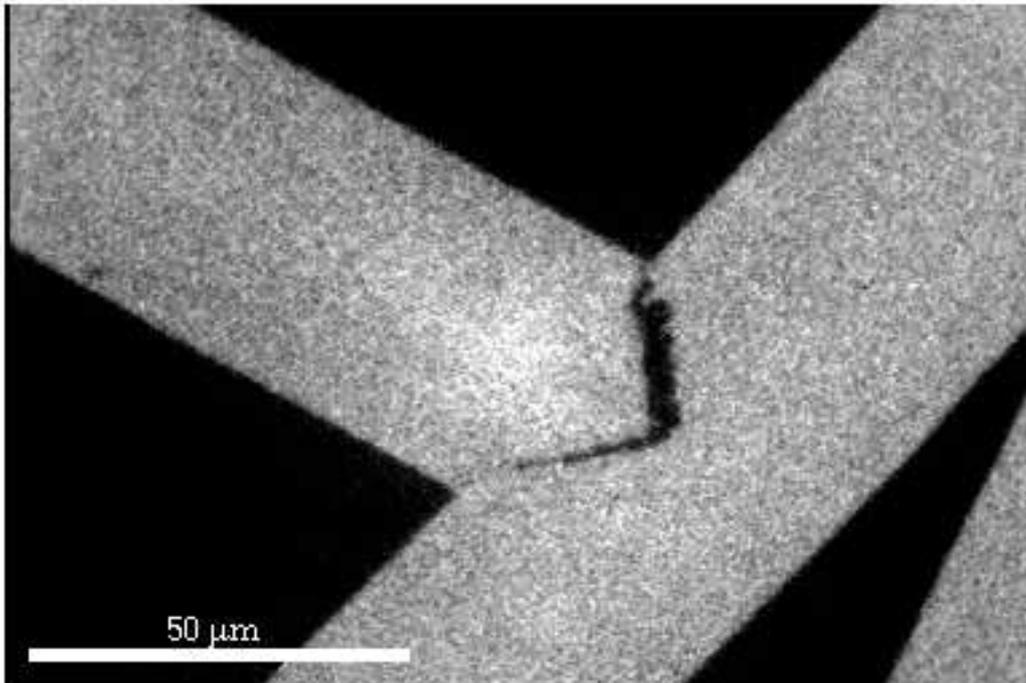


Fig. IV.23: Fusion d'un joint de grains de grand angle par l'effet de l'éclairage en lumière bleue.

Les mesures de temps de fusion de différents joints de grains par l'éclairage n'ont pas révélé une dépendance entre le temps de fusion du joint de grains et son angle caractéristique. Il est intéressant de comparer le temps d'éclairage nécessaire à nucléer le liquide le long d'un joint de grains (~5 secondes) et dans un cristal sans défauts apparents (>30 secondes).

Les défauts du cristal, ici les dislocations, semblent donc jouer un rôle essentiel dans les processus de fusion du cristal d'acide NBD-stéarique aussi bien pour la nucléation du liquide que pour la réaction photochimique avec l'oxygène.

IV.3.b- Fusion photochimique du cristal sous contrainte

Dans cette partie, nous allons montrer que les défauts jouent un rôle important dans le cristal à partir d'une observation surprenante, basée sur l'étude de la fusion d'un bâtonnet solide soumis à une déformation mécanique. Nous allons mettre en évidence à travers cette expérience, la présence et la dynamique de ces défauts dans le solide.

IV.3.b.i- Observations

Comme nous l'avons étudié dans la partie IV.2, l'éclairage d'un cristal conduit à la nucléation de liquide en différents points à l'intérieur du solide, telle que l'indique la figure IV.24 .

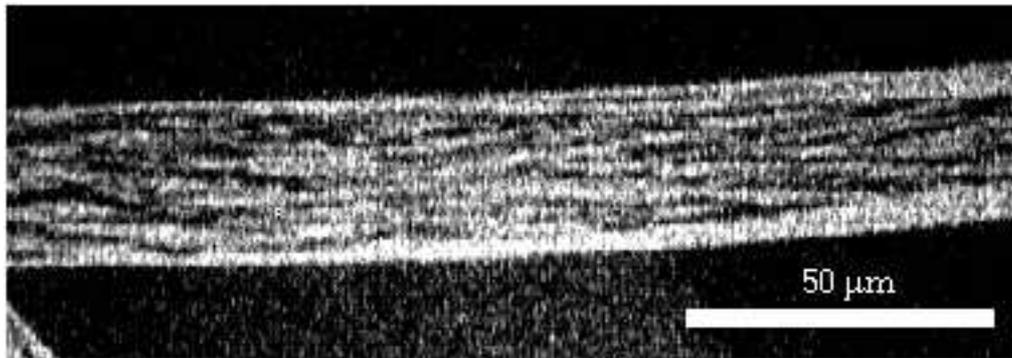


Fig. IV.24: Fusion par éclairage en lumière bleue, d'un cristal non déformé mécaniquement. Les parties en sombre à l'intérieur du solide correspondent au liquide nucléé.

Un cristal est maintenu fléchi dans le plan de l'eau à l'aide du dispositif présenté dans le paragraphe III.3.a.ii . L'éclairage du cristal courbé, à forte puissance et en lumière bleue, conduit à sa fusion après une durée égale à celle mesurée dans les précédentes expériences. Cependant, dans le cas du cristal fléchi, nous observons le liquide nucléé non plus n'importe où dans le cristal, comme c'est le cas pour un solide non déformé (figure IV.24), mais la fusion débute le long de la ligne neutre du cristal, c'est-à-dire là où la déformation est nulle (voir paragraphe I.2.c.ii). La figure IV.25-a montre la partie centrale d'un cristal soumis simultanément à une contrainte de flexion dans le plan de l'eau et à un éclairage intense en lumière bleue. On voit sur cette photo que le liquide a nucléé le long de la ligne neutre en contrainte, et conduit à la séparation longitudinale du solide en deux parties. La largeur de la ligne fondue est inférieure à 2 µm.

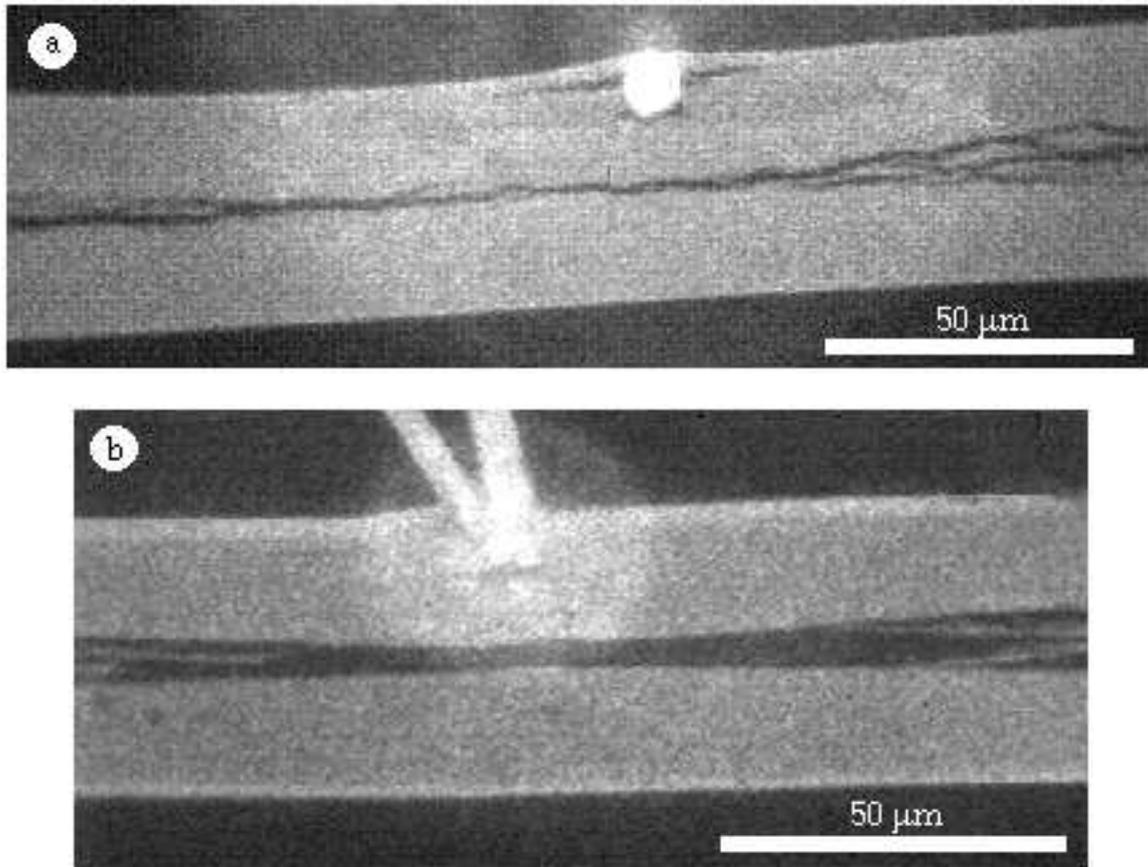


Fig. IV.25: Fusion d'un cristal par illumination en lumière bleue.

En -a-: partie centrale d'un cristal maintenu fléchi dans le plan de l'eau. Après environ 40 secondes d'éclairage intense en lumière bleue, avec l'intensité lumineuse utilisée, une ligne mince de liquide a nucléé dans le solide : le liquide a nucléé le long de la ligne neutre en contrainte, séparant ainsi longitudinalement le solide en deux parties.¹ En -b-: si l'éclairage est poursuivi, la ligne fondue s'élargie. (le point brillant correspond à une des trois fibres de verre utilisées pour courber le cristal).

La ligne fondue s'élargie ensuite (figure IV.25-b) jusqu'à ce que la relaxation des contraintes s'établisse. Les deux parties solides restantes n'étant plus sous contrainte, le liquide nucléé en des sites positionnés aléatoirement dans le cristal, comme dans le cas de la figure IV.24 .

Nous n'avons pas observé de dépendance entre le temps au bout duquel la nucléation du liquide apparaît et l'intensité de la contrainte appliquée.

Dans ce qui suit, nous allons montrer que la migration de défauts dans le cristal sous contrainte et la nucléation du liquide sur ces mêmes défauts expliquent bien les observations ci-dessus.

¹ On peut remarquer sur les photos -a- et -b- que le point d'appui a légèrement pénétré dans le cristal; l'éclairage à forte puissance a en effet fragilisé le cristal ou bien a fait fondre localement le cristal et a ainsi rendu possible la pénétration de la fibre de verre.

IV.3.b.ii- Comparaison avec la fusion thermodynamique

L'observation de la fusion d'un cristal sous contrainte constitue un fait surprenant car contraire, en apparence, à ce que prédit la Thermodynamique. En effet, dans le cas d'un cristal soumis à une contrainte quelconque, la fusion thermodynamique devrait être plus facile aux endroits où les contraintes sont maximales, de telle sorte que ces dernières sont relaxées par la fusion. C'est ce phénomène qui est décrit par la théorie de fusion locale d'un cristal sous contrainte externe. Dans ce modèle [19], Lifschitz calcule la taille du noyau de nucléation du liquide dans un solide soumis à une compression homogène. Lifschitz montre ainsi que la nucléation du liquide est plus facile lorsque le cristal est sous contrainte. Cette théorie ne tient évidemment pas compte des défauts qui peuvent servir de noyaux de nucléation.

Dans notre système expérimental, nous avons essayé d'observer la fusion thermodynamique d'un cristal soumis à une déformation mécanique. Pour cela, nous avons élevé la température d'une monocouche d'acide NBD-stéarique, tout en maintenant un cristal fléchi dans le plan de l'eau. Le résultat de cette expérience conduit à l'observation décrite sur la figure IV.26 . Dans cette figure, la fibre de verre utilisée pour déformer le cristal (ici la fibre médiane), a pénétré dans le solide ; aucune autre région du cristal n'apparaît être affectée par le processus de fusion.



Fig. IV.26: Fusion thermodynamique d'un cristal maintenu fléchi dans le plan de l'eau. Ici, la fusion est conduite par l'élévation de la température de la monocouche. (La flèche à l'extrémité droite de la photo indique une ligne sombre qui correspond à du liquide qui sépare le cristal étudié d'un autre cristal libre dans la monocouche.)

Plusieurs interprétations peuvent être faites de cette observation. Dans une première approche, on peut considérer que le liquide a nucléé autour de la fibre de verre et donc à l'endroit où la contrainte qui s'exerce dans le solide est

maximale. Cette interprétation semble alors être en accord avec la théorie de Lifshitz selon laquelle la fusion s'est développée à l'endroit où la déformation du solide est maximale. Dans une seconde approche, nous pouvons considérer la pénétration du point d'appui comme étant liée à une fragilisation du solide au voisinage de la fibre de verre. Les figures IV.25. a et b montrent la pénétration de la fibre de verre dans le solide fléchi, mais cette fois-ci, lors de la fusion par illumination. Cependant, contrairement au cas de la fusion par réchauffement, la pénétration est faible et on observe bien la présence du liquide le long de la ligne neutre du cristal fléchi. Dans la situation décrite sur la figure IV.26, une fois la fibre pénétrée dans le solide, le cristal n'est plus déformé et le rôle de la ligne neutre ne peut alors plus être mis en évidence dans la fusion thermodynamique. Le solide fond de la façon décrite au paragraphe IV.1.a.ii.

Aucune conclusion ne peut donc être tirée de nos observations concernant l'effet d'une déformation mécanique sur la fusion thermodynamique d'un cristal.

IV.3.b.iii- Fusion localisée dans un cristal déformé

Le temps de fusion est un paramètre de contrôle important dans nos expériences et peut varier de façon significative avec le nombre de centres de nucléation présents dans le cristal. Nous avons effectué une expérience consistant à mesurer le temps d'éclairage nécessaire à la fusion dans différentes régions d'un solide soumis à une déformation mécanique.

Il est possible, en effet, d'illuminer une zone restreinte du cristal en utilisant l'ouverture variable du diaphragme d'éclairage du microscope. Nous avons utilisé ce procédé pour illuminer une région de petite dimension située dans le cristal déformé. Le diamètre de la zone éclairée est environ égale à $25 \mu\text{m}$. Après une certaine durée d'éclairage, la nucléation du liquide a lieu. Celle-ci provoque une surpression dans la zone en question, ce qui conduit à la propagation très rapide de fissures dans la région préservée de l'éclairage. Après fusion, on observe le résultat représenté sur la figure IV.27.

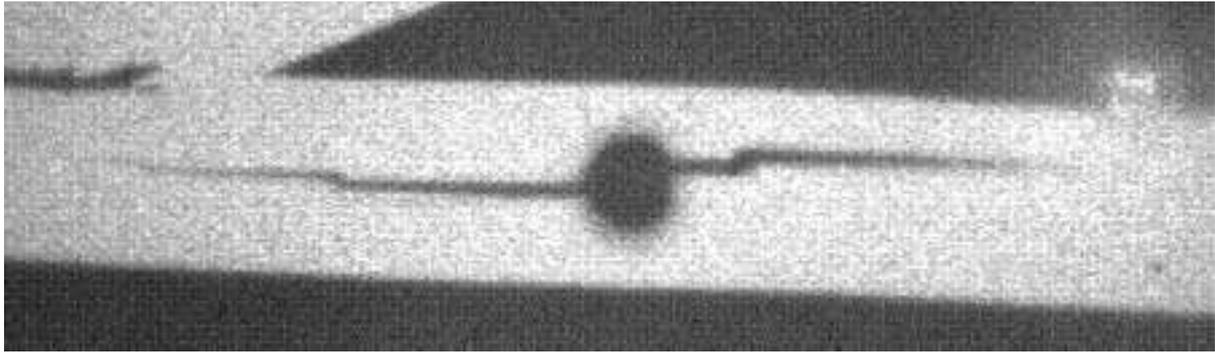


Fig. IV.27: Eclairage concentré dans une zone localisée au voisinage de la ligne neutre en contrainte du solide fléchi. Lorsque le liquide nucléé, deux fissures longitudinales se propagent très rapidement dans la région non éclairée du cristal (l'ouverture circulaire localisée au milieu du cristal a un diamètre de $25 \mu\text{m}$).

Plusieurs remarques peuvent être déjà faites sur cette observation.

- Le fait d'observer une fracture à l'intérieur du cristal souligne bien l'aspect solide du domaine ; de plus les fissures créées sont toujours dirigées suivant le grand axe du solide, ce qui révèle une forte anisotropie.
- En mesurant le rapport entre la surface solide initialement éclairée (de diamètre $25 \mu\text{m}$) et celle du liquide présent dans le solide après fusion (tenant ainsi compte de l'aire des fissures créées lors de la fracture), on obtient un facteur de 2,5 (moyenne obtenue sur 10 mesures).

Ce facteur est en très bon accord avec le rapport existant entre l'aire par molécule dans l'état solide et celle dans l'état liquide, pour la coexistence liquide-solide d'après le diagramme de phase (figure II.9). Ceci prouve d'une part que l'on a bien nucléé une phase liquide lors de l'éclairage et d'autre part que le système reste bien bidimensionnel au cours de la fusion, c'est-à-dire que le nombre de molécules quittant l'interface liquide-solide pendant le brusque processus de fusion est négligeable, voire nul (aux incertitudes de mesures près).

En appliquant cette procédure expérimentale, nous avons comparé le temps d'illumination nécessaire à observer la nucléation du liquide dans deux régions distinctes. En éclairant une région localisée au voisinage de la ligne neutre en contrainte nous mesurons le temps de fusion noté $t_{\text{ligne neutre}}$; en éclairant une région située de part et d'autre de la ligne neutre nous mesurons le temps de fusion noté t_{bord} . La figure IV.28 montre la partie d'un cristal maintenu fléchi, dans lequel deux régions distinctes ont été éclairées : la première située dans une zone proche d'un bord longitudinal du cristal a conduit à une mesure t_{bord} , et la seconde localisée au voisinage de la ligne neutre a permis une mesure $t_{\text{ligne neutre}}$.

Les mesures de $t_{\text{ligne neutre}}$ et de t_{bord} sont regroupées dans les diagrammes de la

figure IV.29 .

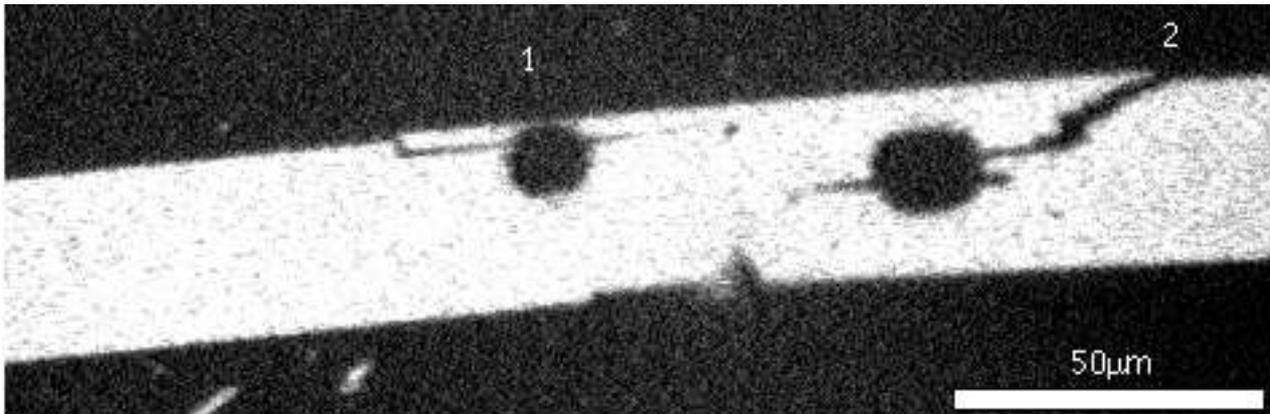


Fig. IV.28: Deux zones fondues, localisées dans deux régions distinctes d'un cristal fléchi. La première zone soumise à l'éclairage est celle située au bord du cristal (1). La rupture du cristal (2) s'est produite lors de la fusion de la seconde zone étudiée.

Chaque temps de fusion t_{bord} ou $t_{\text{ligne neutre}}$ a été mesuré sur un cristal différent. Quelques mesures ont cependant été effectuées sur un même cristal et donnent les mêmes résultats et conduisent à l'aspect du cristal représenté sur la figure IV.28. La difficulté de comparer les temps de fusion dans deux régions distinctes d'un même cristal réside dans le fait que les mesures doivent être effectuées avant que le cristal ne casse, comme cela a été le cas dans l'expérience montrée sur la figure IV.28 (indiqué en -2-).

Ces mesures montrent que :

$$\Delta t = t_{\text{bord}} - t_{\text{ligne neutre}} = 4 \pm 1 \text{ secondes,} \quad (\text{IV.8})$$

c'est-à-dire que le temps de fusion mesuré dans une région située de part et d'autre de la ligne neutre du cristal est supérieur de 4 secondes en moyenne au temps de fusion mesuré dans une région située au voisinage de la ligne neutre en contrainte.

Notons que si le cristal n'est pas courbé, l'écart Δt mesuré est de l'ordre de 1 seconde, qui est l'incertitude sur les mesures des temps de fusion. De plus, le temps de fusion dans la région soumise à une compression (côté concave du solide) ne semble pas différer du temps de fusion dans la zone en extension (du côté convexe).

On peut donc déduire de ces expériences que le nombre de centres de nucléation est plus élevé le long de la ligne médiane du cristal lorsque celui est courbé.

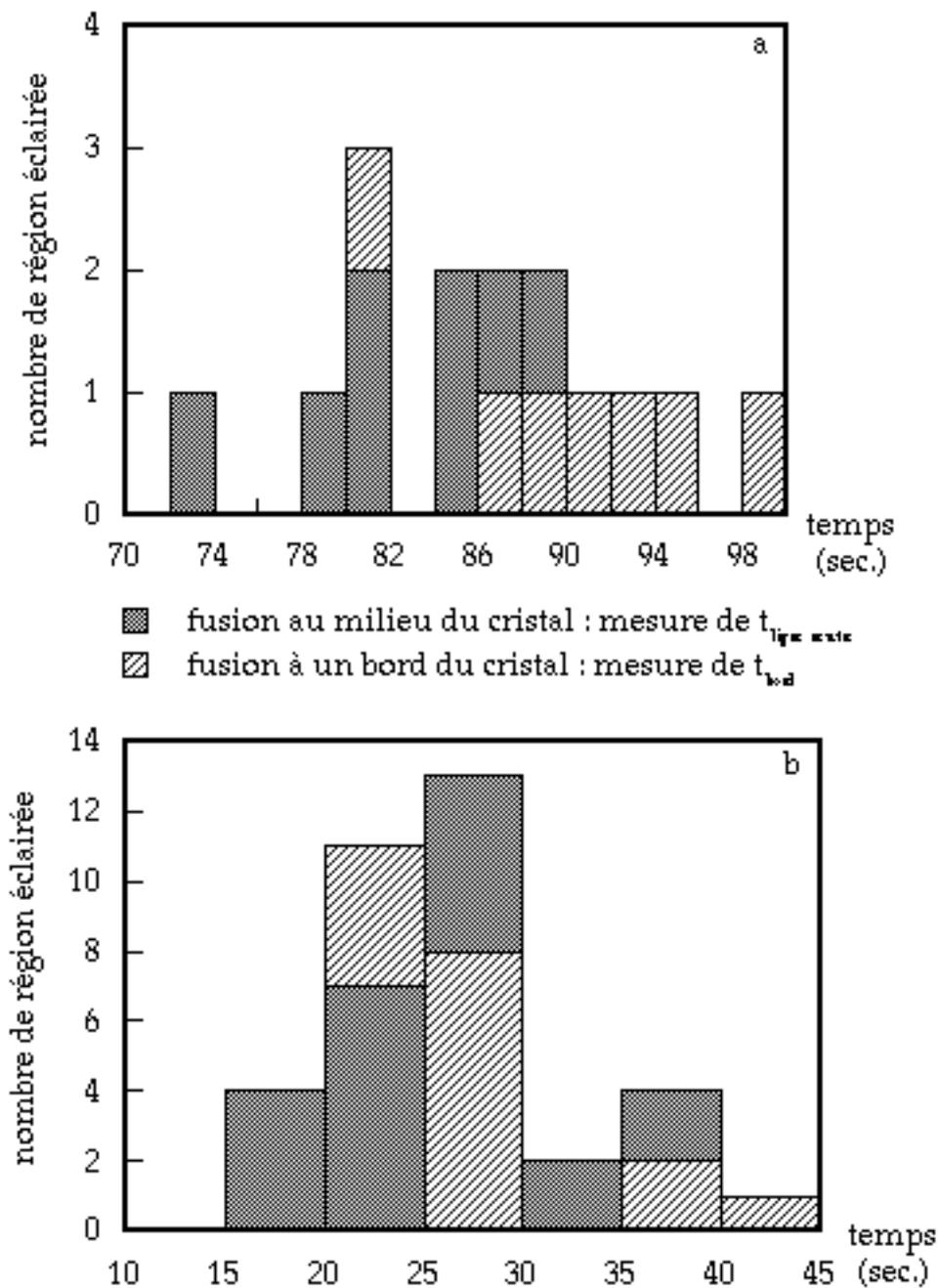


Fig. IV.29: Temps d'éclairage nécessaire à nucléer le liquide dans deux régions distinctes d'un cristal maintenu fléchi. Le diagramme -a- concerne une première série de mesures dans laquelle les cristaux, de largeur moyenne $60 \mu\text{m}$, fondent au bout d'un temps d'environ 80 secondes avec l'intensité lumineuse utilisée. Des cristaux dont la largeur varie de 30 à $50 \mu\text{m}$ ont été étudiés dans le diagramme -b-. Chaque mesure a été faite sur un cristal différent, excepté 3 cas dans lesquels deux mesures ont été effectuées sur un même cristal ; ces mesures sont incluses dans le diagramme -a-.¹

¹ Nous avons essayé, dans la mesure du possible, d'effectuer ces mesures sur des cristaux de largeur supérieure à $50 \mu\text{m}$ pour pouvoir comparer avec le moins de dispersion possible les temps de fusion dans les deux régions en question.

IV.3.b.iv- Mise en évidence de la migration de défauts

Le but de ce paragraphe est d'étudier le rôle du champ de déformation dans le processus de fusion, afin de comprendre le mécanisme présenté dans le paragraphe IV.3.b.i . Nous avons relâché la flexion préalablement appliquée au cristal, quelques instants avant sa rupture. Nous avons ensuite suivi le comportement du cristal.

La procédure expérimentale est la suivante.

Un cristal est préalablement soumis à une déformation de flexion connue, de manière à contrôler le temps de rupture du cristal. Dans cette expérience nous avons choisi un taux d'allongement de la ligne externe du cristal tel que : $\tau = 7,8 \times 10^{-4}$; la déformation correspond à un temps de rupture de l'ordre de 5 minutes, durée bien adaptée aux types d'expériences effectuées ici.

La flexion est relâchée un peu avant la rupture, au bout de 4 minutes. L'expérience consiste alors en deux étapes.

- *Dès la déformation relâchée, le cristal est éclairé.* Environ 40 secondes après le début de l'illumination, la fusion débute le long de son grand axe (figure IV.30), comme on l'observe dans le cas d'un cristal fléchi et simultanément éclairé.

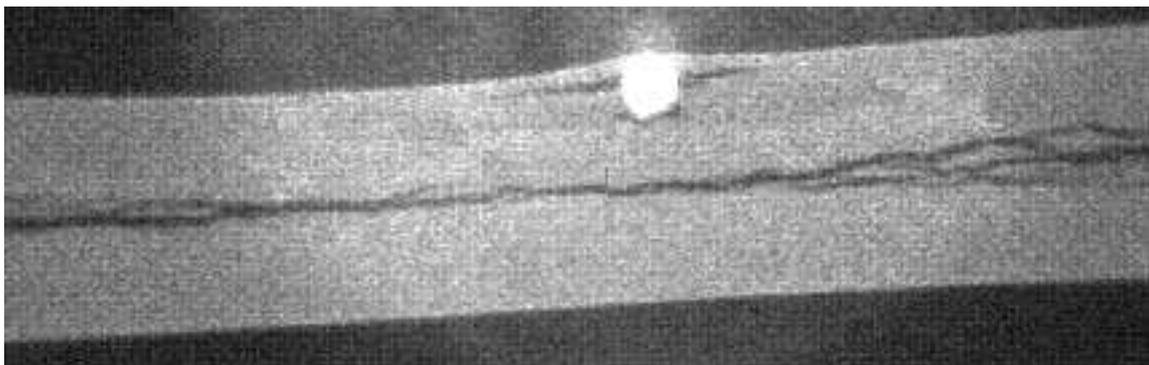


Fig. IV.30: Eclairage d'un cristal dès la déformation relâchée. Le liquide nucléé le long d'une ligne parallèle au grand axe du cristal, en son milieu. L'observation est la même que si le cristal était éclairé et simultanément fléchi.

- *Un certain délai sépare l'instant où le relâchement de la déformation est effectué et le début d'illumination du cristal.* Si une durée de l'ordre de 3 minutes ($=t_{\text{relaxation}}$) s'écoule entre le relâchement de la flexion et l'illumination, la fusion ne débute plus au milieu du cristal comme on l'observe sur la figure IV.24. La fusion débute alors en divers points distribués dans le

crystal, sans préférence pour la ligne située en son milieu. La fusion se propage à partir de ces points suivant des lignes grossièrement parallèles au grand axe du solide, comme le montre la figure IV.31 . Tout se passe comme si le cristal n'avait pas subi de déformation au préalable.¹



Fig. IV.31: La déformation appliquée au cristal a été relâchée au bout de 4 minutes. Une durée de 3 minutes sépare le relâchement de la flexion au début de l'éclairage. Une durée d'environ 40 secondes d'illumination sont nécessaires pour observer le début de la fusion du cristal. Le liquide commence à nucléer en des points distribués sans préférence observable.

Le résultat de cette expérience suggère que la nucléation du liquide s'effectue autour de défauts qui sont susceptibles de migrer dans un champ de déformation non uniforme, tel que la flexion. Un tel processus dynamique peut être mis en évidence en déduisant du résultat de l'expérience un coefficient de diffusion des défauts dans le cristal. En divisant le carré d'une distance typique sur laquelle diffusent les défauts (une demi-largeur de cristal) par le temps sur lequel s'effectue cette diffusion (les 3 minutes mesurées), on obtient :

$$D = \frac{(20 \mu\text{m})^2}{180 \text{ sec}} \approx 1 \mu\text{m}^2 \text{sec}^{-1} \quad (\text{IV.9})$$

Cet ordre de grandeur renseigne sur la diffusion des défauts dans la direction transverse du cristal.

IV.3.b.v- Une explication basée sur la migration de dislocations

Nous allons maintenant rechercher quels sont les défauts susceptibles de migrer vers la ligne neutre en contrainte dans un cristal maintenu fléchi. Pour cela il faut prendre en compte le champ de déformation auquel sont soumis les

¹ L'expérience a été réalisée avec une déformation donnée du cristal. Nous n'avons donc pas mesuré de dépendance entre la durée $t_{\text{relaxation}}$ et l'intensité de la déformation appliquée au cristal.

défauts et qui est décrit dans le paragraphe II.2.c.ii .

α - Instabilité d'une dislocation dans le champ de contrainte :

Nous nous sommes penché sur le devenir d'une dislocation, isolé dans le cristal soumis à une contrainte de flexion. Un tel défaut du réseau cristallin est en effet plus apte à migrer vers la ligne neutre en contrainte du cristal que les défauts ponctuels (interstitiels, lacunes,...) pour la raison exposée ci-dessous.

La figure IV.32 représente une dislocation "coin" orientée de telle façon que la demi-ligne supplémentaire soit perpendiculaire au grand axe du solide. Une telle dislocation est caractérisée par le pas, noté a , du réseau cristallin. Si elle se trouve dans la région étirée du solide fléchi, l'extension de la zone en question provoque une dilatation du pas du réseau et donc une instabilité de la dislocation. De même, si la dislocation est située dans la partie comprimée du système, la compression du réseau la rend instable. Dans les deux cas, la dislocation va chercher à atteindre soit le bord du cristal soit le lieu du cristal qui reste non déformé malgré le champ de contrainte appliqué. Ce lieu est la ligne neutre en contrainte du solide.

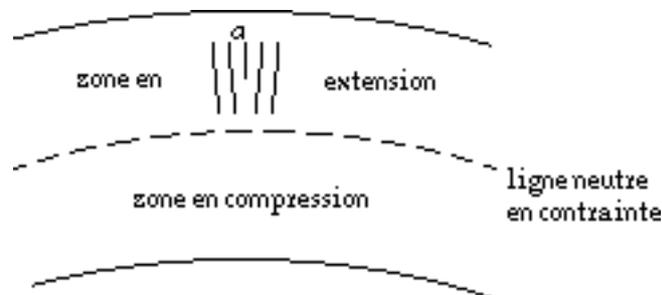


Fig. IV.32: Dislocation coin dans la zone en extension d'un cristal fléchi.

Ainsi, intuitivement, les dislocations sont de bons candidats pour expliquer la migration de défauts vers la ligne neutre en contrainte du solide fléchi. Nous allons maintenant appuyer cette explication par des considérations liées au calcul de forces auxquelles sont soumises des dislocations dans un cristal fléchi.

β - Mouvement d'une dislocation :

Le mouvement d'une dislocation peut s'effectuer suivant deux processus [20]. Le premier correspond au mode de "glissement". On désigne ainsi le mouvement d'une dislocation le long d'une direction fixe qui contient le

vecteur de Burgers ; cette direction est appelée ligne de glissement. Ce processus s'effectue par basculements des liaisons atomiques et sans transport de matière (voir figure IV.33-a).

Le second processus décrivant la mobilité d'une dislocation est la "montée". Le mouvement a alors lieu perpendiculairement à la ligne de glissement. Ce processus nécessite un transport de matière: émission ou absorption d'atomes du réseau cristallin (voir figure IV.33-b). C'est pourquoi la montée est moins favorable énergétiquement que le glissement.

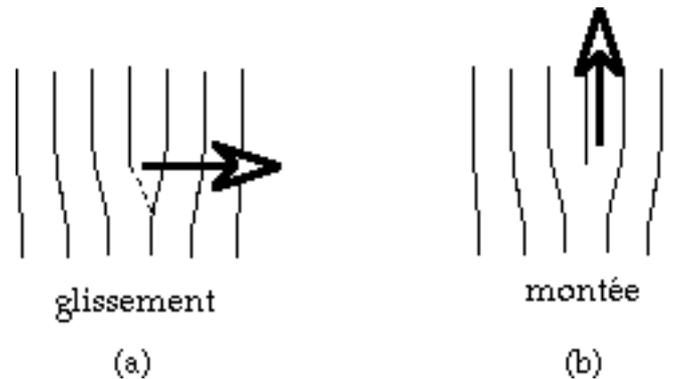


Fig. IV.33: *Mouvements possibles d'une dislocation coin dans un solide. En -a-: glissement par basculements des liaisons moléculaires; en -b-: montée nécessitant un processus de migration de défauts ponctuels.*

La valeur mesurée pour le coefficient de diffusion ($D \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ d'après IV.20) peut être comparée aux estimations faites par Bruinsma et al. [21] pour le mouvement de dislocations dans une structure bidimensionnelle. D'après ces estimations, le coefficient de diffusion associé au "glissement" d'une dislocation est de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, tandis que celui dû au processus de "montée" est de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

La valeur D mesurée dans notre système ne permet pas de trancher entre les deux modes de mouvement possibles d'après les estimations données. Toutefois, la connaissance des forces auxquelles sont soumises les dislocations sous l'action du champ de contrainte régnant dans le solide fléchi, va nous donner des informations importantes à ce sujet.

γ - Force élastique agissant sur une dislocation :

Une dislocation, de vecteur de Burgers \mathbf{b} ($b \sim \text{pas du réseau} = 15 \text{ \AA}$), est soumise, de la part du champ de contraintes établi dans le milieu supposé isotrope, à la force de Peach et Koehler [22] définie par :

$$\mathbf{F}_{PK} = \bar{\sigma} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{u}_z \quad (\text{IV.10})$$

où $\bar{\sigma}$ est le tenseur des contraintes élastiques dans le solide, et \mathbf{u}_z un vecteur unitaire perpendiculaire au plan du solide.

Pour décrire la force qui s'exerce sur une dislocation, nous devons considérer les différentes orientations que peuvent prendre les dislocations, i.e., les vecteurs de Burgers, dans le solide. Conformément aux notations de la figure IV.34, deux cas principaux sont envisageables.¹

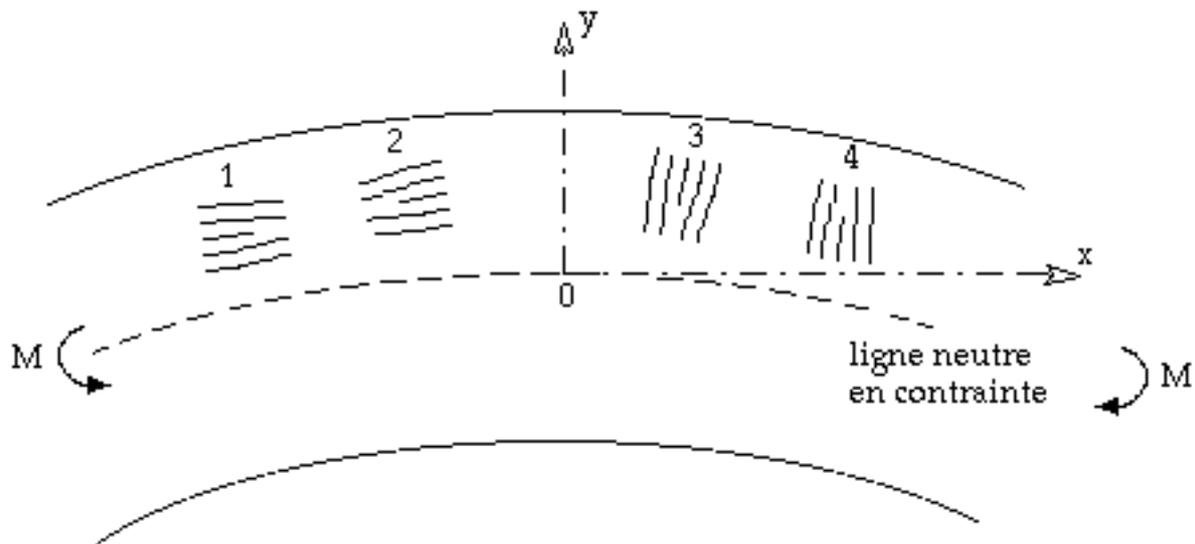


Fig. IV.34: Les quatre orientations possibles des dislocations dans le solide. On notera u_x et u_y les vecteurs unitaires portés par les deux axes correspondants.

- Dans le cas des dislocations représentées en -1- et -2-, le vecteur de Burgers a la même direction que le petit axe du solide (axe y). La force \mathbf{F}_{PK} , dirigée suivant l'axe $0y$, qui s'exerce sur ces dislocations est :

$$\mathbf{F}_{PK} = -\sigma_{xy} b \mathbf{u}_y \quad (\text{IV.11})$$

La contrainte de cisaillement σ_{xy} est alors responsable de la migration des dislocations dans la direction transverse du cristal. D'après la relations I.26, la norme de cette force s'écrit :

¹ Nous ne faisons apparaître que les forces dirigées selon l'axe des y.

Dans les cas représentés en 1 et 2 sur la figure IV.34, la force suivant l'axe des x est nulle.

Dans les cas 3 et 4, la force agissant horizontalement sur les dislocations est due aux cisaillements :

$$\mathbf{F}_{PK} = \sigma_{xy} b \mathbf{u}_x.$$

la force suivant l'axe des x est nulle.

$$F_{PK} = \frac{f_y b}{I} \cdot \left(\frac{l^2}{4} - \frac{y^2}{2} \right)$$

où l'on a utilisé les notations du paragraphe I.2.c : f_y est l'effort tranchant, I le moment d'inertie du cristal fléchi ($l^3/12$) et où y représente la distance qui sépare la dislocation de la ligne neutre en contrainte.

La variation de σ_{xy} dans le cristal fléchi est représentée sur la figure I.26 .

La force est maximale au niveau de la ligne neutre ($y=0$) et s'annule aux bords du solide. Les dislocations migrent par "glissement" vers les bords du cristal, la ligne neutre n'est pas une position d'équilibre pour les dislocations.

- Prenons maintenant le cas où le vecteur de Burgers est dirigé suivant le grand axe du cristal (axe $0x$) : *orientations -3- et -4-* . La force de Peach et Koehler est dirigée suivant la direction transverse du solide, et s'écrit alors :

$$F_{PK} = -\sigma_{xx} b u_y \quad (IV.12)$$

Compte tenu de l'expressions I.24, la norme de la force s'écrit :

$$F_{PK} = \frac{E b}{R} \cdot |y| \quad (IV.13)$$

où E est le module d'Young dans la direction longitudinale du cristal, R le rayon de courbure caractérisant la flexion appliquée et où y représente la distance qui sépare la dislocation de la ligne neutre en contrainte.

La variation de σ_{xx} dans le cristal fléchi est représentée sur la figure I.26 .

Cette force induit le mouvement des dislocations dans la direction transverse du solide par un processus de "montée". La valeur de cette force s'annule le long de la ligne neutre du solide qui constitue par conséquent une position d'équilibre possible pour les dislocations.

Suivant l'orientation du vecteur de Burgers (-3- ou -4-) les dislocations migreront soit vers la ligne neutre soit vers les bords du cristal.

Cette étude qualitative des forces agissant sur les dislocations dans le solide montre donc que certaines dislocations sont attirées vers la ligne neutre en contrainte et y restent piégées, formant ainsi un lieu privilégié pour la

nucléation de noyaux liquides.

δ- Quelques valeurs numériques :

- Dans le champ de contrainte qui règne à l'intérieur du cristal courbé, la force de Peach et Koehler provoque le mouvement de certaines dislocations le long d'une direction transversale du solide, conformément à la figure IV.35 .

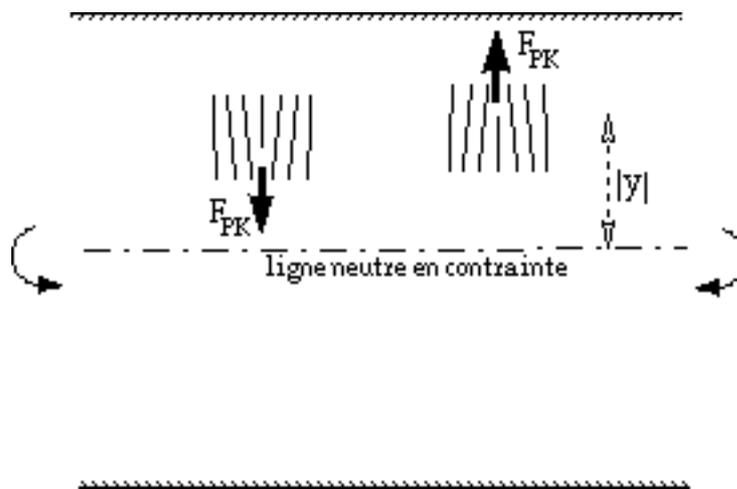


Fig. IV.35: Mouvement de dislocations dans la direction transversale du cristal, par un processus de "montée" induit par la force de Peach et Koehler F_{PK} . Le sens des forces est fonction de l'orientation du vecteur de Burgers de la dislocation (le sens des forces indiqué sur cette figure est arbitraire).

Le module d'Young longitudinal du solide étant connu, l'ordre de grandeur de la force agissant sur une dislocation peut être obtenu à partir de l'expression IV.13 :

$$F_{PK} = \frac{E b}{R} \cdot |y|$$

Nous estimerons F_{PK} en prenant une valeur typique de la déformation appliquée au cristal :

– $\tau=10^{-3}$ pour le taux d'allongement de la ligne externe du cristal ;

– le rayon de courbure du solide correspondant est, d'après l'expression III.1 : $R=2$ cm, pour un cristal de largeur égale à $40 \mu\text{m}$.

Ainsi pour $E=(3660\pm 1300)$ mN/m, et $b=15\text{\AA}$, il vient :

$$F_{PK}(\text{N}) = (3 \pm 1) \times 10^{-13} |y(\mu\text{m})|, \quad (\text{IV.14})$$

où l'on exprime la distance $|y|$ séparant la dislocation de la ligne neutre en contrainte en microns.

Cette valeur peut-être comparée à l'ordre de grandeur des forces agissant sur des dislocations par exemple dans les métaux. Pour un métal contenant une densité de dislocations égale à 10^{10}cm^{-2} , caractérisé par un réseau cristallin de pas $b=2.5\text{\AA}$ et de module de cisaillement $\mu=7 \times 10^6 \text{ N.cm}^{-2}$, la force cherchée est estimée à 10^{-13} N [19], en accord avec la force évaluée dans notre modèle.

Il est intéressant de comparer la force F_{PK} à la force, $F_{interaction}$, qui s'exerce entre deux dislocations de même vecteur de Burgers b et distantes de r . En effet, comme l'indique la figure IV.36, deux dislocations se repoussent si elles ont des vecteurs de Burgers identiques (a) et s'attirent si leurs vecteurs de Burgers ont des sens opposés (b).

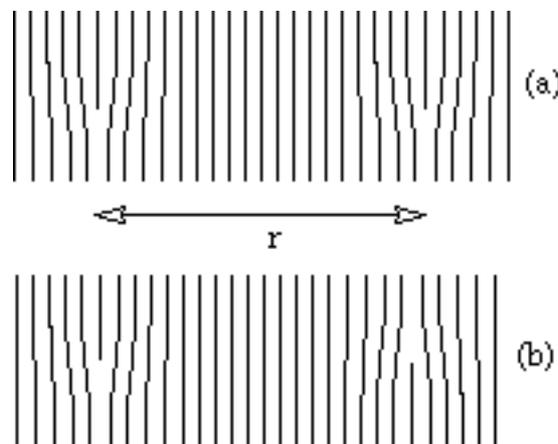


Fig. IV.36: Interaction entre deux dislocations coins distantes de r . Dans le cas où les dislocations interagissant ont des vecteurs de Burgers égaux (a), les dislocations se repoussent ; par contre, si les vecteurs de Burgers ont des sens opposés, il y a attraction des dislocations (b).

La force $F_{interaction}$ est donnée par l'expression IV.15 en dimension deux.

$$F_{interaction} = \frac{E b^2}{8 \pi r} \quad (IV.15)$$

Pour deux dislocations séparées de $r=1 \mu\text{m}$, $F_{interaction} = \frac{3 \times 10^{-13}}{r(\mu\text{m})} \text{ N}$, dans le cristal étudié.

- La force de Peach et Koehler F_{PK} donne à une dislocation une vitesse d'entraînement proportionnelle au coefficient de diffusion, d'après la loi d'Einstein :

$$v = \frac{D \cdot F_{PK}}{kT} \quad (IV.16)$$

La connaissance du coefficient de diffusion D des dislocations dans le cristal (expression IV.9) permet d'évaluer la vitesse d'entraînement d'une dislocation dans le champ de contrainte appliqué, à température ambiante :

$$v(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) = 60 \cdot y(\mu\text{m}) \quad (IV.17)$$

- Calculons l'énergie d'une dislocation située dans le champ de contrainte, à une distance y de la ligne neutre et attirée vers celle-ci. Cette énergie est donnée par l'expression suivante :

$$W = \int_0^y F_{PK}(u) du = \int_0^y \frac{E b}{R} u du, \quad (IV.18)$$

c'est-à-dire $W(y) = 1.4 \times 10^{-19} y^2$, où la distance y est exprimée en microns et l'énergie W en Joules. Il est clair, sur cette dernière expression, que l'énergie d'attraction des dislocations est grande devant l'énergie thermique $k_B T$ pour $y \geq 1 \mu\text{m}$. Ainsi les dislocations s'accumulent rapidement très près de la ligne neutre.

Cette remarque est en accord avec nos observations concernant le début de la fusion dans un cristal courbé. La fusion débute en effet le long de la ligne neutre, sur une largeur inférieure à $2 \mu\text{m}$, comme le montre la figure IV.30 .

L'initiation de la fusion apparaît donc particulièrement sensible à la présence de défauts du cristal, et nos observations sont en accord avec un modèle de nucléation de liquide sur les défauts du cristal.

IV.4- Propriétés des bords du cristal

Dans les parties précédentes, nous avons éclairci le processus de fusion conduit par l'illumination du cristal. Le rôle primordial des défauts dans l'initiation de la fusion a été d'autre part mis en évidence. Les expériences présentées jusqu'ici ne nous ont cependant pas renseigné sur les propriétés inhabituelles présentées par les bords du cristal lors des processus de fusion. Cette partie est destinée à dégager les caractéristiques des bords solides et à proposer une explication concernant leur résistance à la fusion.

IV.4.a- Propriétés

Dans le but de nous éclairer sur le mécanisme qui conduit à la fusion étudiée, nous allons maintenant présenter d'un point de vue qualitatif certaines caractéristiques des bords d'un cristal, qui se sont dégagées de nos observations.

α - Reproductibilité des expériences :

La mesure de la largeur des bords solides résiduels est peu précise, car limitée par la résolution du microscope (1 μm). Il est cependant clair que la largeur de ces bandes solides est reproductible d'une expérience à l'autre et ne dépend pas de la largeur du cristal initial ; celle-ci peut s'étaler de quelques microns à plus de 60 μm , suivant la monocouche étudiée. Nous évaluons la largeur des bords à 2 μm .

Cette remarque laisse penser que des cristaux de largeur inférieure à 2 μm ne fondent pas dans les mêmes conditions expérimentales. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fabriqué des cristaux très fins et observer leur comportement sous l'effet de l'éclairage en lumière bleue. La meilleure expérience a été effectuée sur un cristal légèrement effilé à ses extrémités, ces dernières ayant une largeur au plus égale à 2 μm . L'effet de l'éclairage sur un tel domaine conduit au résultat présenté sur la figure IV.37 . La durée de l'illumination et sa puissance sont les mêmes que celles utilisées dans les expériences précédentes.

La fusion a lieu dans la partie centrale du solide, et non à ses extrémités, plus

minces, qui résistent à la fusion.

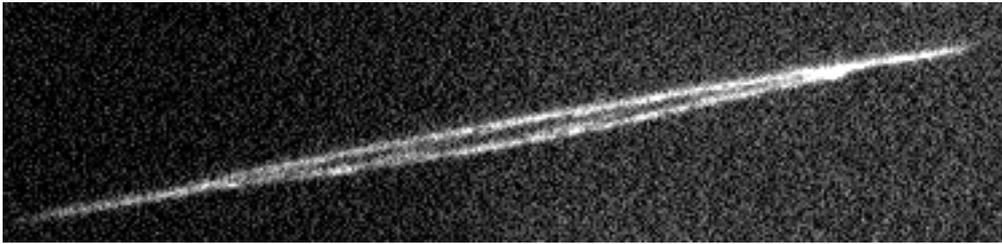


Fig. IV.37: *Solide effilé soumis à l'effet de l'éclairage en lumière bleue. Ce domaine solide a été obtenu par une compression lente d'une phase liquide dense. La largeur de l'extrémité du domaine est d'environ $2\ \mu\text{m}$.*

Cette expérience suggère donc l'existence d'une largeur critique des cristaux, au-dessous de laquelle ceux-ci résistent à la fusion.

β - Photoblanchiment des solides :

Dans la partie IV.2, nous avons présenté une étude du photoblanchiment comme réponse du cristal à une excitation lumineuse de forte intensité et de courte durée. Nous avons cependant omis de préciser que le photoblanchiment n'affecte pratiquement pas les bords du cristal. On peut observer ce phénomène par exemple sur la figure IV.25 . La photo montre des bords dont l'intensité de fluorescence n'a pas diminuée.

La première observation de ce phénomène nous a laissé penser à une croissance lente du cristal suivant sa largeur. Dans ce cas, il serait possible de mesurer une augmentation de largeur sur une longue durée. Un tel changement n'a pas été observé sur des temps supérieurs à une heure, prouvant la stabilisation de la forme du solide.

Le fait que le processus de photoblanchiment explicité dans la partie IV.2 ne soit pas applicable dans tout le cristal, reste obscur.

γ - Elasticité des bords vue de façon qualitative :

Intéressons nous quelques instants au caractère élastique des bords d'un solide. Cette propriété est clairement mise en évidence sur la figure IV.38 . La photo en question montre un cristal dont la plus grande partie a été illuminée, exceptés ses extrémités qui ont gardé ainsi leur forme initiale. La formation de la phase fondue, dont la densité est environ trois fois plus faible que celle du solide,

a entraîné le gonflement du cristal.

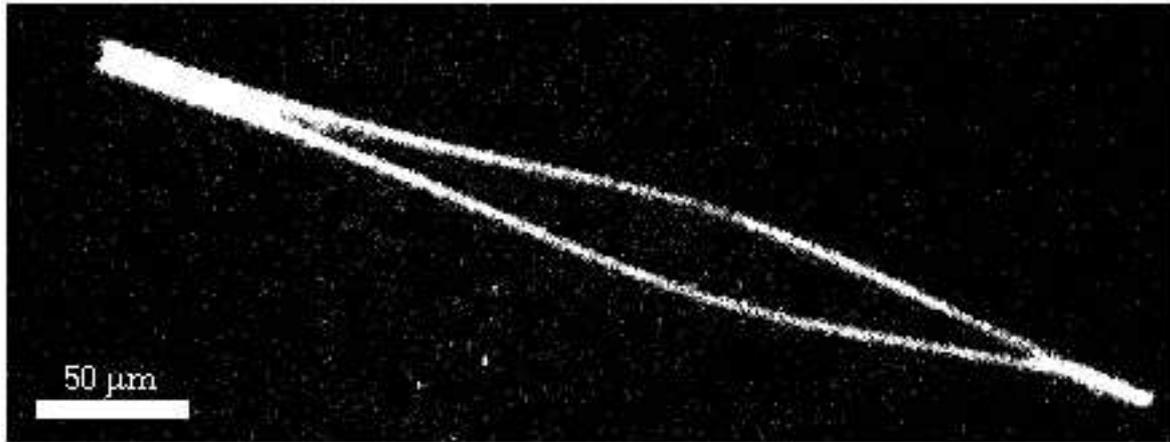


Fig. IV.38: *Seule la partie centrale du cristal a été illuminée ce qui explique que ses extrémités n'aient pas fondu.*

Cette observation montre le caractère solide des bords qui résistent à la fusion. Il serait d'ailleurs intéressant d'étudier l'élasticité de ces bandes solides comme l'a fait H. Bercegol pour le cristal entier [23]. La mesure du module d'Young d'un bord isolé serait cependant très délicate du fait de sa faible largeur : les forces nécessaires à sa flexion sont par conséquent très faibles. Cette mesure risquerait d'impliquer d'importantes incertitudes expérimentales. Cette expérience n'a pas été tenté pour le moment.

IV.4.b- Possibilité de diffusion de défauts dans le cristal

Afin d'obtenir des renseignements supplémentaires sur le mécanisme qui conduit à ces observations, nous avons suivi au cours du temps le comportement des bords d'un solide sous l'effet de l'illumination. Dans cette perspective, deux nouveaux bords peuvent être créés dans le cristal, en pratiquant une ligne de fracture quasiment parallèle aux bords longitudinaux. Ce sont en effet les bords parallèles au grand axe du solide qui nous intéressent. La procédure est la même que celle décrite dans le paragraphe IV.3.b.ii . Une région de faible dimension, localisée à l'intérieur du cristal, est illuminée jusqu'à ce qu'elle fonde. La différence importante d'aire par molécule entre la phase liquide et la phase solide induit une fissure pratiquement parallèle aux bords longitudinaux du bâtonnet, du fait de ses propriétés mécaniques anisotropes : deux nouveaux bords sont créés dans le cristal (figure IV.39-a).

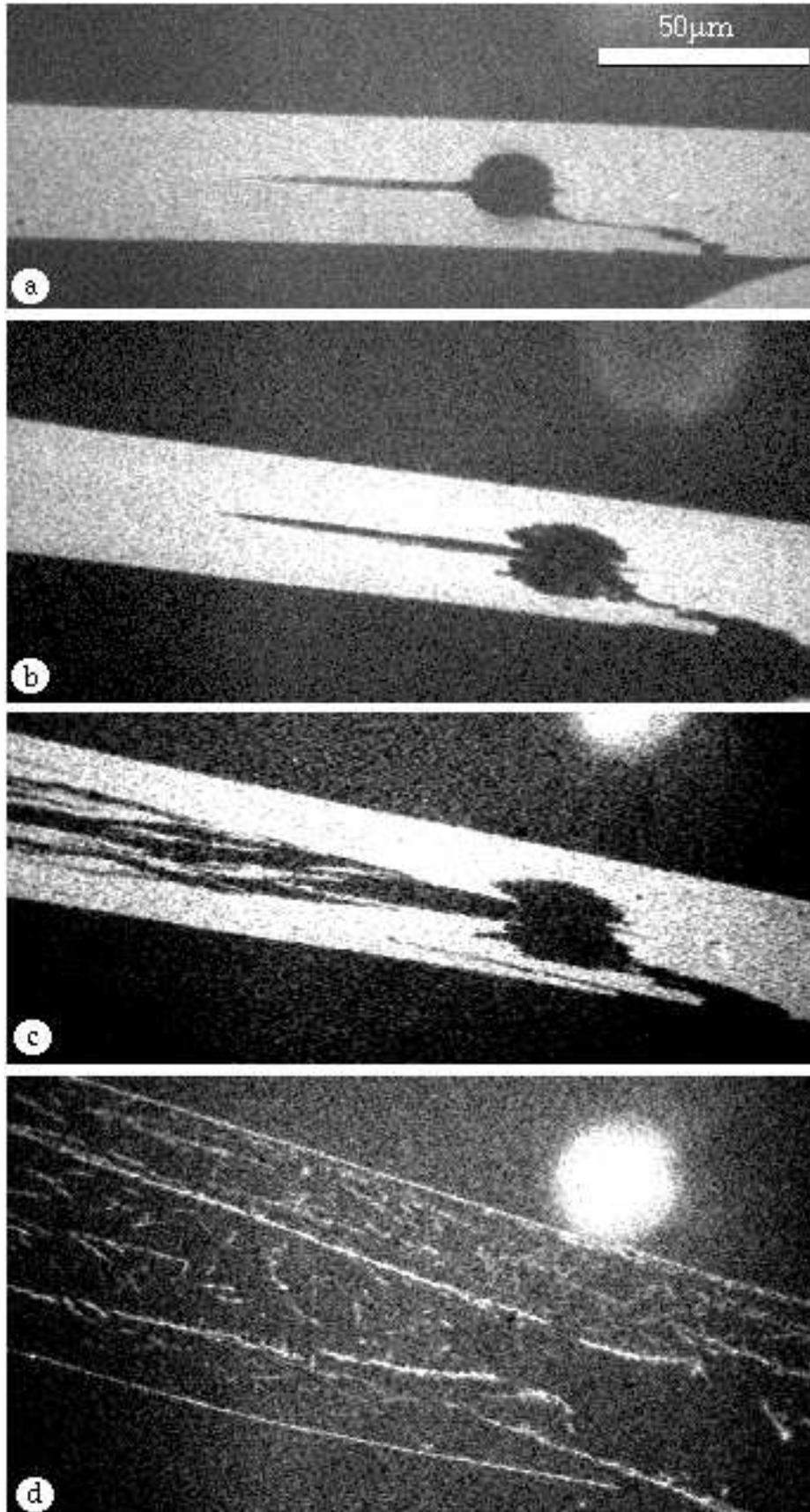


Fig. IV.39: Rupture et fusion d'un cristal bidimensionnel. En -a-: création de nouveaux bords parallèles aux bords longitudinaux du cristal. En -b-: 20 minutes après leur création, début de l'illumination. En -c-: fusion pendant l'illumination. En -d-: les bords créés résistent à la fusion .

La fusion du cristal par l'effet de l'éclairage en lumière bleue conduit aux observations surprenantes suivantes.

- Si nous éclairons le cristal, un court instant après que les nouveaux bords aient été bords créés, ceux-ci fondent en même temps que l'intérieur du solide.
- Par contre, si une durée suffisante s'écoule entre l'instant où les bords sont créés et le début de l'éclairage, nous observons un changement de comportement des bords internes au cristal : les bords créés résistent à l'éclairage comme nous allons l'expliquer maintenant.

Dans l'expérience présentée sur la figure IV.39, nous avons attendu une durée de 20 minutes entre l'instant où les nouveaux bords sont créés (figure IV.39-a) et le début de l'illumination du cristal (figure IV.39-b). Pendant cette durée, le cristal ne subit aucune excitation lumineuse et nous avons vérifié que la largeur des parties solides séparées par la fissure interne reste bien constante. Cette dernière remarque permet d'affirmer que les bords internes au cristal, présentés sur la figure IV.39-b, sont bien les bords initialement créés 20 minutes plus tôt.

L'illumination du cristal de la figure IV.39.b conduit à sa fusion comme le montre la figure IV.39-c (cliché pris au cours de l'éclairage). Cependant, contrairement au cas où l'on éclaire le cristal aussitôt après la création des bords, nous constatons cette fois que les nouveaux bords créés résistent à la fusion : nous observons donc quatre longues bandes solides, comme le montre la figure IV.39-d.

Ce résultat s'est avéré reproductible : le temps nécessaire à observer le changement de comportement des nouveaux bords est de l'ordre de 20 à 30 minutes. Il y a donc évolution des bords avec le temps.

Deux processus peuvent alors être déduits des résultats de cette expérience.

- On peut envisager l'existence d'une phase différente dans les bords du cristal. Une restructuration de ces bords nécessiterait une durée de l'ordre de celle mesurée dans notre expérience (~20 minutes). Des structures induites par des effets de surface ont été mises en évidence dans des cristaux-liquides en dimension trois [24]. Cependant, ces observations ont été faites sur des échelles de longueur bien inférieures au micron. Toutefois, il existe dans les films monomoléculaires, tels que celui étudié dans nos expériences, des forces à longues portées d'origine dipolaire. Les dipôles en question sont portés par les chaînes des molécules constituant la monocouche. Les composantes des dipôles perpendiculaires au plan du film interagissent et sont ainsi responsables de l'existence de ces forces à longues portées dans le solide.

Cependant, l'observation d'un cristal par microscopie de fluorescence en lumière polarisée ne révèle aucune différence entre les bords et l'intérieur du solide. De plus, les expériences de diffraction électronique, répétées dans plusieurs parties du solide [16], n'ont révélé que l'existence d'une seule phase dans le solide. Enfin, les bords présentent les caractéristiques d'un solide comme le coeur du cristal (voir figure IV.38 et IV.4.a γ).

- Le deuxième mécanisme suggéré par cette expérience est que la fusion prend place autour de défauts qui sont repoussés des bords du cristal, même en l'absence de contrainte extérieure. L'absence de défauts dans les bords du cristal, sur une largeur d'environ 2 μm et donc l'absence de centres de nucléation aussi bien pour la fusion que pour la réaction photochimique, entraînerait une résistance des bords au processus de fusion. Ce mécanisme est lié à la diffusion des défauts dans le solide.

Cette dernière hypothèse est à rapprocher des résultats de la partie IV.3, dans laquelle nous avons mis en évidence le rôle important des défauts dans la fusion du cristal ainsi que leur mobilité. Plusieurs points restent cependant obscurs. Le comportement des dislocations avec les bords d'un cristal peut être compris comme l'interaction de ces dislocations avec leurs images (dislocations images dont le vecteur de Burgers a un sens opposé à celui de la dislocation objet). L'interaction d'une dislocation avec son image est attractive, ce qui signifie que les dislocations sont attirées vers le bord et donc expulsées du cristal.

IV.4.c- Fusion dans un cristal bidimensionnel d'un autre amphiphile

L'étude du cristal d'acide NBD-stéarique a révélé des propriétés inhabituelles concernant la fusion des solides. Nous avons voulu comparer cette étude à la fusion d'une autre phase dense bidimensionnelle. Pour cela, nous avons fait quelques observations sur la fusion de domaines denses d'un film monomoléculaire constitué d'une autre molécule fluorescente : l'acide NBD-laurique (ou acide NBD-dodécanoïque). Il s'agit d'un acide gras linéaire comportant 12 carbones ; le groupement fluorescent NBD est positionné sur le 12^{ème} carbone de la chaîne, c'est-à-dire en bout de chaîne cette fois.

Les films d'acide NBD-laurique ont été étudiés par P. Muller [25]. Ils présentent, comme les films d'acide NBD-stéarique, une même transition entre une phase liquide isotrope sombre et une phase dense brillante et anisotrope, à une pression de surface de l'ordre de 5 dyn/cm à 20°C. La phase dense apparaît sous forme de domaines en amandes, présentant deux pointes comme le montre la figure IV.40 .

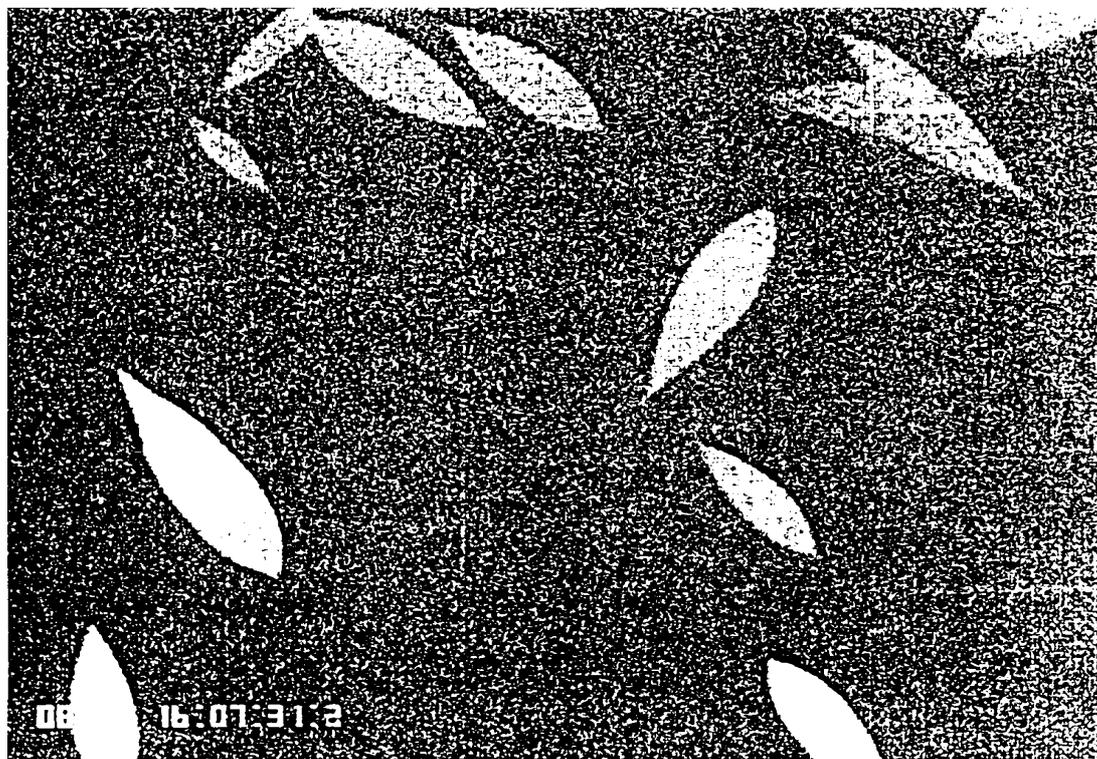


Fig. IV.40: Observation par microscopie de fluorescence d'un film d'acide NBD-laurique sur la plateau de coexistence. Les domaines brillants constituent la phase dense en coexistence avec le liquide expansé. La taille de l'image est de 1500 par 1000 microns. Le cliché a été obtenu par P. Muller.

Ces domaines sont peu stables et avec le temps il y a apparition de collapse, c'est-à-dire que des cristaux tridimensionnels très brillants se développent, surtout à partir du centre des amandes. De plus, pour ces molécules dont la chaîne aliphatique comporte 12 carbones, la dissolution est assez rapide. Ce phénomène est nettement observé : dans les domaines denses d'acide NBD-laurique, on observe des cavités de liquide bidimensionnel se former aléatoirement à l'intérieur des domaines ou à leur surface, environ 30 minutes après leur formation, à température ambiante. Après une durée de l'ordre de l'heure, on n'observe plus que la coexistence entre une monocouche dans l'état liquide et le produit collapsé. La phase dense de l'acide NBD-laurique est donc métastable. Il n'a pas été prouvé que ces domaines en forme d'amande possédaient un caractère solide cristallin. Toutefois leur résistance mécanique

semble prouver qu'il s'agit de solides et leurs propriétés optiques révèlent une forte anisotropie.

Nous avons étudié la fusion de ces domaines denses par deux processus différents : par décompression de la monocouche et par éclairage en lumière bleue à forte puissance. Les deux processus conduisent à la même observation : le liquide nucléé en différents points du domaine, localisés n'importe où dans son volume et à sa surface, comme le montre la figure IV.41 .

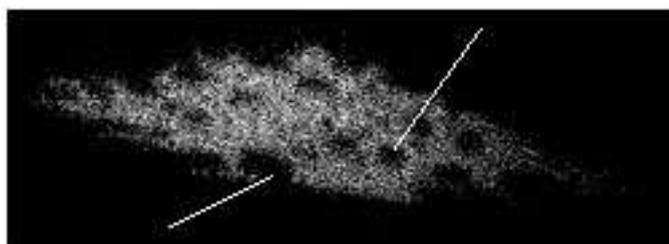


Fig. IV.41: *Domaine d'acide NBD-laurique fondu par éclairage intense en lumière bleue pendant une durée d'environ 2 minutes (intensité lumineuse maximum du microscope). Lors de la fusion du domaine, des cavités liquides bidimensionnelles apparaissent à sa surface et dans son volume. Les deux traits indiquent deux endroits où le liquide a nucléé : l'un à l'intérieur du domaine, l'autre à sa surface. La longueur de l'image fait 200 μ m.*

Les observations de la fusion sur la monocouche d'acide NBD-laurique ne montrent pas de particularité des bords des domaines.

Remarques :

Une image identique à celle présentée sur la figure IV.41 peut-être obtenue sans éclairage, quelques dizaines de minutes après formation des domaines du fait de la dissolution lente des molécules. La fusion par éclairage en lumière bleue qui est présentée ici, a été effectuée seulement quelques minutes après la formation de la phase dense pour écarter le plus possible l'effet de la dissolution directe des molécules.

D'autre part, nous n'observons pas la fusion se propager dans des directions privilégiées comme dans le cas des cristaux d'acide NBD-stéarique. Ceci est probablement lié au fait que lors de la fusion, la pression de la goutte liquide reste faible car les molécules s'éliminent par dissolution. Il n'y a pas de surpression pour fracturer le solide. L'anisotropie mécanique des domaines d'acide NBD-laurique, si elle existe, n'est donc pas révélée par la fusion.

IV.5- Conclusion

Nous avons étudié la fusion des cristaux d'acide NBD-stéarique, en équilibre avec leur phase liquide, par trois processus différents : deux processus thermodynamiques (abaissement de la pression à l'intérieur du cristal et élévation de sa température) et un processus induit par l'illumination du cristal. Les trois processus de fusion conduisent à des observations similaires, indiquant ainsi l'existence d'un mécanisme commun dans l'initiation de la fusion. Celle-ci débute à l'intérieur du cristal et à partir des extrémités du bâtonnet solide. Les deux bords longitudinaux résistent à la fusion, laissant deux bandes solides alors que le volume du cristal a complètement fondu.

La fusion par illumination a été le premier point à éclaircir. Le mécanisme responsable de ce phénomène s'est avéré lié à la présence d'oxygène environnant le cristal. L'évolution des propriétés de ce dernier, après qu'il ait subi une excitation lumineuse de courte durée, montre l'existence d'un mécanisme photochimique réversible. De plus, l'observation du photoblanchiment du solide lors d'une illumination, a souligné ce caractère réversible. La fusion par illumination résulte d'une réaction photochimique réversible entre la molécule constituant le solide et l'oxygène de l'air, conduisant ainsi à l'abaissement du point de fusion du cristal.

La plupart des études effectuées sur des systèmes bidimensionnels sont basées sur la théorie de Kosterlitz-Thouless. Dans ce modèle, la fusion est initiée par le désappariement et la prolifération de dislocations libres. Le rôle primordial des défauts dans le processus de fusion a été mis en évidence dans notre système. Ainsi, les observations concernant la fusion de joints de grains dans notre système a révélé le rôle important des défauts dans la fusion du cristal. Ces défauts agissent comme des centres de nucléation autour desquels prend place la fusion. D'autre part, la fusion d'un cristal, soumis à une déformation mécanique, débute le long de la ligne neutre suivant laquelle la déformation s'annule. Une explication possible de ce dernier phénomène est liée à la migration rapide de défauts vers la ligne neutre, où ceux-ci s'accumulent. Nous avons montré que les tels que les dislocations coins peuvent expliquer le processus observé, en comparant leur mobilité dans notre système à celle dans des systèmes

bidimensionnels modèles.

Finale­ment, une modification du comportement des bords du cristal au cours du temps, a été démontrée. Il semble que le mécanisme responsable de la résistance des bords longitudinaux devant la fusion, soit liée à la diffusion lente de défauts hors de ces bords. Cependant, plusieurs points restent incompris : notamment la valeur importante de la largeur des bords résiduels, au moins quand on la compare aux échelles d'interactions entre défauts.

Aucun autre système bidimensionnel ne présente les mêmes caractéristiques quant à la fusion observée, à notre connaissance.

Conclusion générale

Les deux thèmes abordés au cours de l'étude du cristal bidimensionnel d'acide NBD-stéarique nous ont montré des caractéristiques non observées à trois dimensions. Plutôt que de résumer les conclusions des deux parties qui constituent cette thèse, nous pouvons retenir les deux faits principaux suivants que nous avons mis en évidence.

D'une part les expériences de rupture différée ont montré que le temps au bout duquel le cristal se rompt est entièrement déterminé par la déformation à laquelle il est soumis. D'autre part, la fusion du cristal, bien qu'en équilibre avec sa phase liquide, a révélé un phénomène surprenant : l'intérieur du solide fond bien avant ses bords longs. Nous avons tenté d'expliquer cette dernière observation par l'absence de centres de nucléation, i.e. défauts, dans les bords du cristal, conséquence possible de leur répulsion des bords du solide. Cette hypothèse est cohérente avec nos résultats concernant la rupture différée. En effet, le délai qui s'écoule avant la rupture d'un cristal a été attribué à l'absence de défauts et la nucléation spontanée de micro-fissures à l'endroit où le maximum de contrainte (extension) est réalisé, c'est-à-dire le bord convexe. D'autre part, l'étude de la fusion d'un cristal déformé suggère une grande mobilité de défauts, telles que des dislocations, qui n'est pas sans impliquer une certaine plasticité du solide. Celle-ci n'a pas été observée dans nos expériences, compte tenu de la résolution du microscope (de l'ordre du micron) et montrent que ces défauts doivent être en nombre très limité. Les explications avancées pour comprendre la rupture et la fusion du cristal bidimensionnel étudié ne sont donc pas contradictoires. Un certain nombre d'observations restent cependant incompréhensibles. Notamment la résistance des bords à la fusion, sur une largeur importante comparée au pas du réseau cristallin, reste un sujet à réflexions. Il serait intéressant d'effectuer une étude de la structure cristalline d'un bord isolé, par diffraction électronique, afin d'obtenir sa structure cristalline. Celle-ci ne semble pas différente du reste du cristal d'après nos observations microscopiques. La mesure du module d'Young d'un bord constitue une autre perspective. La méthode utilisée par Hervé Bercegol, pour étudier l'élasticité du cristal entier, semble difficilement applicable à un bord de largeur si faible (2 microns). Il est cependant envisageable d'exercer une déformation d'un bord isolé par un autre procédé, application d'une pression bidimensionnelle induite par un flux de

liquide par exemple.

L'étude du photoblanchiment du cristal présente lui aussi des propriétés de réversibilité non encore observée à notre connaissance. Le rôle de l'oxygène de l'air est fondamental. Nous n'avons pas pu expliciter ce rôle car l'ordre de la réaction en concentration en NBD ne peut être déterminé puisque cette concentration est fixée. Des expériences en volume sont envisagées, si nous réussissons à blanchir les molécules en solution. La molécule d'acide NBD-laurique donne elle aussi des cristaux à deux dimensions, dont l'étude à peine commencée au Laboratoire pourrait être instructive. Enfin il serait intéressant de trouver des molécules complètement différentes capables de construire d'autres monocristaux à deux dimensions.

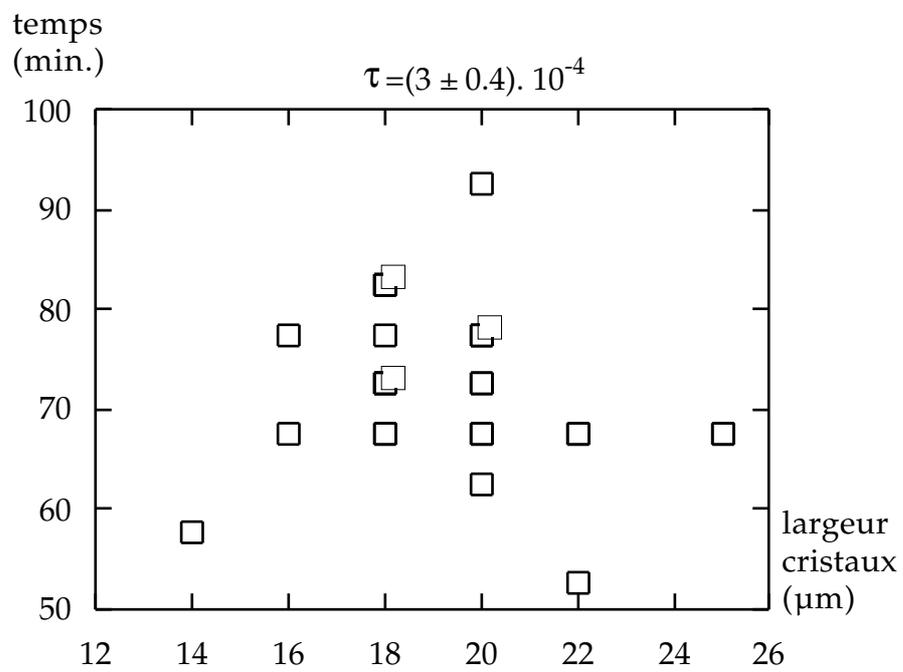
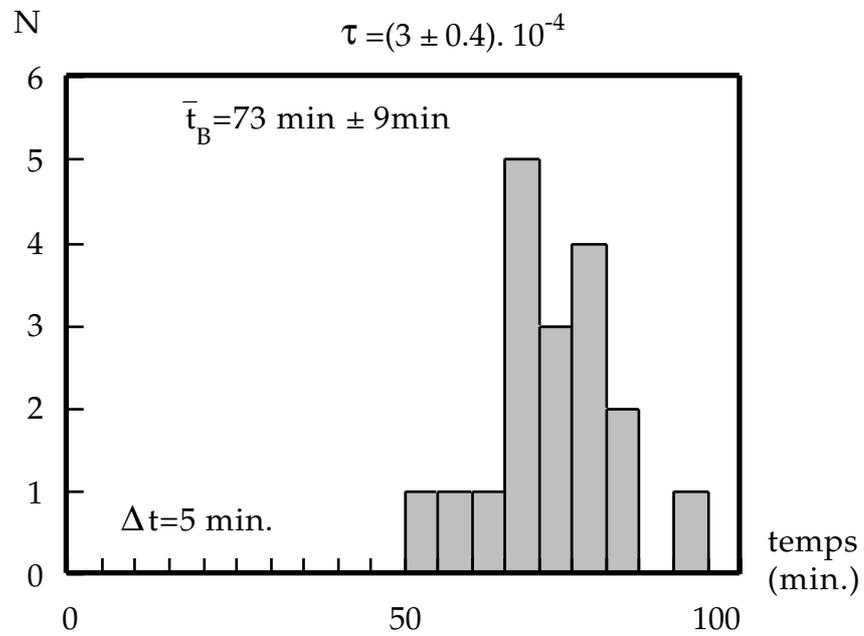
Annexes

Annexe A.1

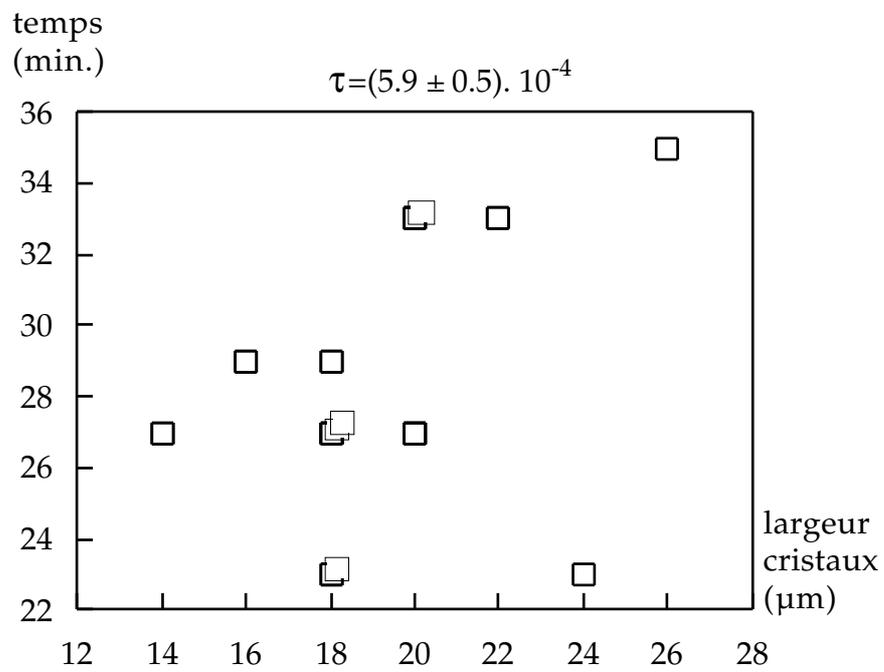
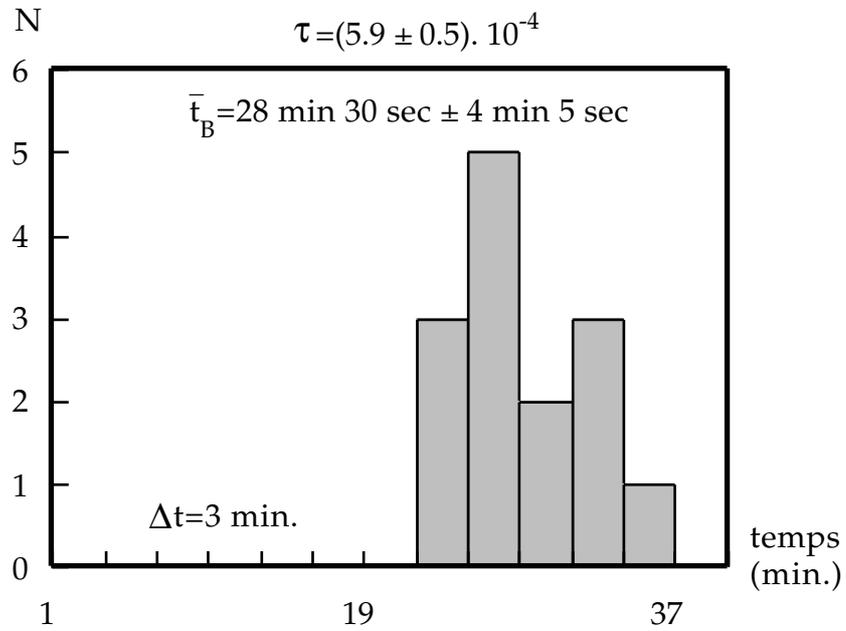
Temps de rupture fonction de la déformation

Nous donnons ci-dessous l'ensemble des résultats obtenus sous forme de diagrammes. Le nombre de cristaux cassés dans un intervalle de temps Δt est représenté en fonction du temps de rupture, pour un taux d'extension τ donné. Le temps moyen de rupture est indiqué sur chaque diagramme. Le temps Δt correspond à l'intervalle en temps entre chaque observation. A chacun de ces diagrammes est adjoit un diagramme décrivant le temps de rupture en fonction des largeurs des cristaux étudiés. Ce dernier permet de montrer que le temps de rupture est indépendant de la largeur des cristaux.

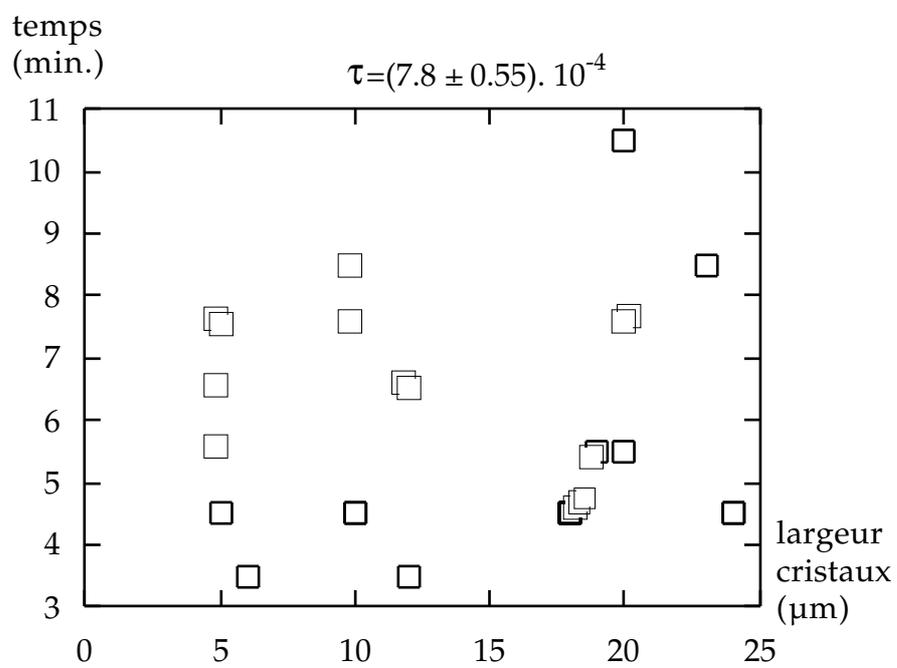
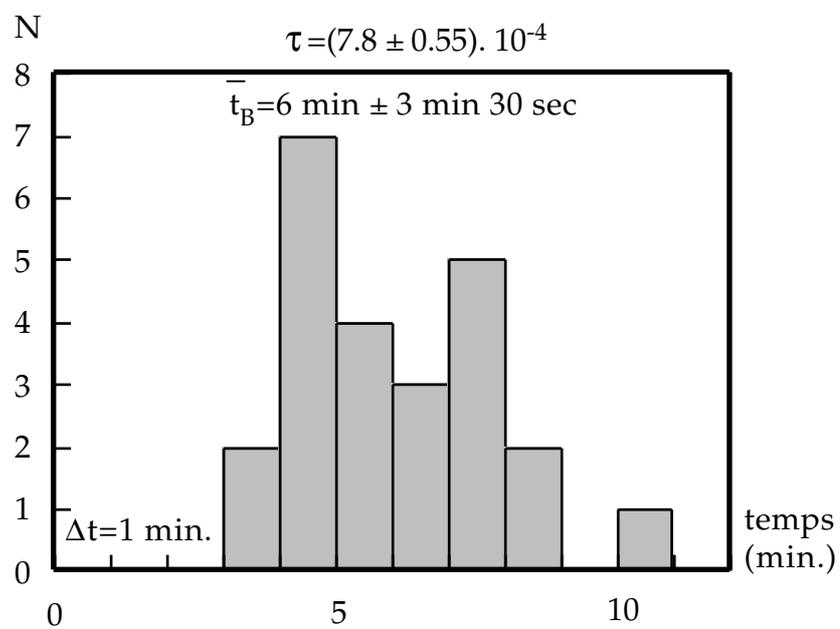
I



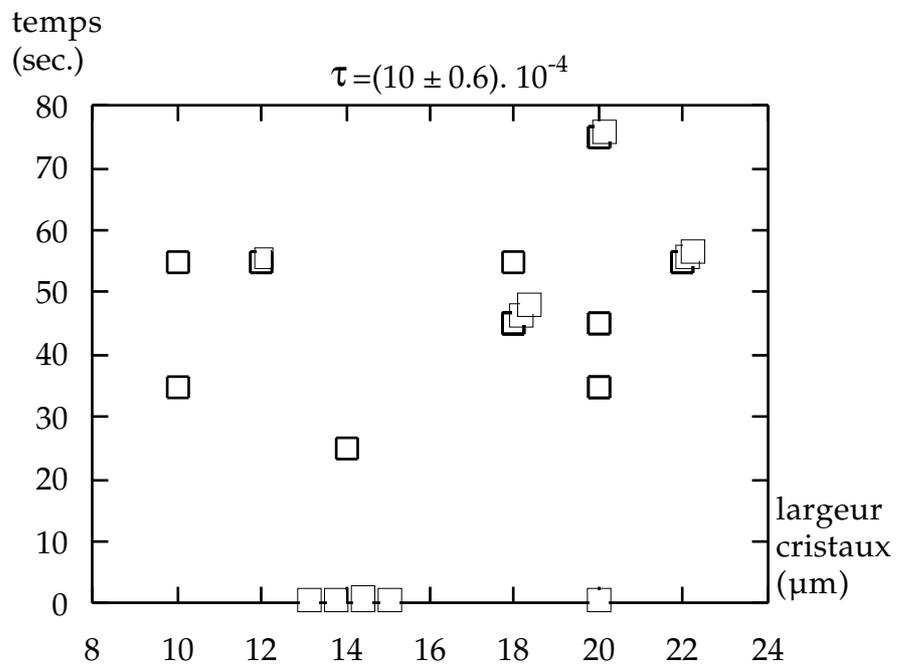
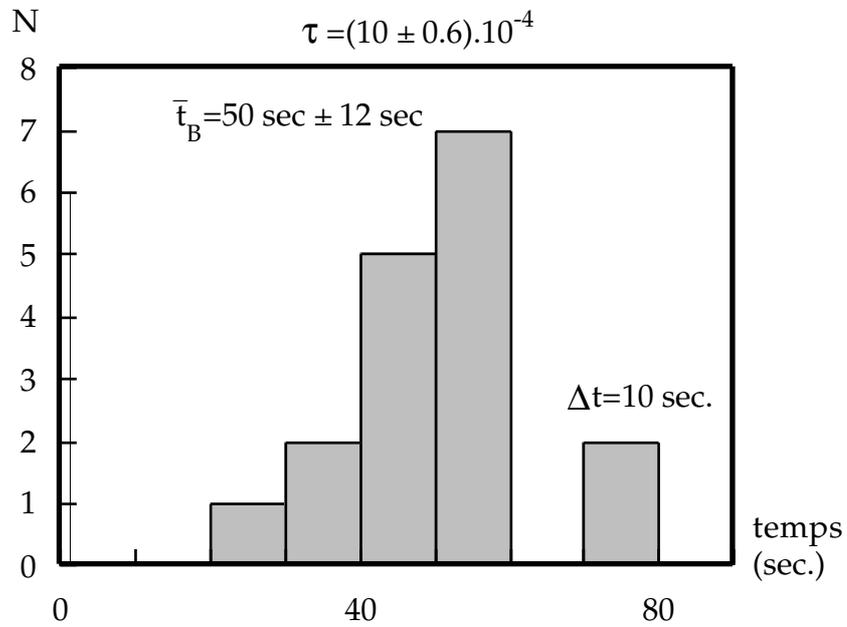
II



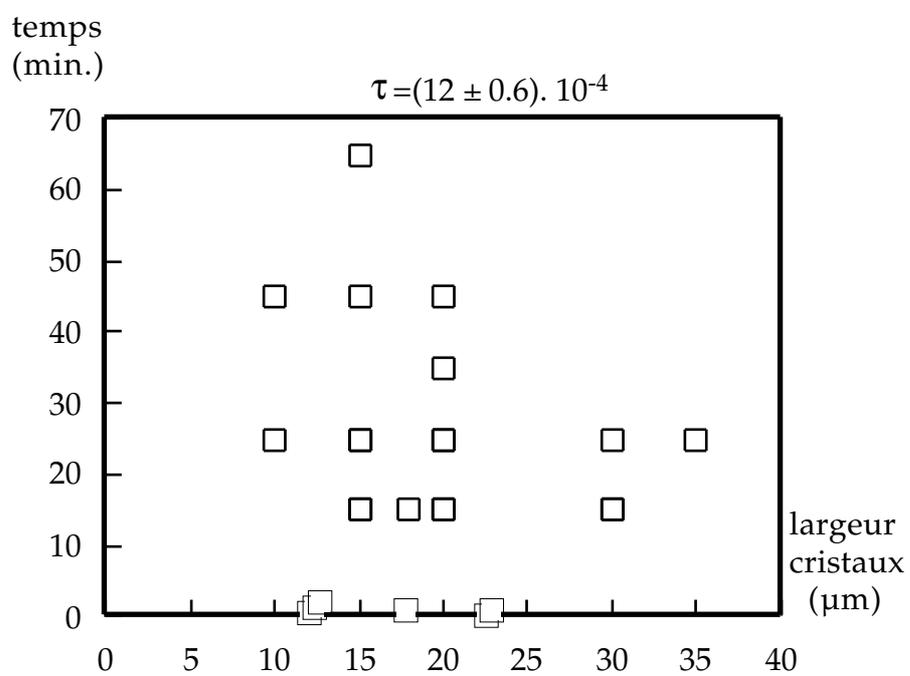
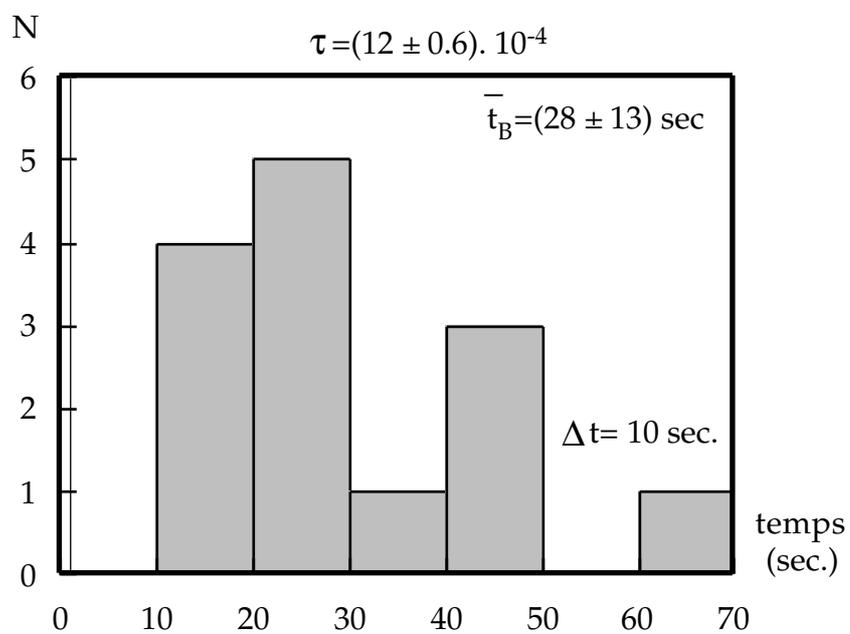
III



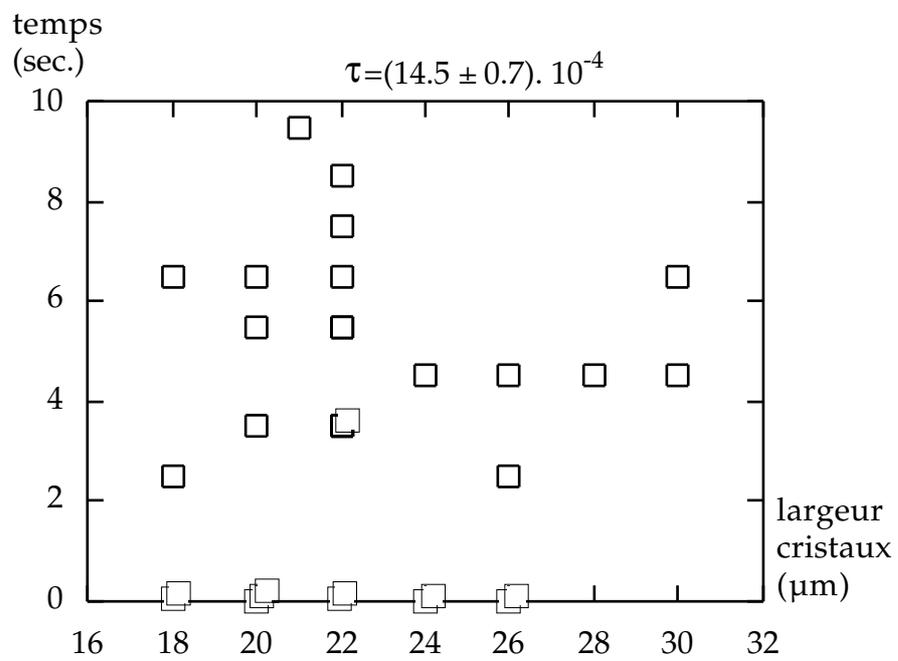
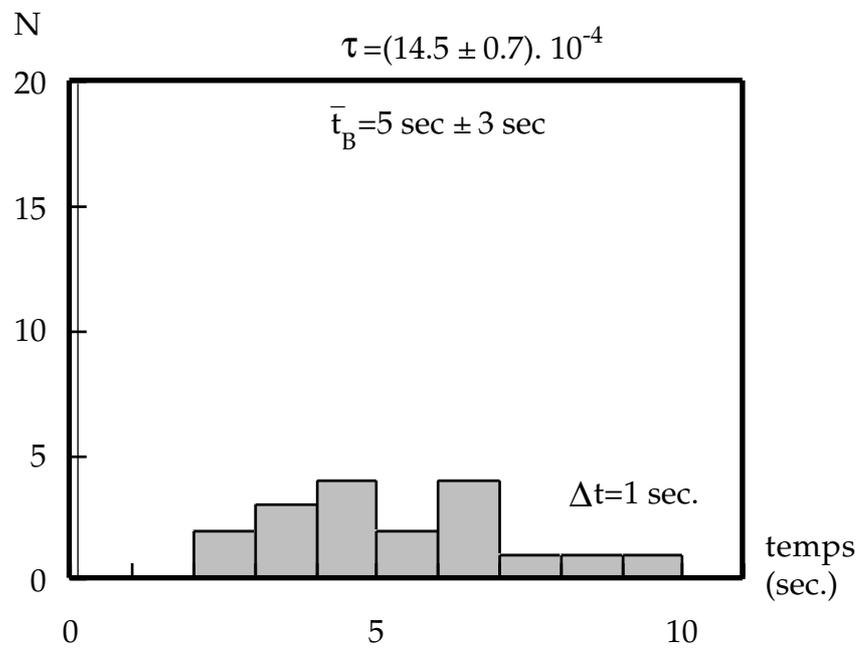
IV



V



VI



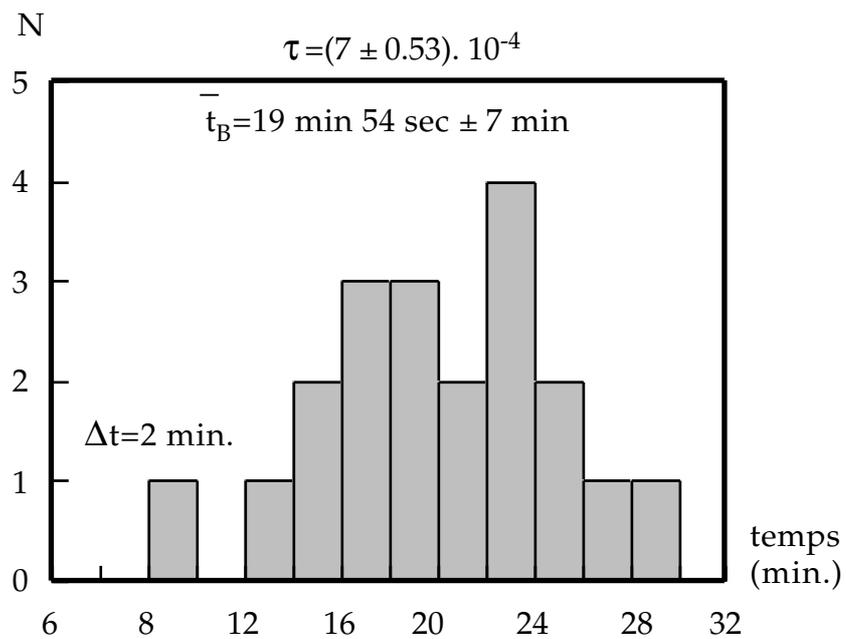
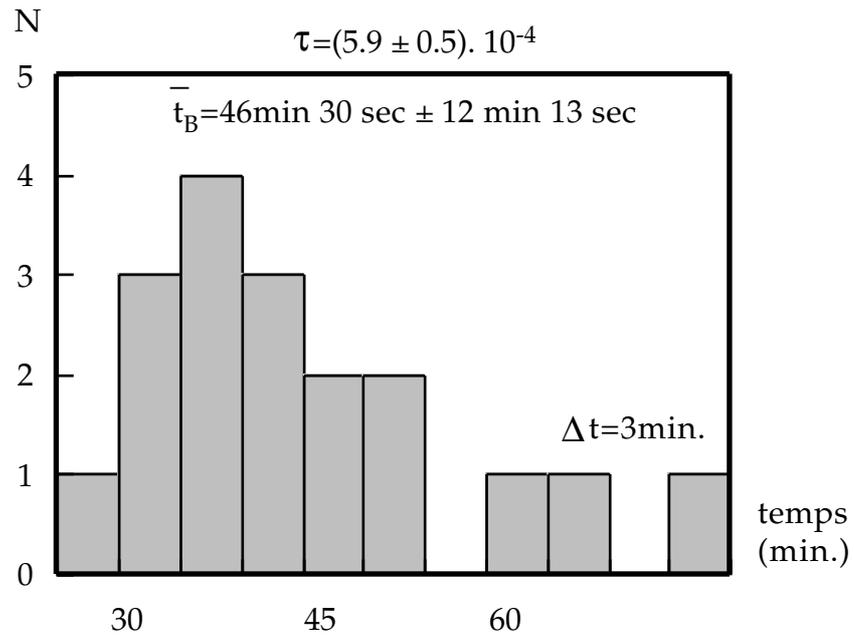
Cas particuliers observés :

Nous avons observé une déformation plastique dans deux cas singuliers correspondant à une faible contrainte ($\tau = 3 \times 10^{-4}$). Les cristaux en question n'ont pas présenté de rupture au-delà de 100 minutes. Après que la contrainte fut relâchée, les cristaux sont restés courbés.

D'autre part, aux fortes contraintes telles que $\tau = 10 \times 10^{-4}$ et $\tau = 14.5 \times 10^{-4}$, trois cas particuliers ont présenté des temps de rupture beaucoup plus longs que la moyenne. Ces cas singuliers sont probablement dus à l'existence d'une déformation plastique dans les trois solides étudiés, ce qui signifierait une contrainte appliquée plus faible que celle prise en compte.

Ces cas anormaux ont été observés pour de très faibles contraintes, correspondant à des temps de rupture très longs, et pour les fortes contraintes. Pour les longs temps d'étude, l'artefact dû à l'évaporation de l'eau dans la cuve (voir paragraphe III.3.b.iii) peut expliquer une possible déformation plastique des solide. Pour les fortes contraintes, il est possible que, dans certains cas, la contrainte soit réduite par la formation d'une multicouche locale (probablement 3 couches pour des raisons de stabilité) qui se traduit par une déformation plastique.

Les diagrammes suivants, correspondant à des contraintes faibles, ont été effectuées en limitant l'évaporation de l'eau dans la cuve.



Annexe A.2

Temps de rupture fonction de la température

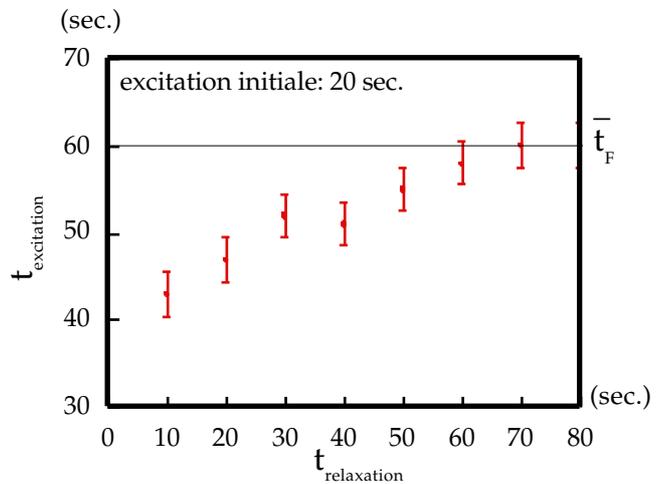
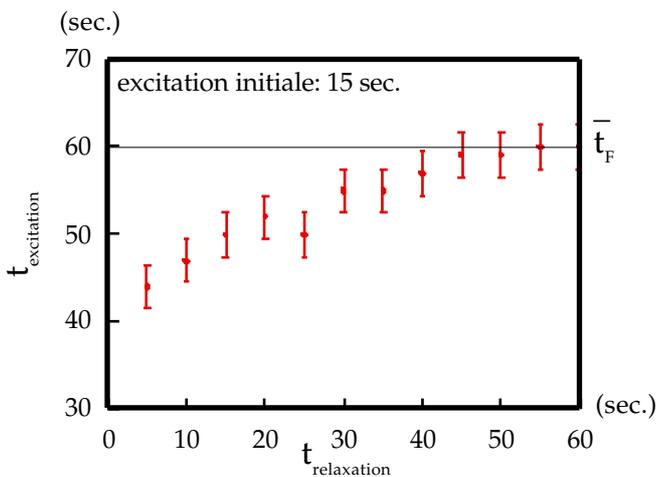
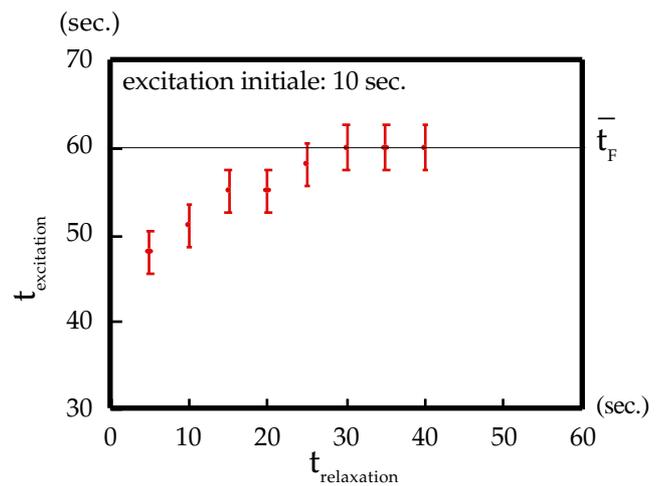
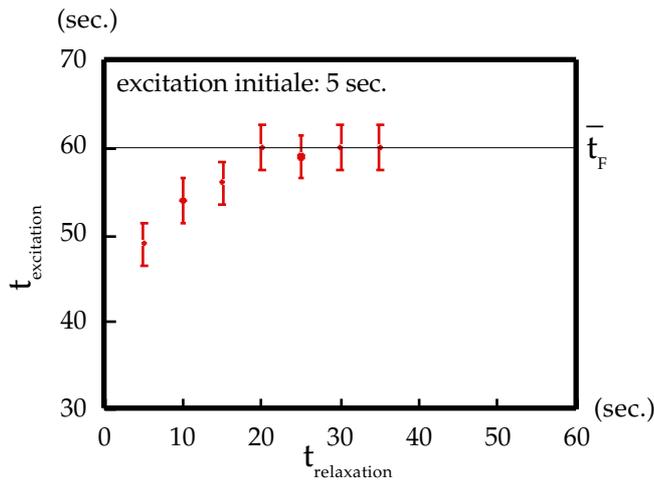
Les diagrammes suivants regroupent les temps de rupture mesurés sous une déformation donnée, $\tau=7,8 \times 10^{-4}$, et pour des températures différentes de la monocouche.

Annexe B

Relaxation d'une excitation lumineuse

Les graphes suivants décrivent le comportement d'un cristal après qu'il ait subi une excitation lumineuse initiale de 5, 10, 15 et 20 secondes.

Dans une première étape, un cristal est éclairé pendant une durée initiale (5, 10, 15, 20 secondes). Dans la deuxième étape, l'excitation lumineuse est supprimée pendant une durée variable, notée $t_{\text{relaxation}}$. La dernière étape consiste à éclairer à nouveau le solide avec la même intensité lumineuse, jusqu'à l'observation de la nucléation du liquide dans le solide ; la durée de cette seconde excitation lumineuse est notée $t_{\text{excitation}}$.



Annexe C

Publications

Bibliographie

Introduction

- [1]: G.L. Gaines Jr., in "*Insoluble monolayers at liquide-gas interfaces*", Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc (1966)
- [2]: H. Bercegol, J. Meunier, *Nature*, **356**, 226 (1992)
- [3]: C. Flament, F. Gallet, F. Graner, M. Goldmann, I. Peterson and A. Renault, *J. Phys. II (France)*, **4**, 1021 (1994)
- [4]: J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, *J. Phys. C*, **6**, 1181 (1973)
A.P. Young, *Physic. Rev. B*, **19**, 1855 (1979)
D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B*, **19**, 2457 (1979)
- [5]: H. Herrmann, in "*Random fluctuations and pattern growth*", pp.149 (1988)
- [6]: J.H. Bilgram, *Physics Reports Amsterdam*, **153**, 1 (1987)
- [7]: M. Born, *J. Chem. Phys.*, **7**, 591 (1939)
- [8]: F.A. Lindemann, *Phys. Z.*, **11**, 609 (1910)

Chapitre I

Elasticité, rupture, fusion

- [1]: N.D. Mermin, *Phys. Rev.*, **176**, 250 (1968)
- [2]: D.R. Nelson, in "*Phase transitions and critical phenomena*", vol 7, eds C. Doms and J.L. Lebowitz, academic, London (1983)
- [3]: D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B*, **19**, 2457 (1979)
- [4]: A.P. Young, *Physic. Rev. B*, **19**, 1855 (1979)
- [5]: I. Lyuksyutov, A.G. Naumovets, V. Pokrovsky, in "*Two-dimensional crystals*", Academic Press Inc., H.B. Jovanivitch Publishers
- [6]: R.E. Peierls, *Ann.Inst. H. Poincaré*, **5**, 177 (1935)

-
- [7]: L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.*, **11**, 26 (1937)
- [8]: H. Ohtani, C.T. Kao, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Prog. Surface Sci.*, **23**, 155 (1986)
- [9]: J.W.M. Frenken, H.M. Van Pinxteren, in "*The Chemical Physics of Solid Surfaces*", vol.7, eds. D.A. King and D.P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam (1994)
- [10]: D.E. Moncton, R. Pindak, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 701 (1979)
- [11]: L. Landau & L. Lifshitz, "*Théorie de l'élasticité*", Editions Mir, Moscou (1967)
- [12]: S. Ostlund, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B*, **23**, 335 (1981)
- [13]: S. Timoshenko, dans "*Résistance des Matériaux*", tome 1, Librairie Polytechnique Ch. Béranger (1949)
- [14]: S. Timoshenko, dans "*Résistance des Matériaux*", tome 2, Librairie Polytechnique Ch. Béranger (1949)
- [15]: J.B. Leblond ; notes de cours DEA de Mécanique : "*Mécanique de la rupture fragile*", non publiées
- [16]: B. Lawn, in "*Fracture of brittle solids*", eds. Cambridge University Press (1993)
- [17]: J.G. Williams, in "*Fracture mechanics of polymers*", eds. Ellis Horwood (1984)
- [18]: C.E. Inglis, *Trans. Nau. Arch.*, **60**, 219 (1913)
- [19]: G.I. Barenblatt, *Adv. Appl. Mech.*, **7**, 56 (1962)
- [20]: G.R. Irwin, *Appl. Mech.*, **24**, 361 (1957)
- [21]: A.A. Griffith, *Philos. R. Soc. London A* **221**, 163 (1920)
- [22]: J. Friedel, in "*Dislocations*", Pergamon Press (1967)
- [23]: F.R. Nabarro, in "*Theory of crystal dislocations*", Clarendon Press, Oxford (1967)
- [24]: J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, *J. Phys. C*, **6**, 1181 (1973)
- [25]: B.J. Alder & T.E. Wainwright, *Phys. Rev.*, **127**, 359 (1962)

Chapitre II

Molécules amphiphiles

- [1]: I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 541 (1941)
- [2]: G.L. Gaines Jr., in "*Insoluble monolayers at liquide-gas interfaces*", Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc (1966)
- [3]: J. Meunier, in "*Light scattering by liquid surfaces*", Ed. D. Langevin, M. Dekker, N-Y (1991)
- [4]: I. Lyuksyutov, A.G. Naumovets, V. Pokrovsky, in "*Two-dimensional crystals*", Academic Press Inc., H.B. Jovanivitch Publishers
- [5]: a- P. Dutta, J.B. Peng, B. Lin, J.B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos, S. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* , **58**, 2228 (1987)
- b- S.W. Barton, B.N. Thomas, E.B. Flom, S.A. Rice, B. Lin, J.B. Peng, J.B. Ketterson, P. Dutta, *J. Chem. Phys.* , **89**, 2257 (1988)
- [6]: A. Fisher, E. Sackmann, *J. Phys.* , **45**, 517 (1984)
- [7]: S. Garoff, H.W. Deckmann, J.H. Dunsmuir, M.S. Alvarez, *J. Phys.* , **47**, 701 (1986)
- [8]: G. Bining, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* , **56**, 930 (1986)
- [9]: a- H.M. McConnell, L.K. Tamm, R.W. Weiss, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* , **82**, 3249 (1984)
- b- B. Moore, C.M. Knobler, D. Broseta, F. Rondelez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 1753 (1986)
- [10]: S. Hénon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 936 (1991)
- [11]: B.M. Abraham, K. Miyano, J.B. Ketterson and S.Q. Xu, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4776 (1983)
- [12]: B.M. Abraham, K. Miyano, J.B. Ketterson and S.Q. Xu, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1975 (1983)
- [13]: H. Bercegol, J. Meunier, *Nature*, **356**, 226 (1992)

- [14]: B. Berge, O. Konovalov, J. Lajzerowicz, A. Renault, J.P. Rieu, M. Vallade, J. Als-Nielsen, G. Gruebel, J.F. Legrand, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1652, (1994)
- [15]: P.W. Atkins, in "*Physical chemistry*", Ed. Oxford (fourth edition) (1990)
- [16]: H. Bercegol, "*Caractérisation d'un état solide bidimensionnel dans une monocouche à l'interface eau-air*", thèse de doctorat, Paris 6, octobre 1991
- [17]: C. Flament, "*Etude de phases ordonnées bidimensionnelles dans des films de Langmuir*", thèse de doctorat, Paris 6, mai 1994
- [18]: H. Bercegol, F. Gallet, D. Langevin, *J. Phys. (Paris)*, **50**, 2277 (1989)
- [19]: H. Bercegol, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3435 (1992)
- [20]: C. Flament, F. Gallet, F. Graner, M. Goldmann, I. Peterson and A. Renault, *J. Phys. II (France)*, **4**, 1021 (1994)
- [21]: C. Flament, K. Graf, F. Gallet, H. Riegler, *Thin Solid Films*, **243**, 411 (1994)

Chapitre III

Rupture

- [1]: H. Bercegol, "*Caractérisation d'un état solide bidimensionnel dans une monocouche à l'interface eau-air*", thèse de doctorat, Paris 6, octobre 1991
- [2]: P. Silberzan, "*Etallement de polymères liquides*", thèse de doctorat, Paris 6 (1990)
- [3]: D.F. James, *J. Fluid. Mech.*, **63**, 657 (1974)
- [4]: Y. Pomeau, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **314**, 553 (1992)
- [5]: R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys. Lpz.*, **24**, 719 (1935)
- [6]: W. Gibbs, *Sci. pap.* **1**, 15 (1899)
- [7]: M. Volmer, N. Weber, *Ztschr. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926)
- [8]: Y.B. Zeldovich, "*Chemical Physics and Hydrodynamics*", Vol.1, Ed. Princeton
- [9]: A.A. Griffith, *Philos. R. Soc. London A* **221**, 163 (1920)
- [10]: G.I. Barenblatt, *Adv. Appl. Mech.*, **7**, 56 (1962)

- [11]: H. Bercegol, J. Meunier, *Nature*, **356**, 226 (1992)
- [12]: Y. Quéré, "*Physique des matériaux*", Ecole Polytechnique, éd. Ellipses (1988)
- [13]: T.A. Michalske and B.C. Bunker, *Sci. Am.*, **257**, 78 (1987)
- [14]: R.H. Jones, M. Danielson, D.R. Baer, in "*Proceedings of the twentieth Symposium on Fracture Mechanics*", Perspective and Directions, edited by R.P. Wei and R.P. Gangloff (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989), pp. 209-232
- [15]: B.I. Kunin, in "*Probabilities and Materials- Tests, Models and Applications*", Ed. D. Breysse, NATO ASI Series E, vol 269 (1994)

Chapitre IV

Fusion

- [1]: M. Faraday, *Proc. R. Soc. London*, **10**, 440 (1860)
- [2]: A.A. Chernov, Y.A. Yakovlev, *Langmuir*, **3**, 635 (1987)
- [3]: J.W.M. Frenken, J.F. Van der Veen, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 134 (1985)
- [4]: J.J. Métois, J.C. Heyraud, *J. Phys. France*, **50**, 3175 (1989)
- [5]: J. Frenkel, "*kinetic theory of liquids*", Clarendon Press, Oxford (1946)
- [6]: J.F. Van der Veen, B. Pluis, A.W. Denier Van der Gon, "*Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*", Springer, Heidelberg (1988)
- [7]: B. Pluis *& al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2678 (1987)
- [8]: A.W. Denier van der Gon *& al.*, *Surf. Sci.*, **227**, 143 (1990)
- [9]: J.W. Herman, H.E. Elsayed-Ali, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1228 (1992)
- [10]: F.D. Di Tolla, F. Ercolessi, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 3201 (1995)
- [11]: H. Bercegol, "*Caractérisation d'un état solide bidimensionnel dans une monocouche à l'interface eau-air*", thèse de doctorat, Paris 6, octobre 1991
- [12]: M. Spajer, D.A. Nguyen, J. Monneret, *Optics Communications*, **55**, 300 (1985)
- [13]: I.P. Kaminow, L.W. Stulz, E.A. Chandross, C.A. Pryde, *Applied Optics*, **11**,

1563 (1972)

[14]: J. Tessie, J.F. Tocanne, A. Baudras, *Eur. J. Biochem.*, **83**, 77 (1978)

[15]: D. Chatenay, "*Diffusion, solubilisation et phénomènes interfaciaux dans les solutions isotropes d'amphiphiles*", thèse de doctorat d'Etat, Paris-sud, septembre 1987

[16]: C. Flament, F. Gallet, F. Graner, M. Goldmann, I. Peterson and A. Renault, *J. Phys. II (France)*, **4**, 1021 (1994)

[17]: Communiquée privée

[18]: C. Kittel, "*Physique de l'Etat Solide*", Dunod 5^{ème} édition, Dunod (1988)

[19]: I.M. Lifschitz, L.S. Gulida, *Dokl. Acad. Nauk. (USSR)* **87**, 377 (1952)

[20]: Y. Quéré, "*Physique des matériaux*", Ecole Polytechnique, éd. Ellipses (1988)

[21]: R. Bruinsma, B.I. Halperin, Z. Zippelius, *Phys. Rev. B*, **25**, 579 (1982)

[22]: M. Peach, J.S. Koehler, *Phys. Rev.*, **80**, 436 (1950)

[23]: H. Bercegol, J. Meunier, *Nature*, **356**, 226 (1992)

[24]: P.S. Pershan, J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 759 (1984)

[25]: P. Muller, "*Phase ordonnée anisotrope dans un film de Langmuir : morphologie, croissance et tension de ligne*", thèse de doctorat, Paris 6, décembre 1991

Ce travail de thèse a fait l'objet des publications suivantes :

Rupture d'un cristal bidimensionnel :

- L. Pauchard and J. Meunier, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 23 (1993)
- L. Pauchard, H. Bercegol and J. Meunier, "Instantaneous and time-lag breaking of a two-dimensional solid rod", in "Fragmentation phenomena", *Proc. Les Houches* (1993)
- L. Pauchard and J. Meunier, Conf. ECIS 1994, *Progress in Coll. Interf. Sci.* , **98** (1995)
- L. Pauchard, J. Meunier, Rencontres de Moriond, in "Short and long chains at interfaces", Ed. Frontières (1995)

article de vulgarisation :

- L. Pauchard, H. Bercegol, J. Meunier, "Elasticité et rupture d'un cristal à deux dimensions", dans "Pour la Science" n°201 (1994)

Fusion d'un cristal bidimensionnel :

- L. Pauchard, D. Bonn, J. Meunier, *Nature*, **384**, n°6605 (1996)

