



**HAL**  
open science

# ELASTICITE ET CROISSANCE D'UNE PHASE HEXAGONALE LYOTROPE

Laurent Sallen

► **To cite this version:**

Laurent Sallen. ELASTICITE ET CROISSANCE D'UNE PHASE HEXAGONALE LYOTROPE. Physique [physics]. ENS Lyon, 1996. Français. NNT: . tel-01136831

**HAL Id: tel-01136831**

**<https://theses.hal.science/tel-01136831v1>**

Submitted on 28 Mar 2015

**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.

N° d'ordre: 23

# THESE

présentée devant

L'Ecole Normale Supérieure de LYON

pour obtenir

Le Titre de Docteur de l'Ecole Normale Supérieure  
de Lyon

spécialité: Physique

par

Laurent SALLEN

## *ELASTICITE ET CROISSANCE D'UNE PHASE HEXAGONALE LYOTROPE*

Soutenue le 27.VI.1996

Jury: M. J. CHARVOLIN  
M. G. FAIVRE  
M. P. OSWALD  
M. P. PIERANSKI  
M. G. PORTE  
M. P. SOTTA

Président du jury  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
  
Rapporteur





LE RIRE  
EST LE PROPRE  
DE  
L'HOMME

LE  
SAVON  
AUSSI





A mes grands-pères,  
René SALLEN et Roger HUMBERT.



"Les échecs, c'est un jeu où se reflètent et où s'avèrent toutes les passions de l'homme, sa folie et son espoir."

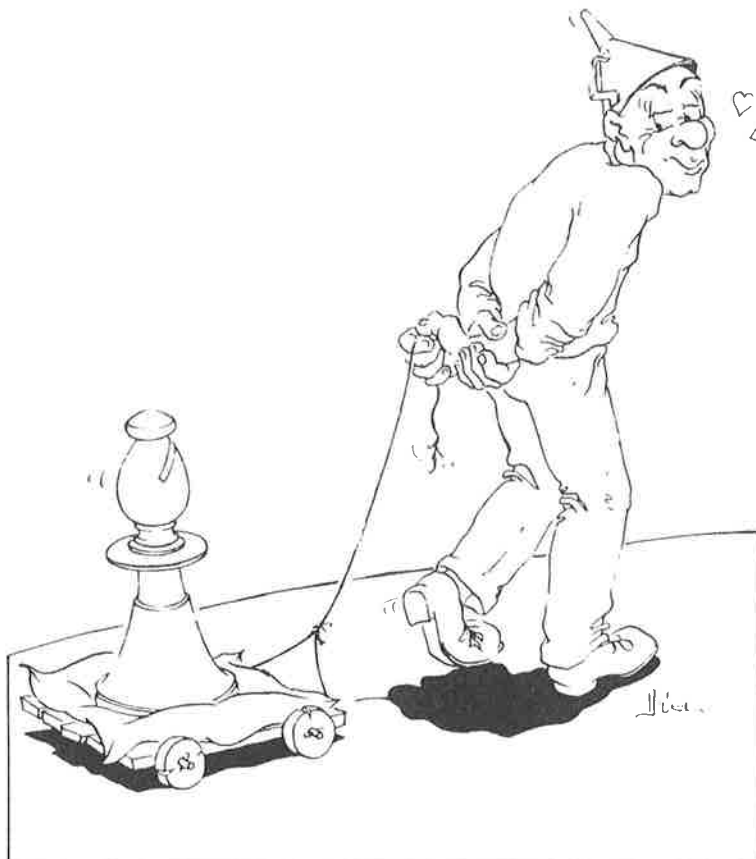
William FAULKNER

"Ce qui fait mon plaisir, c'est la recherche. La recherche et la trouvaille, dans les sciences, sont analogues au jeu d'échecs."

Louis NEEL

"...Et inversement..."

Laurent SALLEN







*"Les remerciements? c'est la partie la plus difficile à écrire dans la rédaction d'une thèse!" (P. Oswald; communication privée)*

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon directeur de thèse, Patrick Oswald, qui m'a accueilli dans son groupe et de m'avoir fait découvrir la physique des cristaux liquides lyotropes. Aux cotés de "Monsieur 10 idées par minute", j'ai modestement essayé de récupérer quelques idées au vol et de jouer le rôle d'une éponge. Je lui suis aussi très reconnaissant d'avoir été si compréhensif envers ma passion de toujours: le jeu d'échecs.

Je tiens à remercier les personnes qui ont participé à mon jury de thèse: Jean Charvolin, qui m'a fait l'honneur d'en être le président; Gabriel Faivre et Grégoire Porte qui ont accepté le (parfois pénible) travail de rapporteur; Pawel Piéranski y a apporté sa compétence; enfin Paul Sotta qui est avec Patrick, à l'initiative des expériences de croissance directionnelle, et qui m'a permis de réaliser les expériences de RMN au laboratoire de Physique du Solide à Orsay.

Enfin, je veux remercier les personnes qui m'ont aidé et soutenu pendant cette thèse:

- Jean-Christophe Géminard, dont j'ai apprécié l'aide après une première année de thèse plutôt difficile. Ses diverses suggestions et conseils et surtout sa grande disponibilité m'ont été d'un grand secours tout au long de ces quatre années.

- Jean-Paul Chauvet et Jeanne Crassous du laboratoire de Stéréochimie et Interactions Moléculaires de l'ENSLyon, pour leurs explications lumineuses sur quelques propriétés chimiques des surfactants.

- le sympathique personnel de l'atelier, en particulier Djamel Bouraya (un gars qui n'en veut) pour ses délires deschiensnisesques ainsi que mon compagnon de pause-café Jérôme Crassous.

- Yolande Hendrix, Marianne Clerc et Bertrand Deloche qui m'ont chaleureusement accueilli à chaque fois que je suis allé au laboratoire de Physique du Solide à Orsay.

J'ai eu l'immense privilège de partager le même bureau que Dimitri Temkin pendant près d'un an. J'en garde un excellent souvenir.

Sur les différents serveurs d'échecs existant sur le réseau internet, j'ai fait la connaissance de Steffen Gräf (Lsd), Fabian Mäser (Febi), Bengt Eriksson (Gonnawin), Jocelyn Ayotte (Jocelyn), Frédéric Prost (Tartakower), Tim Faybish (Lyoda), Thierry Janaudy (Thierry), Dorothée Verin (Toon) et bien d'autres... Grâce à eux, j'ai progressé aux échecs pendant ma thèse. :-)

J'ai également une pensée pour les trois autres membres de la Dream-Team: Niels Borne, Sébastien Chevrot et Nicolas Galtier.

Enfin je remercie mon épouse Brunehild d'avoir supporté mes spleens et mes excès pendant cette thèse.



# Introduction

Bien que les molécules amphiphiles et les mélanges lyotropes soient connus depuis très longtemps par les savonniers et les biologistes (figures myéliniques), leur étude ne s'est vraiment développée qu'à partir des années 60 grâce à l'impulsion de Luzzati et Ekwall. Les applications des lyotropes sont multiples. Les industriels s'intéressent aux propriétés des micelles de détergent ou de savon qui piègent les graisses et permettent de les solubiliser. Les molécules amphiphiles organisées en bicouches peuvent aussi séparer deux milieux hydrophiles, comme le fait la membrane d'une cellule qui sépare le milieu intracellulaire du milieu extracellulaire, ce qui suscite l'intérêt des biologistes. Enfin, les molécules amphiphiles peuvent former des agrégats plus complexes et plus "volumineux" comme des plans ou des cylindres infinis, ou encore des surfaces minimales de courbure moyenne nulle et de courbure gaussienne négative. Ces agrégats se transforment l'un dans l'autre réversiblement en changeant la concentration en molécules amphiphiles ou la température, ce qui donne lieu à des transitions de phase d'un type nouveau ou s'entremêlent des aspects thermodynamiques [1] et géométriques [2,3].

Nous avons choisi d'étudier le mélange lyotrope  $C_{12}EO_6$  (hexaéthylène glycol mono-n-dodécyl éther)/ $H_2O$ . Les structures des différentes phases (hexagonale, cubique, lamellaire et micellaire) que donne ce surfactant non ionique sont maintenant bien connues grâce aux observations microscopiques et aux rayons X [4,5]. De même ont été déterminées certaines relations epitaxiales entre les phases hexagonale, cubique et lamellaire [6,7]. La phase micellaire, aux faibles concentrations en surfactant, a également été très étudiée [8-15] dans le but de connaître la forme et la taille des micelles en fonction de la température, en particulier à l'approche de la zone de démixion ("cloud point"). La phase cubique bicontinue a aussi fait l'objet de nombreuses études, principalement d'ordre topologique [16]. Enfin beaucoup d'efforts ont été consacrés à la transition de phase lamellaire-micellaire. Étudiée d'abord par RPE [17] puis par d'autres méthodes (cryofracture et microscopie électronique [18], biréfringence [19] et rhéologie [20,21]), elle s'est avérée être une transition de phase par défauts (prolifération de pores et de dislocations).

Cette thèse est consacrée à l'étude de la phase hexagonale et à la façon dont elle transite en phase micellaire. Nous nous sommes aussi intéressés aux textures et aux défauts de la phase hexagonale ainsi qu'à ses propriétés élastiques et ses instabilités mécaniques. Tous ces sujets ne sont pas entièrement nouveaux. Ainsi les textures en éventails et leurs striations ont déjà été décrites par de nombreux auteurs, aussi bien dans les systèmes thermotropes que lyotropes (Winsor [22], Oswald et Coll. [23], Livoland et Coll. [24]) et interprétées en terme de domaines développables (Bouligand [25] et Kléman [26]) qui sont les analogues des coniques focales des smectiques. De même existent des prédictions théoriques sur l'élasticité et

les instabilités mécaniques de ces phases (Kléman et Coll. [27]) qui ont été vérifiées dans un système thermotrope (le C<sub>8</sub>HET qui est un hexa-ester de triphénylène) [28-30]. Nous pouvons souligner ici que ces expériences conduisent à des anomalies élastiques de la constante de courbure des colonnes sur lesquelles nous reviendrons longuement au cours de cette thèse. Les phases hexagonales ont également été étudiées par cryofacture et microscopie électronique [31-33], une technique qui a permis de révéler l'existence de nombreuses dislocations longitudinales ou transverses dans le réseau des colonnes. En revanche, très peu de choses sont connues sur l'interface hexagonale-micellaire et ses propriétés statiques et dynamiques. C'est pourquoi, nous avons choisi de l'étudier en croissance (et en fusion) directionnelle, une technique qui permet d'obtenir des informations non seulement sur l'interface (cinétique d'attachement par exemple) mais aussi sur la diffusion dans les deux phases en présence. Enfin, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de la transition et aux effets prétransitionnels, ce qui nous a conduit à mener des expériences de biréfringence et de rhéologie au voisinage de la transition, tout cela afin de mieux comprendre comment les colonnes se brisent pour donner des micelles.

Nous avons comparé toutes les fois que cela était possible, les résultats obtenus avec le mélange lyotrope C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O à ceux obtenus, par nous ou par d'autres, avec le discotique C<sub>8</sub>HET.

Cette thèse est constituée de sept chapitres et d'une annexe, agencés de la façon suivante.

Le chapitre I (**Généralités sur les matériaux**) est une présentation sommaire des cristaux liquides lyotropes en général et du mélange C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O en particulier. Nous présentons également le cristal liquide discotique C<sub>8</sub>HET que nous avons parfois utilisé à titre de comparaison.

Dans le chapitre II (**Matériels et méthodes**), nous présentons la méthode de fabrication des échantillons ainsi que les divers appareillages utilisés pendant cette thèse.

Les chapitres III, IV et V sont consacrés aux propriétés élastiques de la phase hexagonale.

Dans le chapitre III (**Forme d'équilibre et tension de surface**), nous décrivons les textures, puis nous montrons comment déterminer la forme d'équilibre d'une goutte de liquide dans un monodomaine de phase hexagonale ainsi que la tension de surface et son anisotropie (diagramme de Wulff).

Le chapitre IV (**Elasticité**) est consacré aux mesures de la constante de courbure des colonnes  $K$  (par la mesure de l'énergie des dislocations) et du module d'Young  $B$  (par une mesure mécanique directe). Nous en déduisons la longueur de pénétration  $\lambda = \sqrt{K/B}$  à une échelle inférieure au micromètre.

Dans le chapitre V (**Instabilités thermo-mécaniques: les stries**), nous donnons une explication de la formation des stries dans les textures planaires. Nous développons un modèle non linéaire de zigzag des colonnes qui nous permet d'obtenir par une mesure quasi-statique la longueur de pénétration  $\lambda$  sur des échelles de plusieurs microns.

Dans le chapitre VI (**Instabilité de Mullins-Sekerka**), nous rappelons d'abord quelques points essentiels sur l'instabilité de Mullins-Sekerka en

croissance et en fusion. Puis nous présentons les diagrammes de phase du surfactant pur, au voisinage du point azéotrope, et du surfactant impur "dégradé" à la concentration azéotrope. Nous montrons enfin comment déterminer les coefficients de diffusion des impuretés et du champ de concentration en surfactant dans les deux phases à partir des mesures de vitesses critiques et de vitesses de dérive cellulaire au seuil de Mullins-Sekerka. Ce chapitre est complété par l'annexe A où sont présentées les mesures par RMN des coefficients de diffusion du surfactant dans la phase micellaire et la phase hexagonale.

Le chapitre VII (**Effets prétransitionnels**) regroupe quelques expériences (mesures de viscosité, de biréfringence et de splitting) permettant de savoir si les colonnes se coupent en approchant de la transition et/ou si les micelles grossissent près de la transition liquide-phase hexagonale.



## Références de l'introduction:

- [1]: J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell et B. W. Ninham: "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers"; **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2** 72, p. 1525, 1976.
- [2]: J. F. Sadoc et J. Charvolin: "Frustration in bilayers and topologies of liquid crystals of amphiphilic molecules"; **J. Physique** 47, p. 683, 1986.
- [3]: J. Charvolin: "Lyotropic liquid crystals as structures of defects"; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 198, p. 145, 1991.
- [4]: Y. Raçon et J. Charvolin: "Fluctuations and phase transformations in a lyotropic liquid crystal"; **J. Phys. Chem.** 92, p. 6339, 1988.
- [5]: A. Skoulios: "Amphiphiles: organisation et diagrammes de phases"; **Ann. Phys.** 3, p. 421, 1978.
- [6]: Y. Raçon et J. Charvolin: "Epitaxial relationships during phase transformations in a lyotropic, liquid crystal"; **J. Phys. Chem.** 92, p. 2646, 1988.
- [7]: M. Clerc, A. M. Levelut et J. F. Sadoc: "Transitions between mesophases involving cubic phases in the surfactant-water systems. Epitaxial relations and their consequences in a geometrical framework"; **J. Phys. II** 1, p. 1263, 1991.
- [8]: C. Tanford, Y. Nozaki et M. Rohde: "Size and shape of globular micelles formed in aqueous solution by n-alkyl polyoxyethylene ethers"; **J. Phys. Chem.** 81, p. 1555, 1977.
- [9]: M. Corti et V. Degiorgio: "Micellar properties and critical fluctuations in aqueous solutions of nonionic amphiphiles"; **J. Phys. Chem.** 85, p. 1442, 1981.
- [10]: R. Triolo, L. J. Magid, J. S. Johnson, et H. R. Child: "Small-angle neutron scattering from aqueous micellar solutions of a nonionic surfactant as a function of temperature"; **J. Phys. Chem.** 86, p. 3689, 1982.
- [11]: P. G. Nilsson, H. Wennerström et B. Lindman: "Structure of micellar solutions of nonionic surfactants. Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxation studies of Poly (ethylene oxide) alkyl ethers"; **J. Phys. Chem.** 87, p. 1377, 1983.
- [12]: W. Brown, R. Johnsen, P. Stilbs et B. Lindman: "Size and shape of nonionic amphiphile (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) micelles in dilute aqueous solutions as derived from quasielastic and intensity light scattering, sedimentation, and pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion data"; **J. Phys. Chem.** 87, p. 4548, 1983.

- [13]: L. J. Magid, R. Triolo et J. S. Johnson: "Small-angle neutron-scattering study of critical phenomena in aqueous solutions of  $C_{12}EO_8$ , a nonionic amphiphile"; **J. Phys. Chem.** 88, p. 5730, 1984.
- [14]: M. Zulauf, K. Weckström, J. B. Hayter, V. Degiorgio et M. Corti: "Neutron scattering study of micelle structure in isotropic aqueous solutions of poly (oxyethylene) amphiphiles"; **J. Phys. Chem.** 89, p. 3411, 1985.
- [15]: W. Brown et R. Rymden: "Static and dynamical properties of nonionic surfactant ( $C_{12}E_6$ ) in aqueous solution"; **J. Phys. Chem.** 91, p. 3565, 1987.
- [16]: Y. Raçon et J. Charvolin: "Displacement disorder in a liquid crystalline phase with cubic symmetry"; **J. Physique** 48, p. 1067, 1987.
- [17]: L. Paz, J. M. Di Meglio, M. Dvolaitzky, R. Ober et C. Taupin: "Highly curved defects in lyotropic (nonionic) lamellar phases. Origin and role in hydration process"; **J. Phys. Chem.** 88, p. 3415, 1988.
- [18]: M. Allain: "Défauts dans les phases lamellaires lyotropes observés par cryofracture et microscopie électronique"; **J. Physique** 46, p. 225, 1985.
- [19]: M. Allain, P. Oswald et J. M. Di Meglio: "Structural defects and phase transition in a lyotropic system: optical birefringence and order parameter measurements"; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 162B, p. 161, 1988.
- [20]: P. Oswald et M. Allain: "Influence of structural defects on the viscoelastic properties of a lamellar lyotropic phase"; **J. Physique** 46, p. 831, 1985.
- [21]: P. Oswald et M. Allain: "Rheology and structural defects in a lyotropic lamellar phase"; **J. Colloid and Interface Sci.** 126, p. 45, 1988.
- [22]: J. Rogers et P. A. Winsor: "The nature of the striated textures encountered with the middle ( $M_1$ ) and inverse middle ( $M_2$ ) liquid crystalline phases. Relationships between the  $M_1$  phase of amphiphiles and the ordered solution phase of tobacco mosaic virus"; **J. Colloid and Interface Sci.** 30, p. 500, 1969.
- [23]: P. Oswald et M. Kléman: "Défauts dans une mesophase hexagonale discotique: disinclinaisons et parois"; **J. Physique** 42, p. 1461, 1981.
- [24]: F. Livolant et Y. Bouligand: "Liquid crystalline phases given by helical biological polymers (DNA, PBLG and xanthan). Columnar textures"; **J. Physique** 47, p. 1813, 1986.
- [25]: Y. Bouligand: "Defects and textures of hexagonal discotics"; **J. Physique** 41, p. 1307, 1980.

- [26]: M. Kléman: "*Developable domains in hexagonal liquid crystals*"; **J. Physique** 41, p. 737, 1980.
- [27]: M. Kléman et P. Oswald: "*Columnar discotic mesophases: elasticity, dislocations, instabilities*"; **J. Physique** 43, p. 655, 1982.
- [28]: M. Cagnon, M. Gharbia et G. Durand: "*Column buckling instability in a discotic liquid crystal*"; **Phys. Rev. Lett.** 53, p. 938, 1984.
- [29]: M. Gharbia, M. Cagnon et G. Durand: "*Column undulation instability in a discotic liquid crystal*"; **J. Phys. Lett.** 46, p. L-683, 1985.
- [30]: M. Gharbia, A. Gharbi, M. Cagnon et G. Durand: "*Capillary oscillations and instabilities of discotic liquid crystal threads*"; **J. Phys.** 51, p. 1355, 1990.
- [31]: F. Livolant: "*Supramolecular organization of double-stranded DNA molecules in the columnar hexagonal liquid crystalline phase. An electron microscopic analysis using freeze- fracture methods*"; **J. Mol. Biol.** 218, p. 165, 1991.
- [32]: F. Livolant et A. Leforestier: "*DNA mesophases. A structural analysis in polarizing and electron microscopy*"; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 215, p. 47, 1992
- [33]: M. Abiyaala et P. Duval: "*Freeze- fracture electron microscopy study of hexagonal phase defects in a sodium dodecylsulfate- formamide system*"; **J. Phys. II** 4, p. 1687, 1994.

# CHAPITRE 1

## Généralités sur les matériaux

Nous présentons les cristaux liquides étudiés pendant cette thèse, le mélange lyotrope  $C_{12}EO_6/H_2O$  et le discotique  $C_8HET$ , ainsi que leurs structures.





En plus des phases gazeuse, liquide et solide, existe un quatrième état de la matière dont les propriétés macroscopiques sont intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un solide: le cristal liquide. Par exemple, un cristal liquide nématique est fluide comme un liquide ordinaire, et biréfringent comme certains solides (cette dernière propriété permet d'observer ses textures au microscope polarisant). De plus, dans les diagrammes de phase, les phases mésomorphes sont généralement présentes entre l'état solide et l'état liquide (bien que de nombreux cas de "réentrance" aient été observés). Ces phases possèdent toutes un ordre orientationnel à grandes distances mais restent désordonnées à l'échelle microscopique.

Si le cristal liquide apparaît uniquement en chauffant la phase solide ou en refroidissant la phase liquide, il est dit *thermotrope* (corps pur); si le cristal liquide s'obtient en mélangeant des molécules amphiphiles et un solvant polaire, celui-ci est dit *lyotrope*: il y a alors deux paramètres permettant de changer de phase, la température et la concentration.

Dans la suite, nous nous intéresserons principalement à cette seconde catégorie de matériaux, bien que nous ayons fait quelques expériences avec un cristal liquide thermotrope discotique.

## 1) Le cristal liquide lyotrope.

Une molécule amphiphile ou tensio-active (encore appelée surfactant) possède deux parties aux propriétés opposées: une tête polaire lyophile ayant une grande affinité avec un solvant polaire (dans le cas de l'eau, cette partie est dite hydrophile) et une partie lyophobe constituée de chaînes paraffiniques n'ayant aucune affinité avec le solvant polaire (dans le cas de l'eau, cette partie est dite hydrophobe).

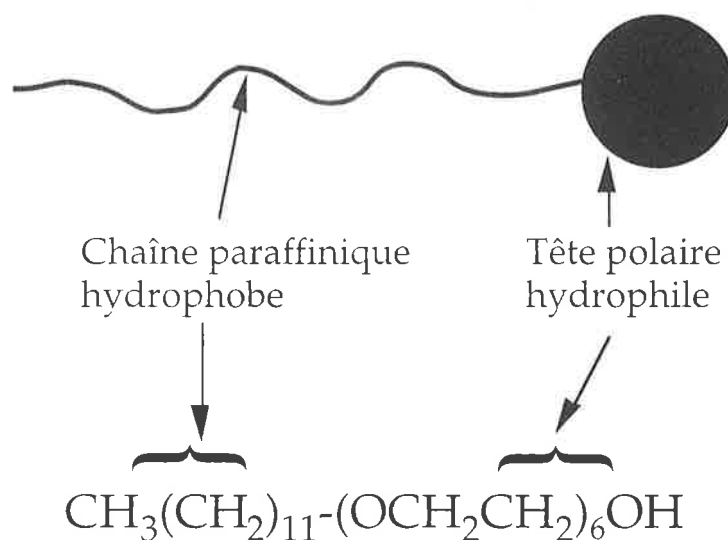


Figure I 1: Représentation de la molécule de surfactant non ionique  $\text{C}_{12}\text{EO}_6$ .

Les lipides en biologie, les savons, ioniques comme le Sodium Decyl Sulfate (détergent) ou non ioniques comme l'hexa éthylèneglycol mono-n-dodécyl éther (polymère noté  $C_{12}EO_6$  que nous avons choisi d'étudier Fig. I 1), répondent à cette définition.

Nous allons maintenant décrire ce qui se passe quand on dissout du  $C_{12}EO_6$  dans l'eau et qu'on augmente la concentration. Les molécules de  $C_{12}EO_6$  commencent d'abord par former un film à la surface libre (tête polaire dans l'eau), puis elles se regroupent en micelles (Fig. I 2) au delà d'une certaine concentration en surfactant appelée concentration micellaire critique ( $cmc \approx 68 \mu\text{mol/l}$  pour le  $C_{12}EO_6$  [1]).

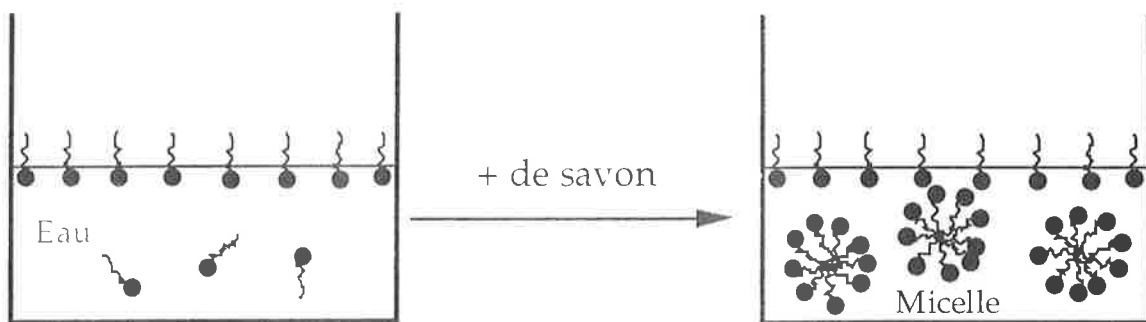


Figure I 2: Formation des micelles pour une concentration en surfactant supérieure à la cmc.

Les micelles qui se forment alors doivent être considérées comme des objets statistiques plutôt que comme des entités statiques aux formes parfaitement définies (leur durée de vie est typiquement de une milliseconde). Les micelles sont généralement représentées par des sphères ou des ellipsoïdes de faibles excentricités. Dans le cas du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$ , diverses études ont montré qu'en régime dilué ( $C_{C_{12}EO_6} < 5\%$ ) et à température ambiante, la dernière possibilité était vraisemblablement la plus réaliste [2] avec un rayon hydrodynamique moyen des micelles voisin de  $35 \text{ \AA}$  [3].

En augmentant encore la concentration en surfactant, les micelles peuvent disparaître pour laisser place à des agrégats infinis dans lesquels les têtes polaires forment des interfaces de topologies variées isolant les chaînes paraffiniques de l'eau. Chacune de ces interfaces est caractérisée par ses courbures moyenne et gaussienne qui fixent la topologie de la phase. Le diagramme de phase  $C_{12}EO_6/H_2O$  est tout à fait typique pour les lyotropes (Fig. I 3). On y rencontre trois phases condensées que nous décrivons maintenant.

La première est la phase hexagonale ("middle phase", notée  $H_\alpha$ ;  $\alpha$  signifiant que les chaînes sont "liquides") qui est celle que nous avons étudiée dans cette thèse. Les molécules amphiphiles forment ici des cylindres très longs qui s'organisent parallèlement entre eux selon un réseau hexagonal (Fig. I 4). Dans ce cas, l'interface "eau-huile" est de courbure moyenne positive et de courbure gaussienne nulle. Les cylindres

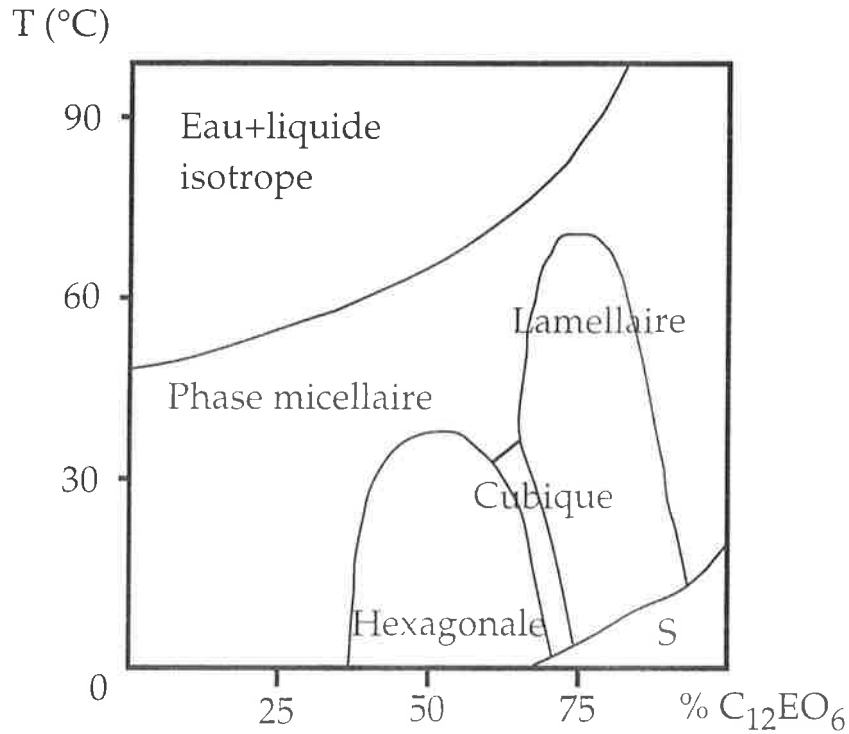


Figure I 3: Diagramme de phase du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  d'après [4]. Il s'agit ici de la concentration massique.

sont liquides et doivent glisser visqueusement les uns sur les autres. Le pas du réseau  $p$  varie légèrement avec la concentration en surfactant et vaut  $50 \text{ \AA}$  pour une concentration en surfactant de  $50\%$ . Le rayon  $r$  des cylindres est proche de  $15 \text{ \AA}$ , et la surface par tête polaire vaut  $45 \text{ \AA}^2$  [6]. Cette phase est biréfringente d'axe optique  $n$  dirigé selon l'axe des cylindres.

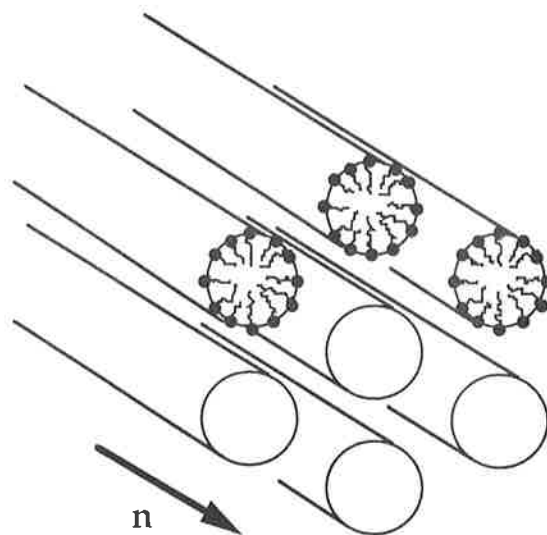


Figure I 4: Représentation schématique de la phase hexagonale lyotrope (phase directe).

La seconde est la phase cubique ("viscous phase", notée  $V_{\alpha}$ ) est une phase bicontinue de groupe d'espace  $Ia3d$ , composée de deux réseaux entrecroisés de surfactant séparés par de l'eau. Elle est optiquement isotrope, ce qui explique que dans le premier diagramme de phase du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  établi en 1969 par Clunie et Coll. [5], elle ait été confondue avec la phase micellaire. Dans cette phase très visqueuse, l'interface "eau- huile" a la topologie d'une surface minimale de courbure gaussienne négative (Fig. I 5).

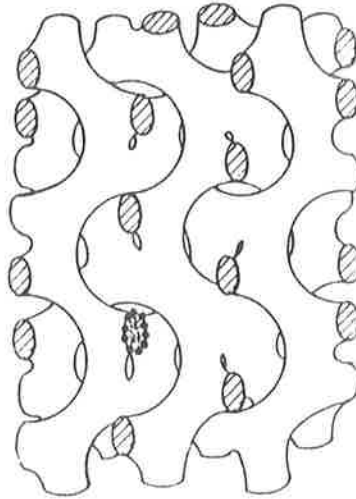


Figure I. 5: Représentation schématique de la phase cubique d'après [5].

On trouve enfin la phase lamellaire ("neat phase", symbolisée par  $L_{\alpha}$ ; Fig. I 6) est l'équivalent dans les lyotropes de la phase smectique A des cristaux liquides thermotropes. Elle est constituée par des bicouches de surfactants séparées par de l'eau, avec une périodicité voisine de  $50 \text{ \AA}$  [5]. Dans ce cas l'interface "eau-huile" a une courbure moyenne nulle de même que sa courbure gaussienne. Nous pouvons noter que dans cette phase les couches sont fluides et glissent visqueusement l'une sur l'autre. Cette phase est optiquement uniaxe.

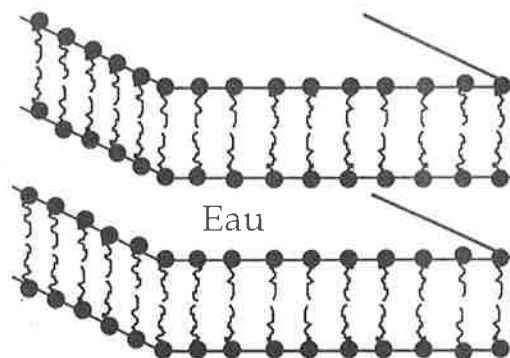


Figure I 6: Représentation schématique de la phase lamellaire d'un cristal liquide lyotrope.

Dans cette thèse, et pour des raisons qui apparaîtront clairement par la suite, nous avons étudié la phase hexagonale lyotrope juste en dessous de la transition vers la phase micellaire au voisinage du point azéotrope ( $C_{C_{12}EO_6} \approx 50\%$  sur la figure I 3).

Nous avons aussi étudié un cristal liquide thermotrope discoïde de la famille des triphénylènes que nous présentons dans le paragraphe suivant.

## 2) Le cristal liquide thermotrope.

Pour l'étude comparative phase hexagonale lyotrope-phase hexagonale thermotrope, nous avons choisi une molécule discoïde (on dit souvent, à tort, discotique) l'hexa-n-octyloxytriphénylène noté  $C_8HET$  (Fig. I 7). Cette molécule a été synthétisée par J. Malthête. Elle présente une transition phase colonnaire  $D_{ho}$ -liquide isotrope à la température  $T_c = 86.1$  °C.

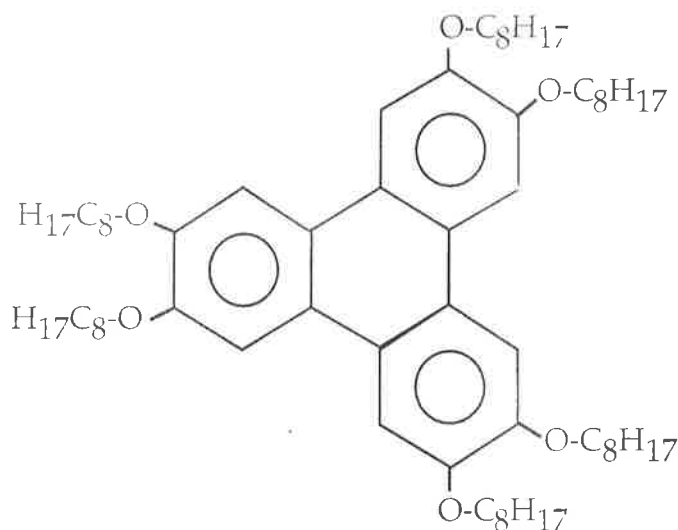


Figure I 7: Représentation de la molécule d'hexa-n-octyloxytriphénylène.

Dans la phase  $D_{ho}$  ("D" pour discoïde, "h" pour hexagonal et "o" pour ordonné) les molécules symbolisées par des disques (d'où le nom de la phase) s'empilent dans des colonnes parallèles formant un réseau hexagonal (Fig. I 8). Les chaînes aliphatiques  $C_8H_{17}$  sont à l'état liquide [7] et occupent l'espace entre les cylindres, comme l'eau dans les lyotropes tandis que les coeurs triphénylène forment l'arête centrale de chaque colonne. Dans cette phase le paramètre du réseau vaut  $22 \text{ \AA}$  et la distance moyenne entre molécules dans une colonne vaut environ  $4 \text{ \AA}$  [7]. Cette phase est dite "ordonnée" dans la mesure où cette distance fluctue peu expérimentalement. Il faut toutefois noter que les colonnes ne sont pas corrélées spatialement [7] ce qui distingue cette phase d'un cristal tridimensionnel ordinaire. On trouve aussi dans la littérature des phase de type  $D_{hd}$  ("d" pour désordonné) où la distance entre les coeurs des molécules fluctue fortement. Toutefois il n'y a pas lieu de faire de

distinction fondamentale entre les phases  $D_{ho}$  et  $D_{hd}$  dans la mesure où n'existe pas d'ordre à longue distance dans un système à une dimension [8].

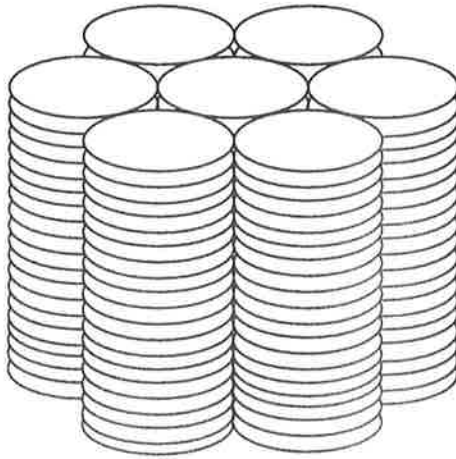


Figure I 8: Phase colonnaire thermotrope.

## Références du chapitre 1:

- [1]: Valeur donnée par Nikko, fabricant.
- [2]: C. Tanford, Y. Nozaki et M. Rohde: "Size and shape of globular micelles formed in aqueous solution by *n*-alkyl polyoxyethylene ethers"; **J. Phys. Chem.** 81, p. 1555, 1977.
- [3]: M. Zulauf, K. Weckström, J. B. Hayter, V. Degiorgio et M. Corti: "Neutron scattering study of micelle structure in isotropic aqueous solutions of poly (oxyethylene) amphiphiles"; **J. Phys. Chem.** 89, p. 3411, 1985.
- [4]: D. J. Mitchell, G. Tiddy, L. Waring, T. Bostock et M. MacDonald: "Phase behaviour of polyoxyéthylène surfactants with water"; **J. Chem. Soc. Faraday Trans 1** 79, p. 975, 1983.
- [5]: Y. Raçon: "Fluctuations et transformations structurales dans un cristal liquide lyotrope"; **Thèse**, Orsay, 1987.
- [6]: J. S. Clunie, J. F. Goodman et P. C. Symons: "Phase equilibria of dodecylhexaoxyéthylène glycol monoéther in water"; **Trans. Faraday Soc.** 65, p.287, 1969.
- [7]: A. M. Levelut: "Structure of a disk-like mesophase"; **J. Phys. Lett.** 40, p. L- 81, 1979.
- [8]: G. Durand: Réponse à un "comment"; **Phys. Rev. Lett.** 69, p. 988, 1992; P. G. De Gennes et J. Prost: "The physics of liquid crystals"; **Oxford**.





# CHAPITRE 2

## Matériels et Méthodes

Nous expliquons la méthode de fabrication des échantillons lyotrope ou discotique et nous présentons les différentes cellules (de croissance directionnelle, de croissance libre et de dilatation) que nous avons utilisées au cours de cette thèse.



## 1) Préparation des échantillons.

### a) Lyotrope.

Le principal problème lié au mélange lyotrope est d'éviter toute évaporation d'eau pendant et surtout après le remplissage de l'échantillon. Nous devons également éviter la présence de bulles d'air, ce qui crée un gradient de concentration en surfactant dans l'échantillon (car l'eau s'évapore dans les bulles) (Fig. II 1). Après plusieurs mois de tâtonnement, nous avons mis au point la méthode de fabrication suivante qui a l'avantage d'être rapide (la durée de fabrication d'un échantillon est d'environ une heure) et de garder un échantillon homogène en concentration pendant près d'une semaine.

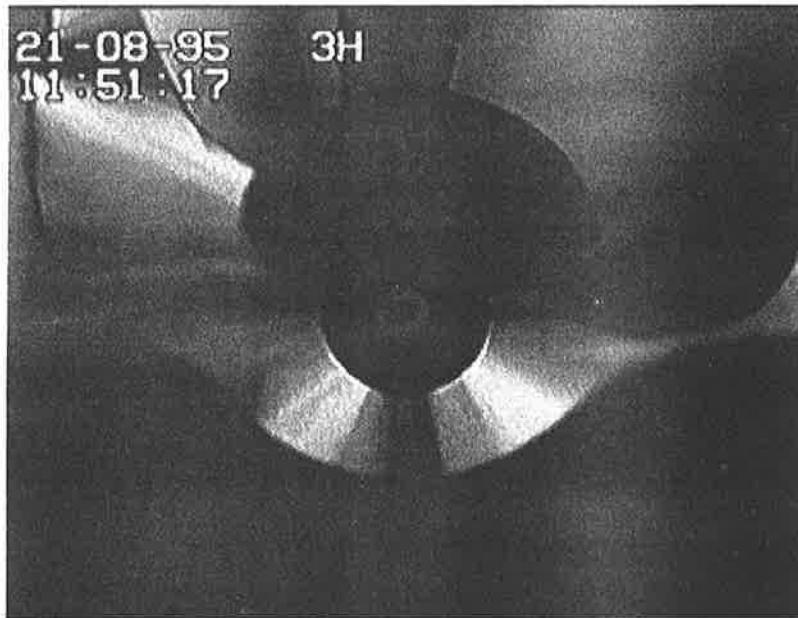


Figure II 1: Champ de concentration autour d'une bulle d'air présente dans un échantillon placé dans un gradient de température G.

Deux lames de verre rectangulaires (de dimensions 20x30 mm pour la lame inférieure et 18x26 mm pour la lame supérieure) préalablement nettoyées sont posées l'une sur l'autre et séparées par deux fils de nylon identiques dont le diamètre peut varier de 40  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$  (Fig. II 2). Nous réalisons ensuite un joint périphérique avec de la colle à réticulation UV (Epotecny Luxtrak LCR 208) qui pénètre entre les deux lames par capillarité sur une distance de un à deux millimètres. Nous avons choisi cette colle car elle présente les quatre avantages suivants:

- elle durcit très rapidement, ce qui est très important pour sceller l'échantillon après le remplissage. Le mélange n'a donc pas le temps de sécher ce qui permet de mieux contrôler sa concentration en surfactant.

- elle ne pollue pas le cristal liquide ce qui est fondamental pour les expériences de croissance directionnelle au voisinage de l'azéotrope (Chapitre VI).

- elle n'absorbe pas l'eau du mélange ce qui est important pour contrôler la concentration.
- elle ne se détériore pas dans la gamme de température utilisée (typiquement  $10^{\circ}\text{C} < T < 65^{\circ}\text{C}$ ).

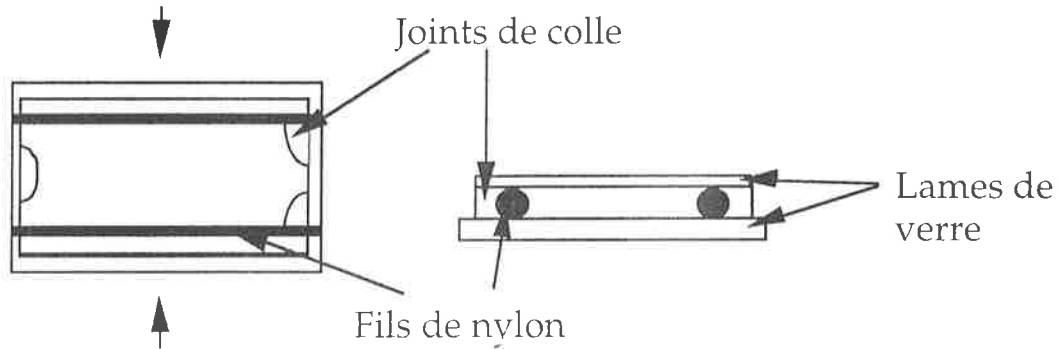


Figure II 2: Echantillon avant le remplissage par le cristal liquide.

Des trous sont ménagés pour permettre le remplissage de l'échantillon. Ce montage est ensuite placé sur une plaque chauffante en atmosphère saturée en vapeur d'eau, puis est rempli par capillarité (le temps de remplissage est inférieur à trente secondes). Les trous sont finalement scellés avec de la colle.

L'épaisseur de l'échantillon ne peut pas être inférieure à  $40\ \mu\text{m}$  car sinon le temps de remplissage est trop long et le mélange a le temps de sécher. Au dessus de  $200\ \mu\text{m}$ , nous avons des difficultés à orienter la phase hexagonale convenablement. Dans la plupart de nos expériences, nous avons utilisé une épaisseur de  $75\ \mu\text{m}$ .

Au problème de séchage déjà mentionné s'est ajouté un problème de dégradation du surfactant ( $\text{C}_{12}\text{EO}_6$ ) à la chaleur et à la lumière (voir Chapitre VI). Chaque échantillon n'est donc utilisable qu'une semaine tout au plus, c'est pourquoi il aura fallu plus de 200 échantillons pour réaliser les expériences décrites dans cette thèse.

### b) Thermotrope.

La méthode de fabrication d'un échantillon de discotique est grosso modo la même que précédemment. Cependant, pour réaliser un échantillon de discotique en orientation planaire (colonnes parallèles aux lames de verre; Cf. Chapitre III), il est impératif de traiter la surface des lames de verre avec un silane dissous dans un mélange de dichlorométhane et de toluène. Les lames sont ensuite séchées et nettoyées avec un papier optique. Cette technique est connue pour orienter les smectiques de façon homéotrope (avec les couches parallèles aux lames de verre).

Notons qu'il est possible de faire des échantillons très fins de discotique car nous ne sommes plus gênés par les problèmes de séchage durant le remplissage comme avec le mélange lyotrope.

## 2) Cellule de croissance directionnelle.

Pour une grande partie de nos expériences, nous avons utilisé la cellule de croissance directionnelle (Fig. II 3) [1] représentée schématiquement sur la figure II 4.

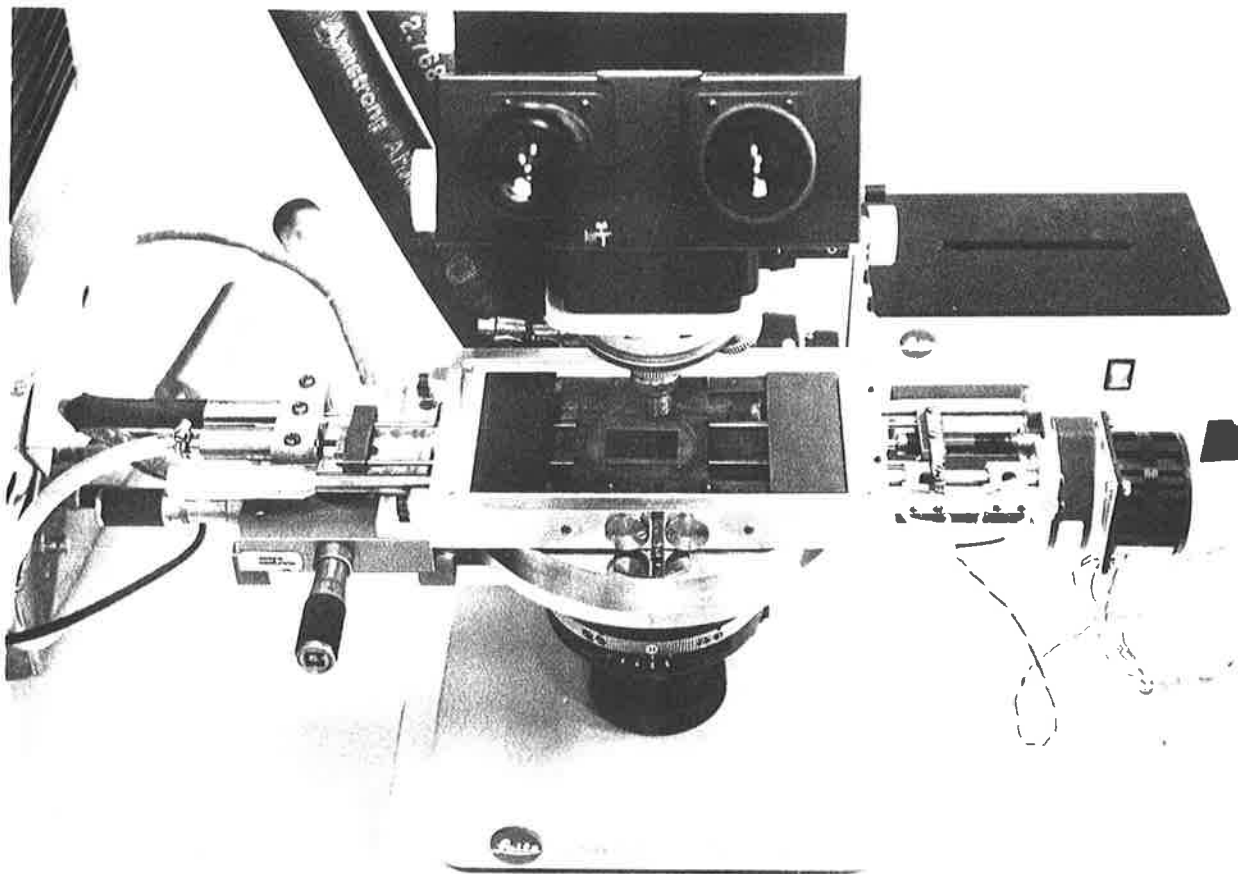


Figure II 3: Cellule de croissance directionnelle. Nous avons retiré la plaque en téflon et les couvercles de cuivre afin de voir le chariot mobile et la roue crantée dans laquelle se loge l'échantillon.

Celle-ci est composée de deux fours séparés par une distance de 4 mm, ce qui permet d'avoir à la fois un gradient de température élevé et un espace suffisant pour une bonne observation de l'échantillon à l'aide du microscope polarisant. La température du four froid est réglée par un bain thermostaté Lauda, tandis que celle du four chaud est contrôlée par une résistance chauffante et un régulateur à sonde de platine (West 2075). La température de chaque four est contrôlée avec une précision de  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ . Les deux fours sont équipés de deux couvercles en cuivre. Afin de réduire au maximum le gradient de température vertical, ces couvercles sont les plus proches possible de l'échantillon. L'ensemble est isolé thermiquement par des plaques en téflon.

L'échantillon est placé au centre d'un cadre tournant dont l'orientation est contrôlée par une vis sans fin que l'on peut activer de l'extérieur de la cellule. Ce système permet de choisir l'orientation du cristal. Le cadre est lui-même situé sur

un chariot mobile. Celui-ci peut se translater grâce à un moteur pas à pas qui actionne une vis d'entraînement couplée à deux tiges de poussée. Le piston pneumatique permet de rattraper le jeu de la vis micrométrique et d'utiliser la cellule aussi bien en croissance (le chariot se dirigeant vers la source froide) qu'en fusion (le chariot se translantant vers la source chaude). Il limite également les vibrations mécaniques dues au moteur.

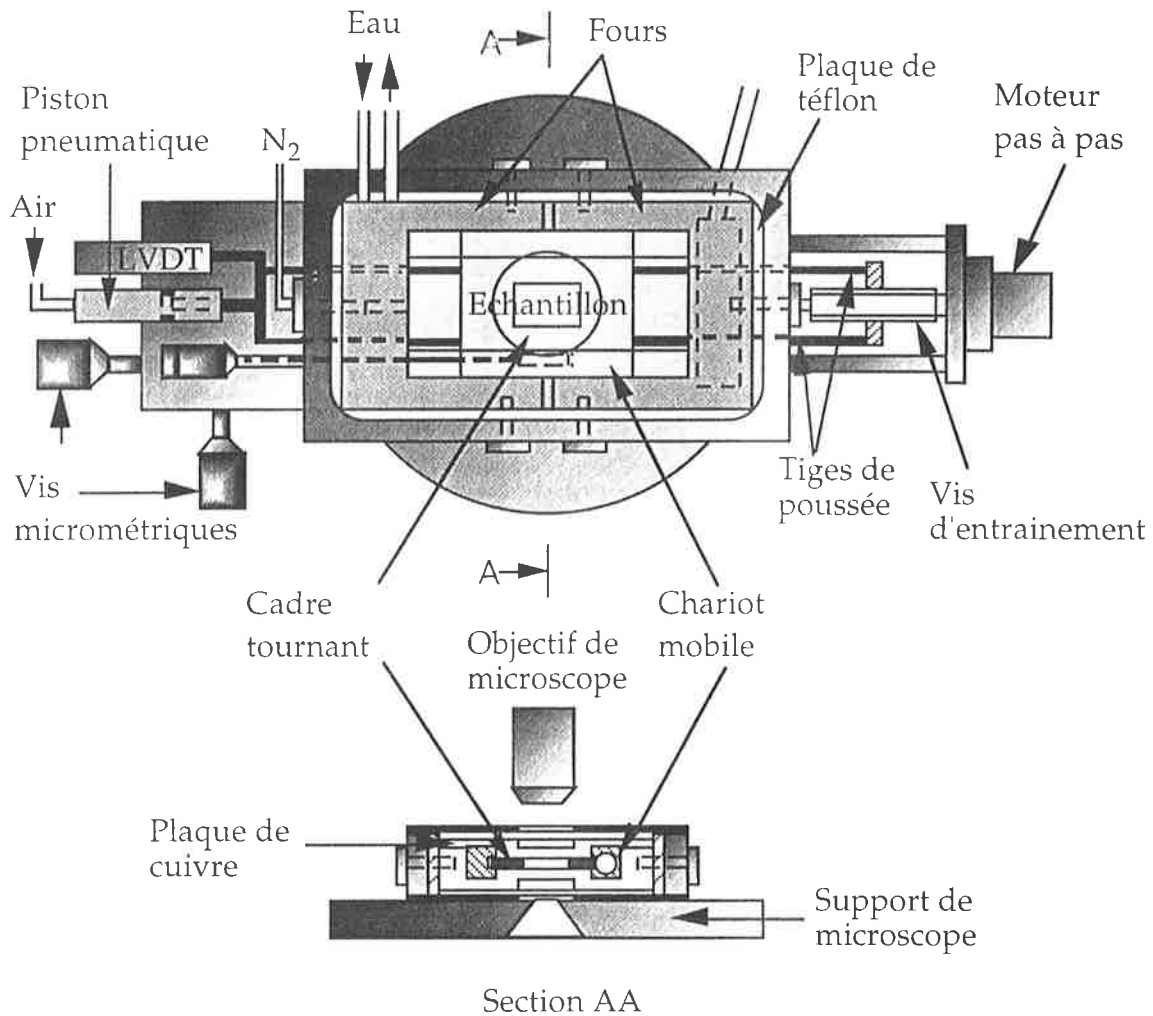


Figure II 4: Représentation schématique de la cellule de croissance directionnelle: vue de dessus, où nous avons retiré les couvercles des fours ainsi que la plaque en téflon supérieure pour décrire l'intérieur de la cellule, puis, vue en coupe avec tous les éléments remis en place.

Un capteur de déplacement rectiligne LVDT donne la position exacte du chariot (et donc de l'échantillon) par rapport aux fours avec une précision de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ . Il permet aussi de vérifier que la vitesse de tirage instantanée est constante à mieux que 1%.

Cette cellule est finalement montée sur la platine d'un microscope polarisant Leitz (Laborlux 12 POL), sur laquelle elle peut se déplacer à l'aide de vis micrométriques, ce qui permet d'observer la totalité du front de croissance.

Nous avons calibré le gradient de température  $G$  quand les deux fours sont aux températures  $T_1=20^\circ\text{C}$  et  $T_2=52^\circ\text{C}$  (ce qui est le cas dans la majorité de nos expériences de croissance sur les lyotropes). Nous avons placé dans la cellule un échantillon témoin d'épaisseur  $75\ \mu\text{m}$  (c'est-à-dire de même épaisseur que la plupart de nos échantillons de cristal liquide lyotrope) contenant un thermocouple en Cu-Constantan. En déplaçant ce "témoin" à une vitesse de  $1\ \mu\text{m/s}$  qui est une vitesse typique dans nos expériences de croissance directionnelle, nous obtenons la courbe de température de la figure II 5.

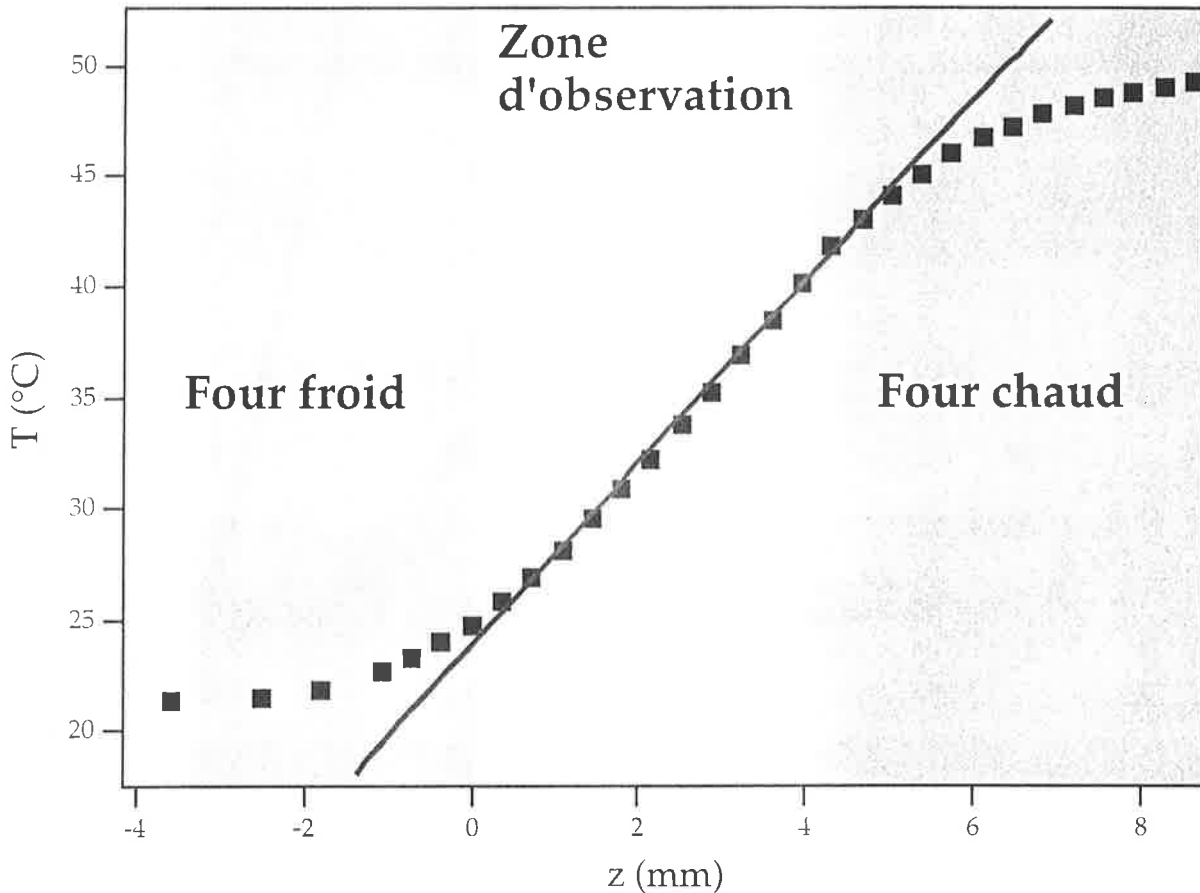


Figure II 5: Profil de température. La courbe en trait plein est le meilleur ajustement avec une rampe de température linéaire.

Entre les deux fours, le profil est bien décrit par une loi linéaire en  $T_0+Gz$ , avec  $G=4000^\circ\text{C/m}$ . D'une façon générale, pour chaque couple de températures ( $T_1, T_2$ ) des deux fours, le gradient effectif au centre de la cellule est

$$G \approx (T_2 - T_1) \times 125 \text{ en } ^\circ\text{C/m}$$

Remarquons que cette relation s'applique avec une erreur inférieure à 5% en croissance comme en fusion, jusqu'à des vitesses de l'ordre de  $\pm 100\ \mu\text{m/s}$  (quand la vitesse change, le profil de température se décale mais le gradient reste sensiblement inchangé [1]).

### 3) Cellule de croissance libre.

Nous avons établi le diagramme de phase du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  en mesurant les températures du liquidus et du solidus dans le four de croissance libre (Fig. II 6) représenté schématiquement sur la figure II 7.

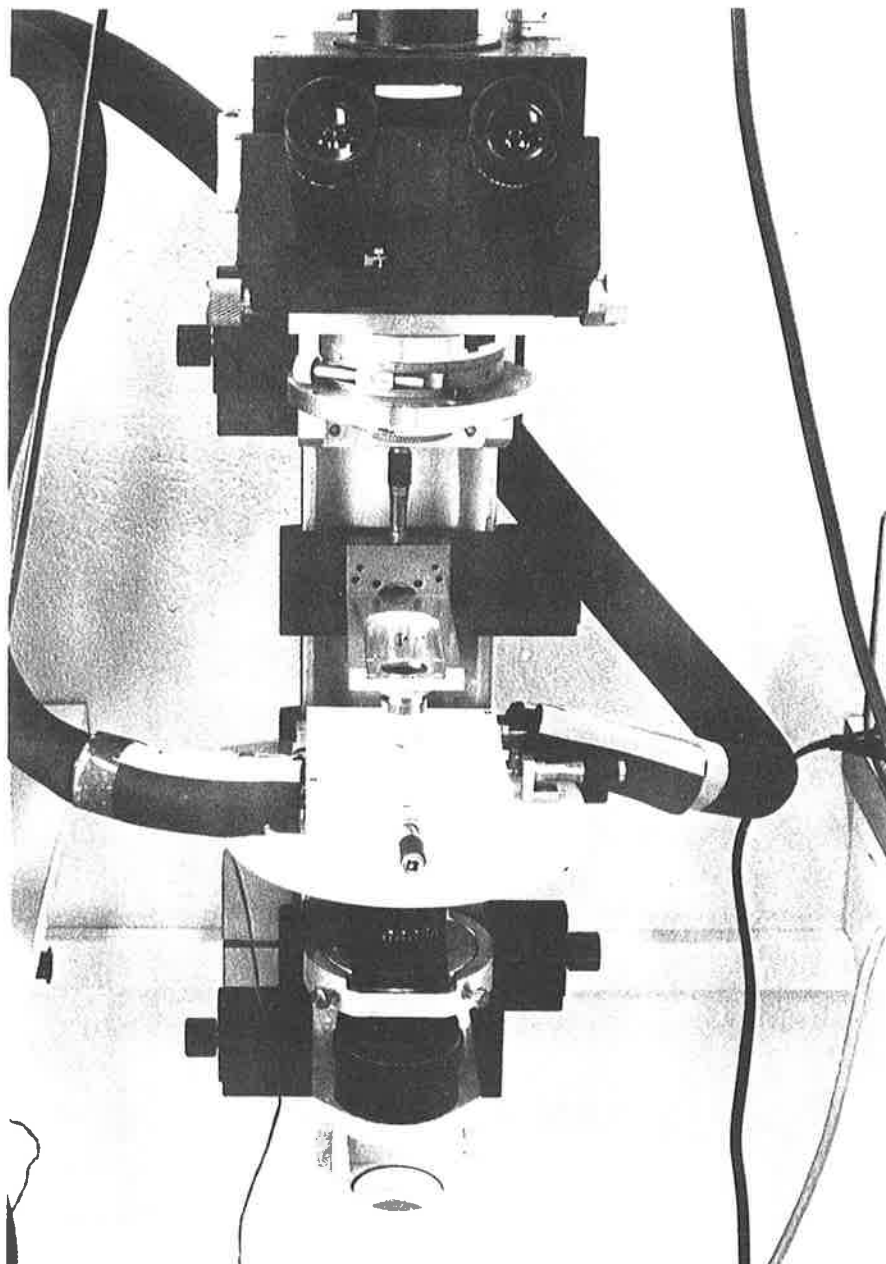


Figure II 6: Cellule de croissance libre.

L'échantillon est placé dans un boîtier en cuivre chromé que l'on peut déplacer de l'extérieur par l'intermédiaire de vis micrométriques. Un joint torique en caoutchouc assure l'étanchéité. L'échantillon est entouré d'un anneau d'eau pour éviter tout séchage. Ce boîtier est à l'intérieur d'un autre boîtier métallique lui-même entouré d'une boîte en téflon. La température, fixée par un bain thermostaté Lauda réglé au centième de degré Celsius, est mesurée avec une précision de  $0.01^{\circ}C$



par une sonde de platine reliée à un thermomètre numérique Newport. L'ensemble est monté sur un banc optique, permettant d'observer la texture du cristal liquide entre polariseurs croisés.

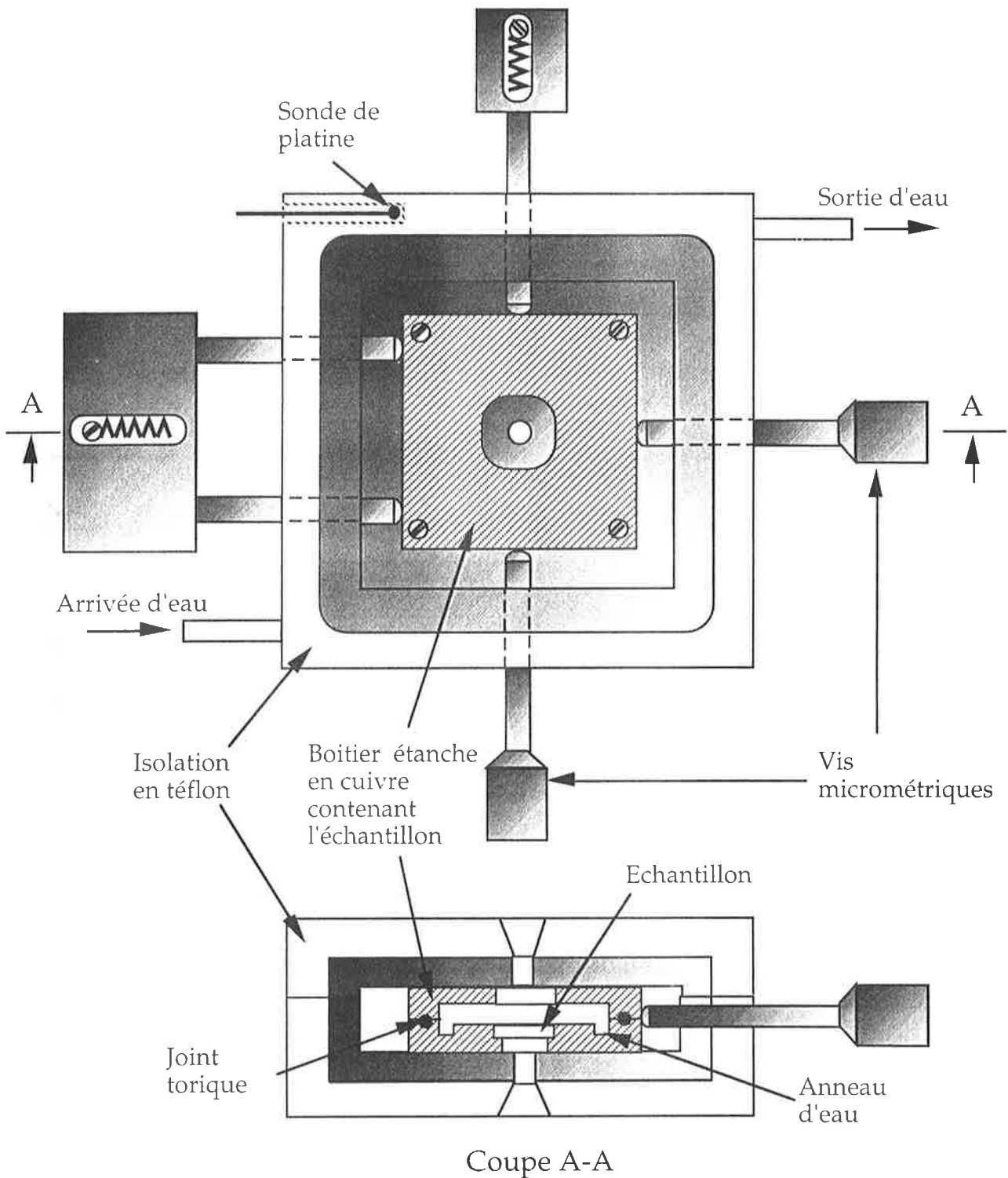


Figure II 7: Cellule de croissance libre: vue de dessus avec les couvercles des boitiers non représentés, et vue en coupe avec tous les éléments mis en place.

#### 4) Cellule de dilatation.

Le module élastique a été mesuré dans la cellule de déformation représentée [2] sur la figure II 8.

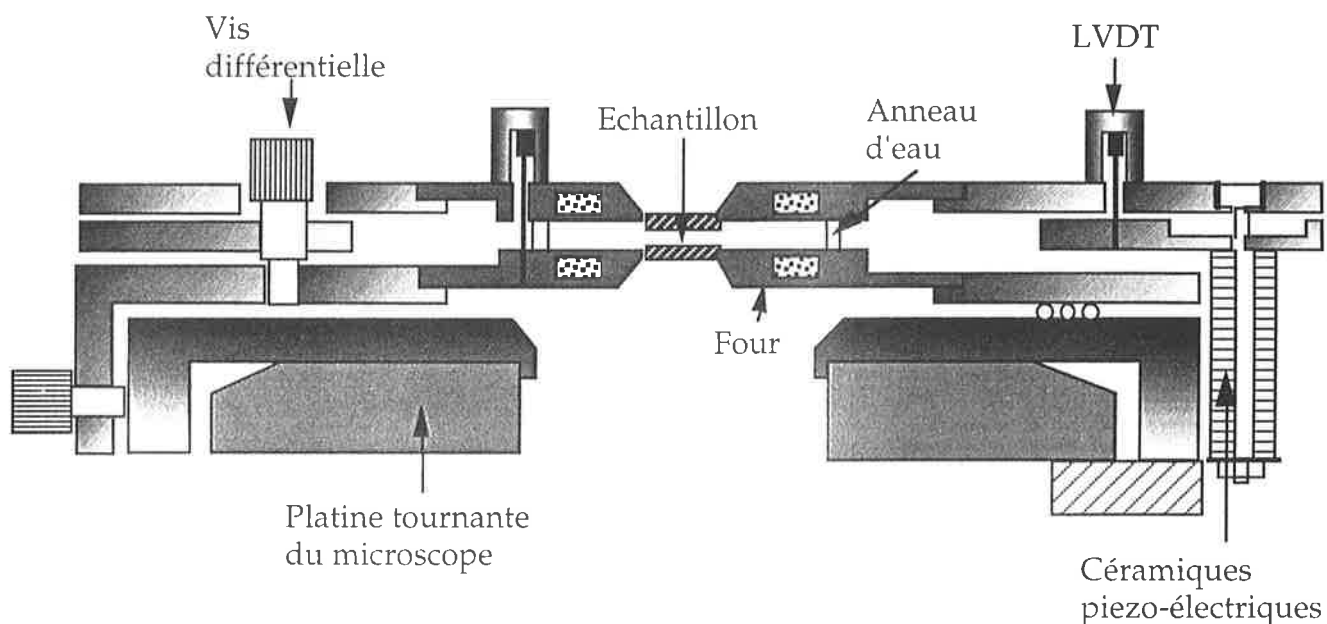


Figure II 8: Représentation schématique de la cellule de dilatation.

Le cristal liquide étudié est situé entre deux lames de verre circulaires de diamètre 1 cm, dont la distance et le parallélisme sont réglés par trois vis différentielles. Ce mécanisme permet d'obtenir des échantillons d'épaisseur comprise entre 0 et 400  $\mu\text{m}$  et de régler le parallélisme à mieux que  $10^{-4}$  rad. Un anneau d'eau entoure le mélange lyotrope évitant ainsi un séchage trop rapide. Un asservissement en température ATNE permet de réguler le four de la température ambiante à 150°C avec une précision  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . La déformation de l'échantillon est appliquée par trois céramiques piézoélectriques alimentées par une alimentation Kepco, elle-même pilotée par un générateur de fonctions. La réponse mécanique de l'échantillon à une excitation sinusoïdale (d'amplitude inférieure à 100 Å) est mesurée par un capteur de déplacement rectiligne LVDT (Schaevitz MHR005) et une détection synchrone (Stanford SR850). Un équivalent mécanique de cette cellule est donné au chapitre IV .

## Références du chapitre 2:

[1]: P. Oswald, M. Moulin, P. Metz, J. C. Géminard, P. Sotta et L. Sallen: "*An improved directional growth apparatus for liquid crystals: applications to thermotropic and lyotropic systems*"; **J. Phys. III** 3, p. 1891, 1993.

[2]: P. Oswald et D. Le Fur: "*Réalisation d'une cellule de déformation adaptée à l'étude des cristaux liquides smectiques*"; **C. R. Acad. Sc. Paris** 297, p. 699, 1983



# CHAPITRE 3

## Forme d'équilibre et tension de surface

Nous montrons qu'il est possible de fabriquer un monocristal de phase hexagonale à partir de la texture en éventails, en utilisant la cellule de croissance directionnelle.

En étudiant la forme d'équilibre d'inclusions liquides et à l'aide de la méthode du joint de grains, nous montrons comment mesurer la tension de surface et le diagramme de Wulff de l'interface hexagonale-isotrope.

Nous comparons ces résultats à ceux obtenus avec le cristal liquide discotique C<sub>8</sub>HET.



Si les textures et les défauts des phases hexagonales sont maintenant bien connues du point de vue topologique [1-3], nous connaissons en revanche peu de choses sur l'interface hexagonale-micellaire. Est-elle rugueuse ou facettée? Possède-t-elle des orientations interdites? Est-elle fortement anisotrope? Pour répondre à ces questions, nous avons deux possibilités: soit équilibrer un monocristal de phase hexagonale dans la phase micellaire, soit équilibrer une inclusion micellaire dans un monodomaine hexagonal. Dans le premier cas, il existe une compétition entre les déformations de courbure des colonnes (élasticité de volume) et les effets de surface qui est à l'origine de l'observation près de la transition smectique A-Liquide isotrope des bâtonnets de Friedel. Nous avons donc choisi la seconde méthode. Cette expérience est beaucoup plus facile à réaliser que dans un matériau classique (métal ou cristal plastique, à l'exception de l'hélium) car les temps d'équilibrage des inclusions liquides sont courts malgré leur taille importante (plusieurs dizaines de microns). Ces formes d'équilibre ne donnent que le diagramme de Wulff de l'interface [4]. Nous avons donc complété ces expériences par des mesures directes de la tension de surface par la méthode du joint de grains. Cette méthode, qui se base sur la relation de Gibbs-Thomson reliant la température de l'interface à sa courbure locale, est bien connue des métallurgistes et consiste à mesurer comment se déforme l'interface hexagonale-micellaire lorsqu'un joint de grains la coupe.

Le chapitre se compose donc de plusieurs parties. Il commence par une description sommaire des textures et des parois de domaines. Vient ensuite une description de la méthode utilisée pour fabriquer un monodomaine de phase hexagonale. Nous décrivons ensuite la forme d'équilibre d'une inclusion liquide, à partir de laquelle nous déduisons le diagramme de Wulff de l'interface. Le chapitre se termine par la mesure de la tension de surface par la méthode du joint grains. Soulignons enfin que toutes nos mesures ont été faites dans les deux systèmes choisis, le mélange lyotrope  $C_{12}EO_6/H_2O$  et le discotique  $C_8HET$ .

## 1) Premières observations des textures.

La phase hexagonale  $H_\alpha$  du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  jouxte deux autres phases dans le diagramme de phase, une phase micellaire  $M$  en haut à gauche, et une phase cubique  $V_\alpha$  à droite, elle-même adjacente à une phase lamellaire  $L_\alpha$  (Fig. I 3). Pour une concentration en surfactant comprise entre 60 et 70%, nous pouvons observer, en diminuant lentement la température à partir de 70°C, la succession suivante de transitions: phase micellaire-phase lamellaire, phase lamellaire-phase cubique, et enfin phase cubique-phase hexagonale. Rançon et Coll. [5] ont montré qu'existaient des relations épitaxiales entre ces phases lorsqu'elles sont en contact. Comme la phase lamellaire s'oriente spontanément en ancrage homéotrope, il est possible d'obtenir par refroidissement lent des monodomaines de phase cubique puis de phase hexagonale. Ces petits monodomaines (Fig. III 1) ont permis à

Y. Rançon [6] d'étudier et de déterminer la structure de ces phases par rayons X.

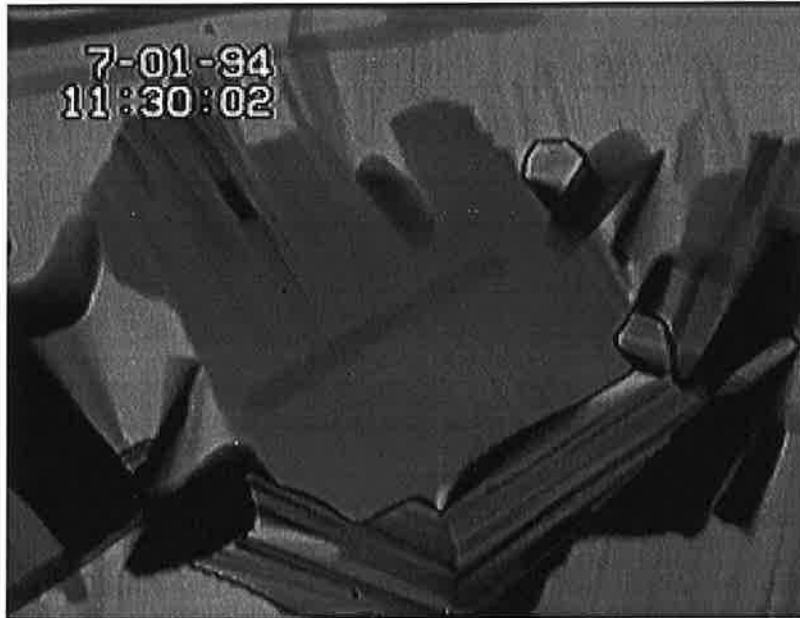


Figure III 1: Texture de la phase hexagonale obtenue à partir du refroidissement de la phase cubique. L'observation se fait entre polariseurs croisés. Nous voyons que localement, les stries sont selon une même direction et il en est de même pour les colonnes (dans la direction perpendiculaire aux stries). Nous pouvons voir un germe de cubique poussant lentement dans la phase hexagonale au centre de la photo. Sa forme montre que l'interface hexagonal-cubique est facettée.

Il en va autrement à la transition de phase micellaire-phase hexagonale. Celle-ci n'existe que dans des mélanges dont la concentration en surfactant est comprise entre 35 et 55%. Le liquide isotrope est par définition un état désordonné. Lorsqu'on le refroidit, des germes de phase hexagonale vont nucléer, puis croître. Ils se forment alors des domaines plus ou moins grands selon la vitesse de refroidissement. Contrairement au cas précédent, la phase hexagonale n'est pas du tout monocristalline, même à petite échelle et forme une texture bien connue dans ce genre de matériau: la texture en éventails (Fig. III 2). Le désordre n'est toutefois pas complet puisque la phase hexagonale prend spontanément une orientation planaire, avec les colonnes parallèles aux plaques de verre (Fig. III 3). En les observant entre polariseurs croisés, il est facile de déterminer leur orientation en cherchant les lignes neutres de l'échantillon.



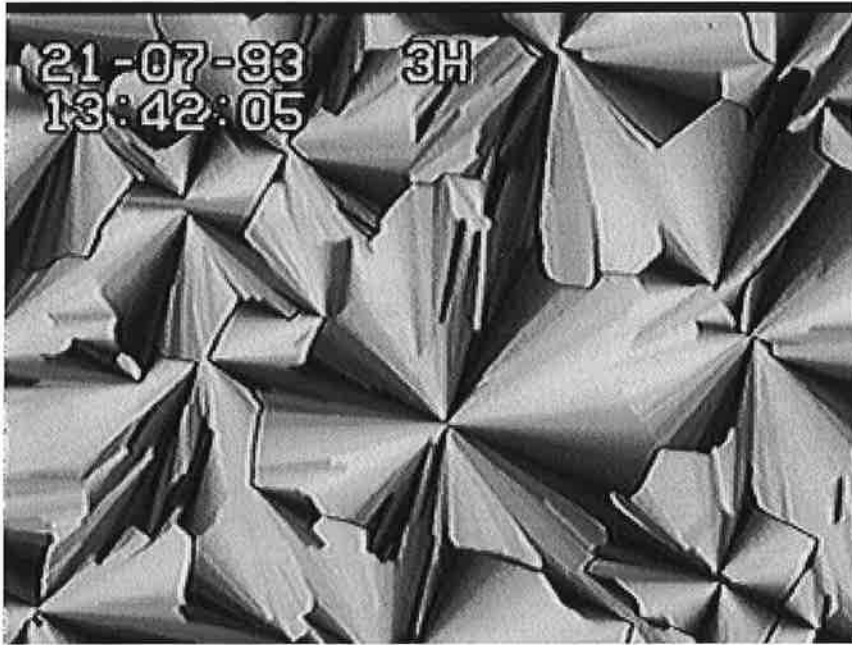


Figure III 2: Texture en éventails observée entre polariseurs croisés.

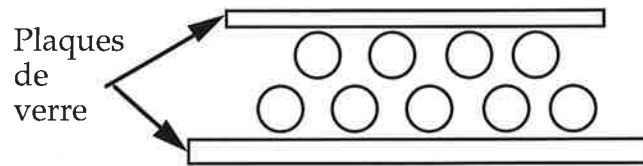


Figure III 3: Coupe transversale d'un échantillon de phase hexagonale en orientation planaire. Les colonnes sont parallèles aux lames de verre.

Les phases colonnaires thermotropes préfèrent quant à elles l'orientation homéotrope (Fig. III 4). Celle-ci est rarement observée dans les lyotropes et n'existe que dans de très petits domaines très difficiles à agrandir même en croissance directionnelle.

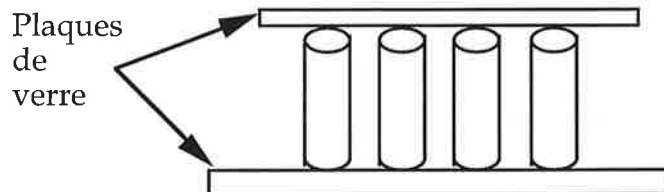


Figure III 4: Coupe transversale d'un échantillon de phase hexagonale en orientation homéotrope. Les colonnes sont perpendiculaires aux plaques de verre.

En orientation homéotrope, les observations ne sont plus faites entre polariseurs croisés car le directeur est selon l'axe optique: la phase apparaît noire comme le liquide isotrope et le front entre les deux phases devient

invisible. En revanche, le front réapparaît en contraste de phase (Fig. III 5), à cause des petites différences d'indice optique entre les deux phases.

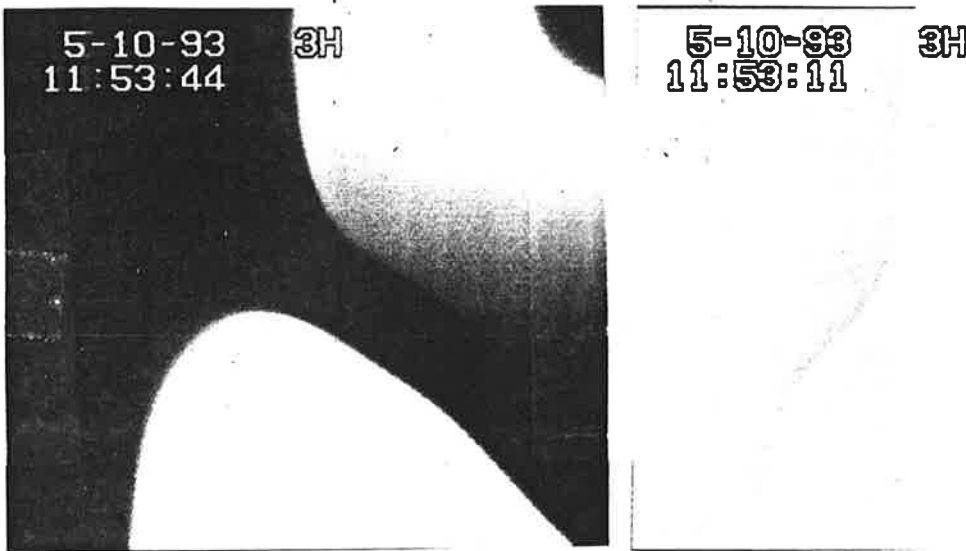


Figure III 5: Observation de trois domaines: liquide isotrope, phase hexagonale en orientation homéotrope et phase hexagonale en orientation planaire entre polariseurs croisés (photo de gauche) et en contraste de phase (photo de droite). La zone homéotrope se situe à l'extrême gauche sur les deux photos.

Nous remarquons sur les figures III 1 et 2, la présence de stries en orientation planaire. Nous donnerons une explication de leur formation au chapitre V. Retenons dès maintenant, qu'elles sont dues à une ondulation des colonnes dans le plan horizontal (Fig. III 6).

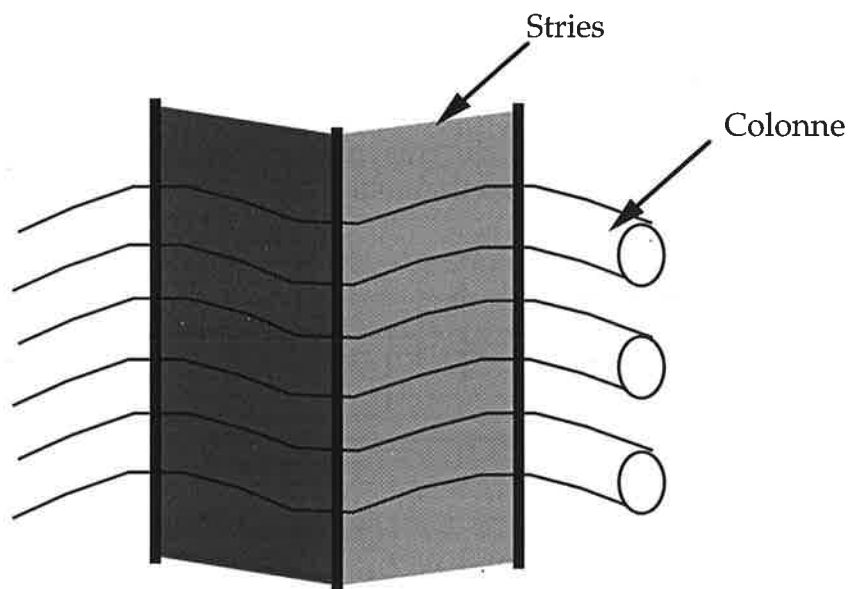


Figure III 6: L'ondulation des colonnes dans un plan parallèle aux lames de verre forme des stries bien visibles entre polariseurs croisés. Celles-ci sont perpendiculaires à la direction moyenne des colonnes.

Ces stries sont orthogonales à la direction moyenne des colonnes, ce qui est utile pour la repérer.

Les domaines en éventails sont séparés par des parois. Nous étudierons dans la suite uniquement les parois symétriques. Il est possible, dès maintenant, de distinguer *de visu* différentes catégories de paroi selon l'angle  $\theta_0$  de désorientation des stries (Fig. III 7).

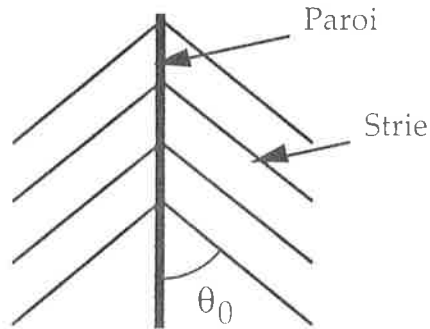


Figure III 7: Angle  $\theta_0$  entre les stries et la paroi. L'angle de désorientation des colonnes est  $2\theta_0$

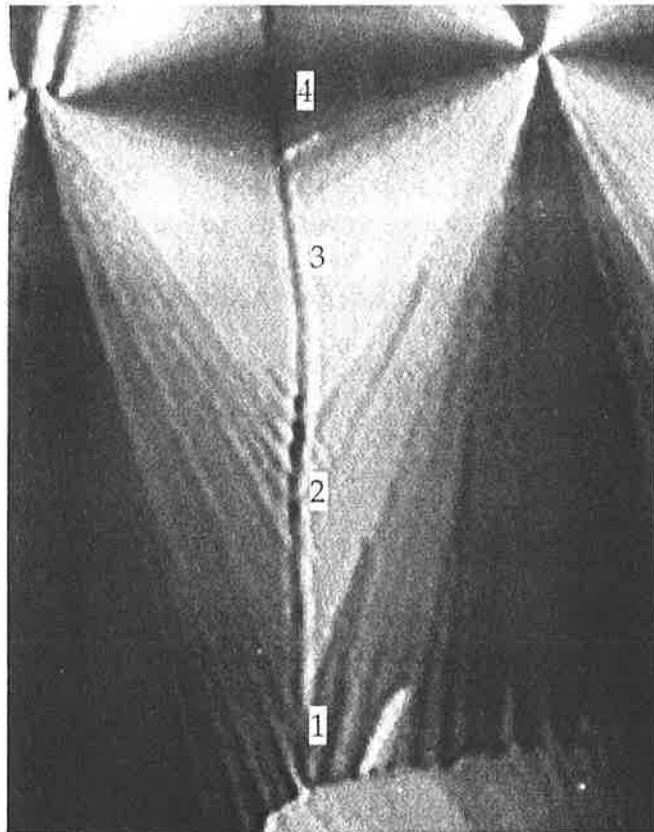


Figure III 8: Différentes catégories de parois: 1) paroi de courbure, 2) paroi mixte de courbure avec des dislocations coin, 3) paroi de discontinuité et 4) sous-joint de dislocations coin.

Nous observons sur la photographie quatre types de parois (Fig. III 8):

- parois de courbure,  $\theta_0 \in \{0; 15^\circ\}$ .
- parois mixtes,  $\theta_0 \in \{15; 45^\circ\}$ .
- parois de discontinuité,  $\theta_0 \in \{45; 70^\circ\}$ .
- sous-joints de dislocations coin,  $\theta_0 \in \{70; 90^\circ\}$ .

Nous reviendrons plus longuement sur ces parois dans le chapitre IV où nous verrons comment mesurer, puis calculer leurs énergies. Cela nous permettra en particulier, d'obtenir des renseignements sur les constantes élastiques de la phase hexagonale près de la transition.

Mais avant cela, voyons comment mesurer la tension de surface par la méthode du joint de grain, puis son anisotropie (c'est-à-dire son diagramme de Wulff) à partir de la forme d'équilibre d'inclusions de liquide isotrope dans la phase hexagonale orientée.

## 2) Fabrication d'un monocristal.

Comme les germes de phase hexagonale dans le liquide isotrope ne sont jamais bien orientés, il est préférable d'équilibrer une goutte de liquide dans une matrice orientée de phase hexagonale pour déterminer le diagramme de Wulff de la tension de surface.

Il est possible de fabriquer de longs monodomains de phase hexagonale avec la cellule de croissance directionnelle. Nous plaçons un échantillon réalisé comme décrit dans le chapitre II, dans la cellule de croissance directionnelle. La phase hexagonale possède initialement une

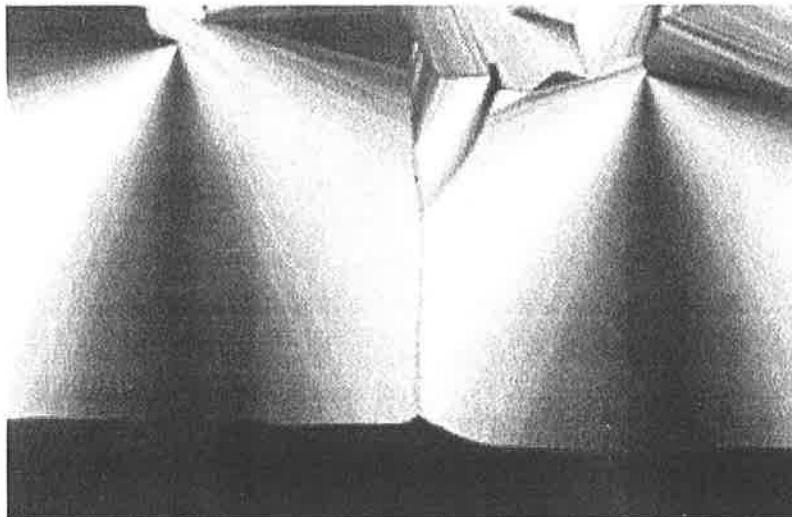


Figure III 9: Echantillon dans un gradient de température. La phase hexagonale (en haut) et le liquide isotrope (en bas) sont séparés par un front. Les stries s'orientent selon le gradient de température.

texture en éventails. En faisant croître le cristal doucement, chaque éventail s'allonge le long du gradient de température (Fig. III 9), pour donner une texture en bandes parallèles [7]. Les stries convergeant dans chaque bande vers le même point, il suffit de tirer l'échantillon sur une distance suffisante (quelques millimètres) pour obtenir des domaines dans lesquels l'orientation moyenne des colonnes peut être considéré comme constante (Fig. III 10).

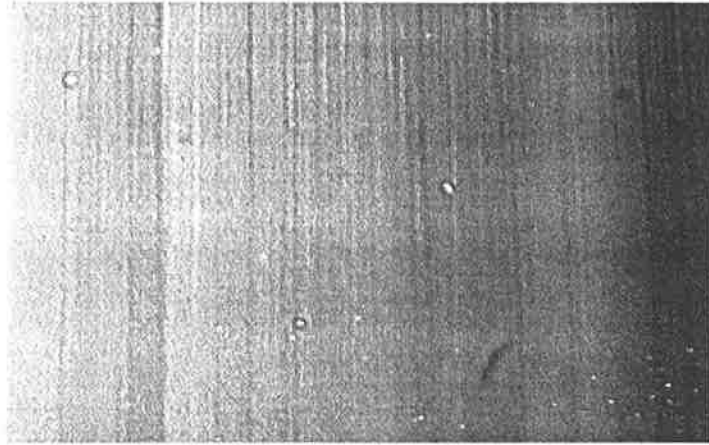


Figure III 10: Monodomaine de phase hexagonale. De gauche à droite, la désorientation des colonnes n'excède pas  $3^\circ$ .

Il faut noter que ce mode de croissance est due uniquement à la géométrie du système et à l'élasticité de la phase qui imposent aux colonnes de rester parallèles entre elles. Cette contrainte conduit aux éventails qui sont les exemples les plus simples de domaines développables [8] et qui imposent aux colonnes de rester partout centrées sur le même point (centre de chaque éventail).

Observons maintenant la forme d'équilibre d'une goutte de liquide à l'intérieur d'un monodomaine (loin des parois).

### 3) Forme d'équilibre.

Nous plaçons l'échantillon ainsi orienté dans le four de croissance libre à une température telle qu'on obtienne une goutte de liquide en coexistence avec la phase hexagonale. Il serait tentant de fixer la température du four et d'attendre que la goutte s'équilibre. Malheureusement, le séchage et la dégradation de l'échantillon ne le permettent pas. Il vaut mieux ajuster la température du four de telle façon que l'aire de la goutte reste constante au cours du temps.

Nous avons réalisé cette expérience avec un dispositif mis au point par Géminard [9] (Fig. III 11). Ce système permet de mesurer la surface de la

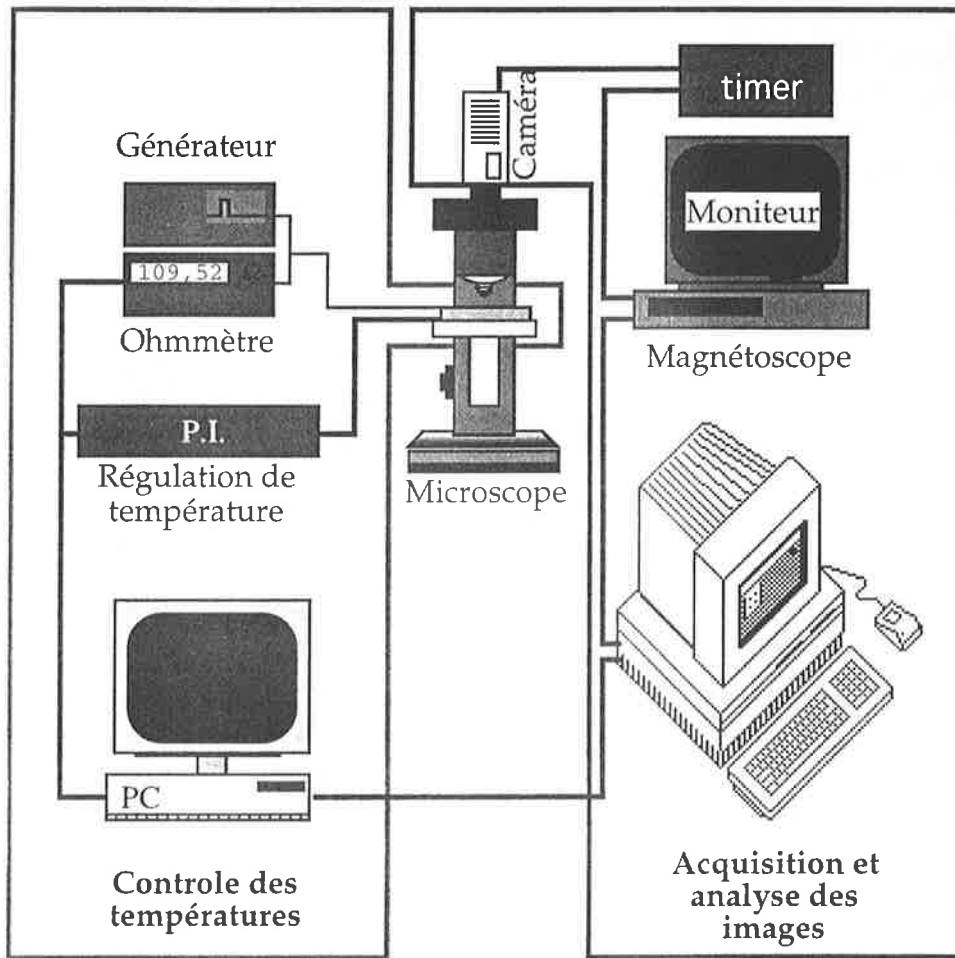


Figure III 11: Dispositif expérimental pour équilibrer les gouttes, d'après [9].

goutte toutes les 10 secondes grâce à un système de traitement d'images. Cette donnée est envoyée au PC qui pilote le régulateur thermique A.T.N.E., et est comparée à la surface de consigne que nous choisissons proche de la surface initiale de la goutte. Selon la valeur de la surface mesurée, le PC change en plus ou en moins la température du four afin de maintenir constante la surface de la goutte. Cette opération est reproduite toutes les 90 s qui est le temps de réponse du germe. Au bout de quelques heures, sa surface est stabilisée à 1% près (Fig. III 12).

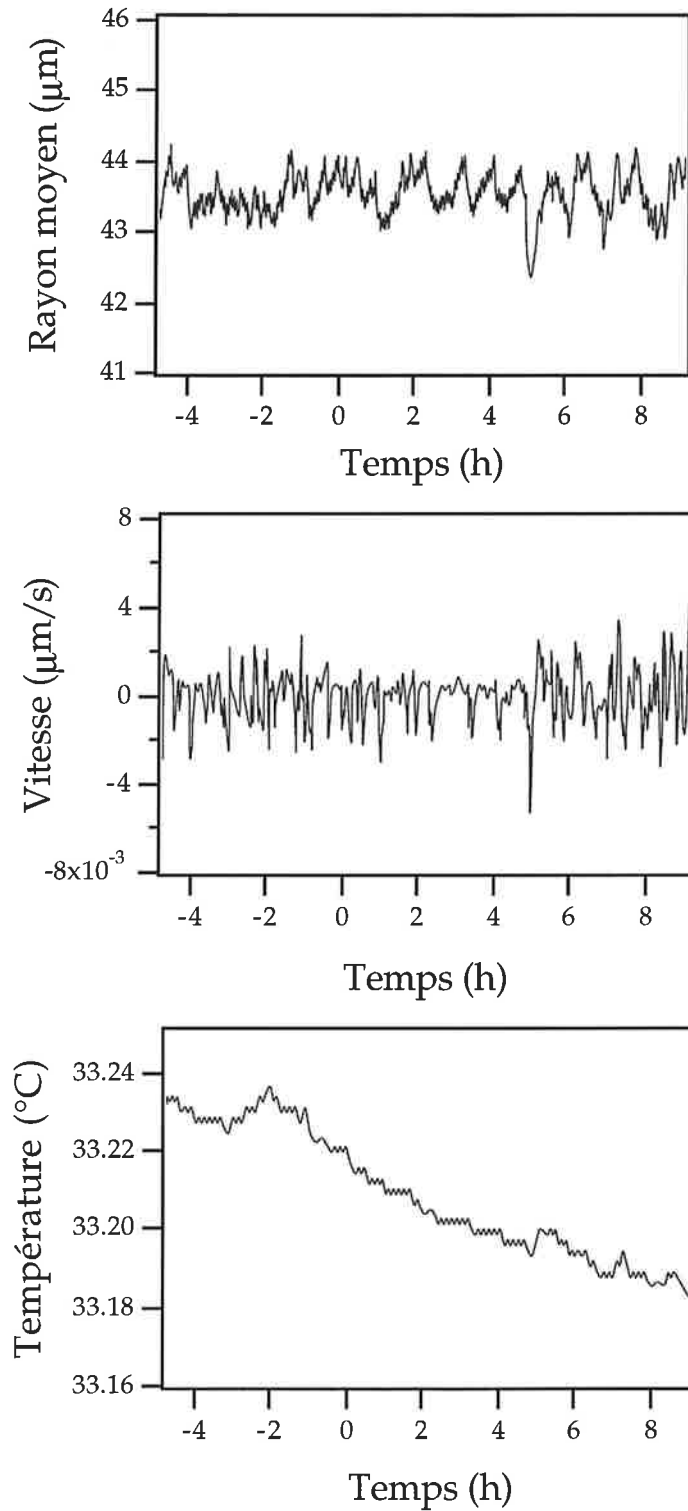


Figure III 12: Stabilisation de la surface d'une goutte de liquide dans un monocristal de phase hexagonale. La première courbe représente l'évolution du rayon moyen, c'est-à-dire  $\sqrt{S/\pi}$ , au cours du temps. Sa valeur est constante au pourcent près. La seconde montre que la vitesse du front, en moyenne nulle, est inférieure à  $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m/s}$ . Nous pouvons donc considérer que la goutte est à l'équilibre. Enfin, la dernière courbe montre l'évolution de la température du four pour que la surface de la goutte reste constante. Elle diminue d'environ  $0.01^{\circ}\text{C}$  par heure à cause de la dégradation et du séchage.

La forme d'équilibre d'une goutte dans un monodomaine de phase hexagonale en orientation planaire est montrée sur la figure III 13.

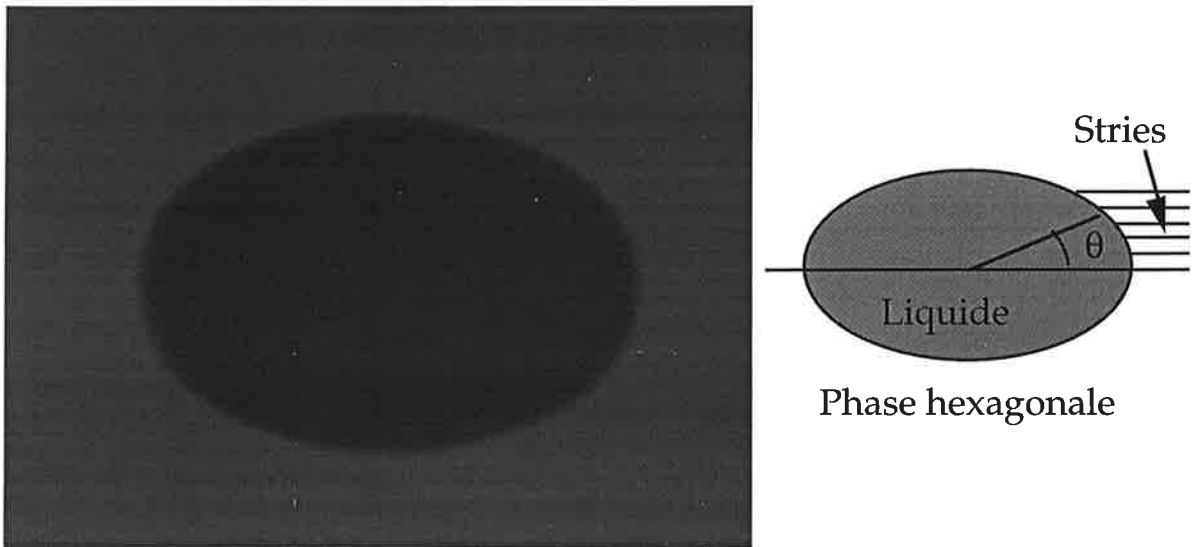


Figure III 13: Goutte de liquide isotrope à l'équilibre dans la phase hexagonale orientée. Nous indiquons une façon de repérer les stries par l'angle  $\theta$ .

Nous voyons "à l'œil", que la forme d'équilibre a une anisotropie d'ordres 2 et 4; nous en chercherons donc une représentation polaire de la forme:

$$R(\theta) = R_0 [1 + R_2 \cos 2\theta + R_4 \cos 4\theta]$$

L'analyse de Fourier de la forme d'équilibre confirme que les ordres 2 et 4 sont prépondérants (Fig. III 14).

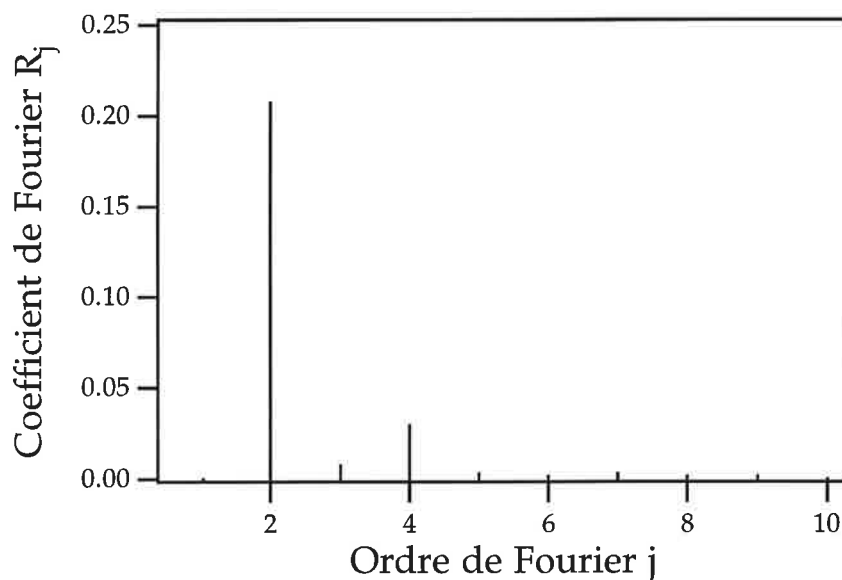


Figure III 14: Spectre de Fourier de la représentation polaire de la forme d'équilibre. On ne retiendra que les ordres 2 et 4.



Nous avons mesuré  $R_2$  et  $R_4$  sur des gouttes de tailles différentes (Fig. III 15) et trouvé des valeurs constantes aux erreurs de mesure près. L'erreur expérimentale est de l'ordre 5% pour  $R_2$ , et 10% pour  $R_4$ .

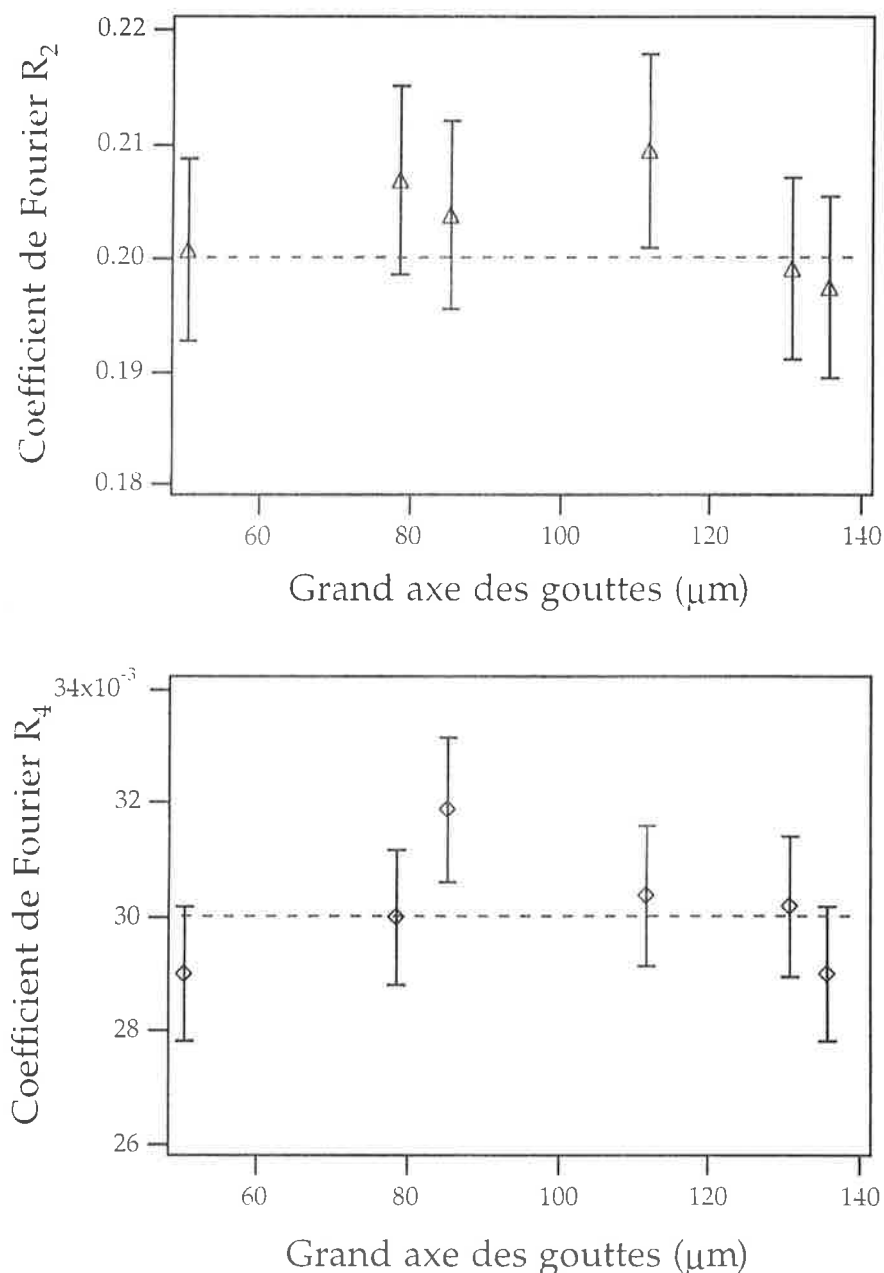


Figure III 15: Anisotropie d'ordre 2 et 4 en fonction de la taille des gouttes. Nous avons tracé en pointillé la valeur moyenne que l'on utilisera dans la suite.

Il faut noter que la forme d'équilibre observée correspond à la partie verticale du front au centre de l'échantillon. En effet, le front liquide-cristal liquide forme un ménisque dans l'épaisseur de l'échantillon qui se raccorde aux plaques avec l'angle  $\alpha$  (Fig. III 16). En première approximation, ce

ménisque est circulaire de rayon de courbure R. Il en découle que le ménisque a une largeur projetée dans le plan horizontal  $\Delta R$  de l'ordre de

$$\Delta R = \frac{e(1 - \cos \alpha)}{2 \sin \alpha} \quad (\text{III } 1)$$

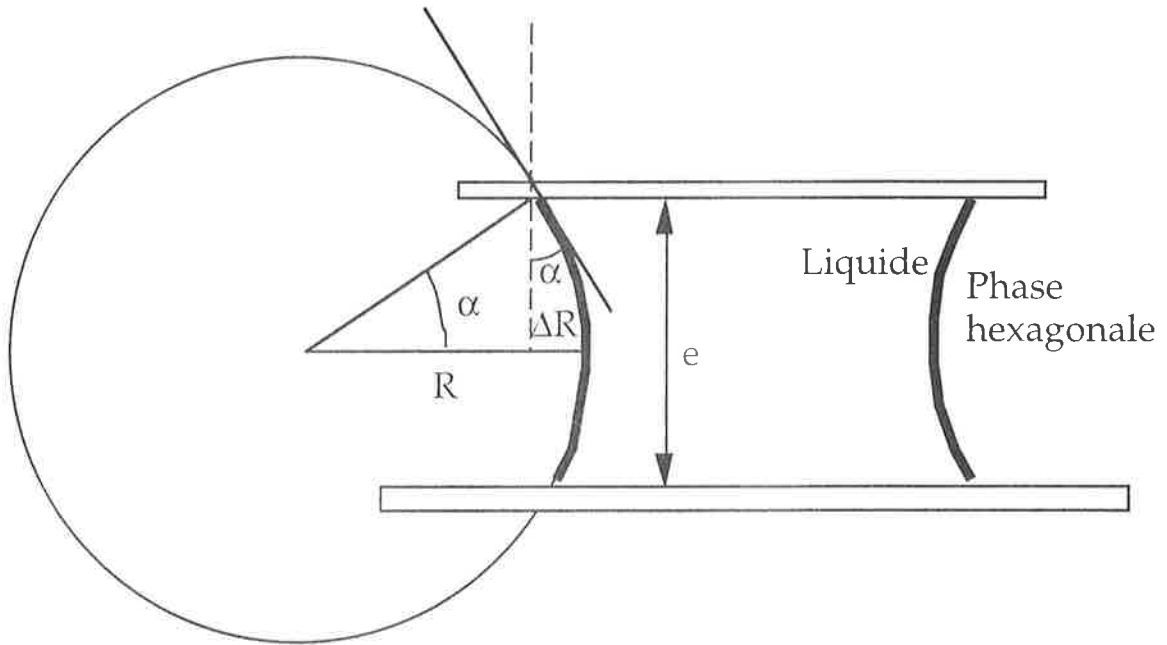


Figure III 16: Section d'une goutte de liquide en équilibre dans la phase hexagonale.

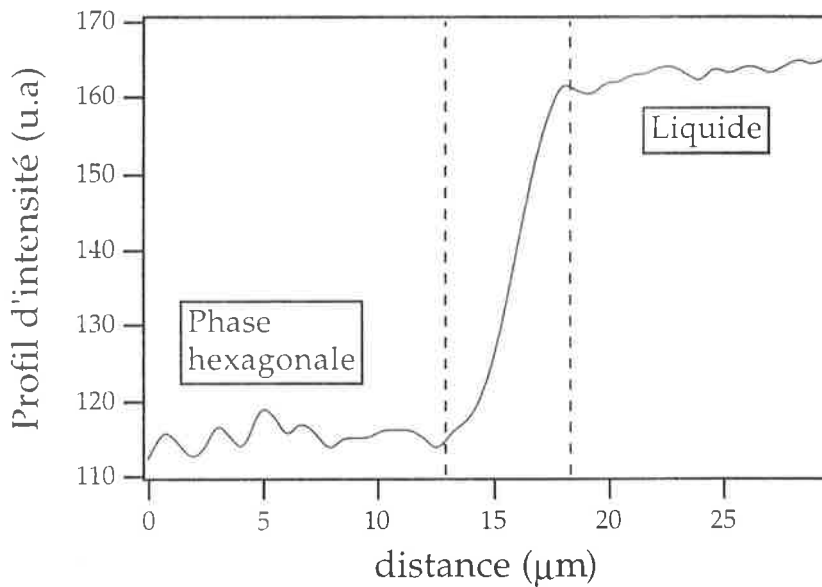


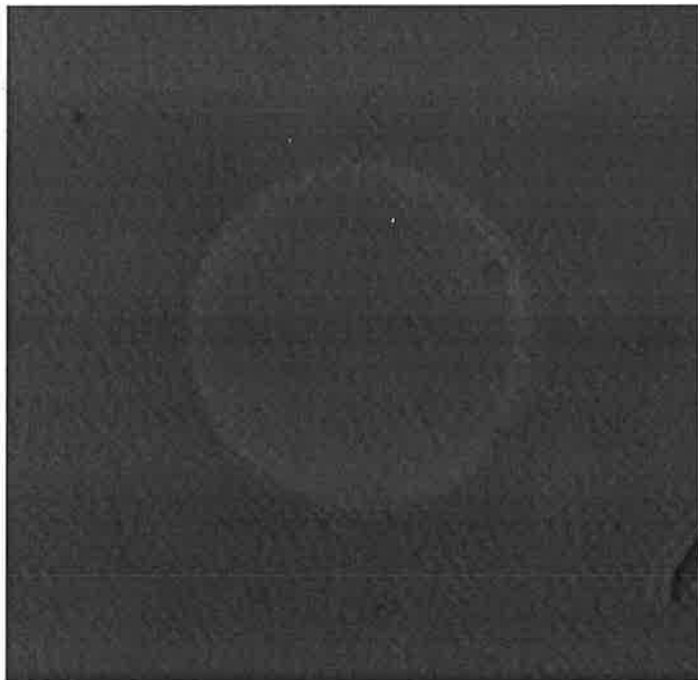
Figure III 17: Profil d'intensité du front liquide-cristal liquide. Nous mesurons  $\Delta R$ : distance entre les deux plateaux correspondant à du liquide dans toute l'épaisseur et de la phase hexagonale dans toute l'épaisseur.

La mesure de  $\Delta R$  permet donc d'estimer l'angle de mouillage  $\alpha$ . Pour obtenir  $\Delta R$ , nous avons utilisé un échantillon d'épaisseur  $e=47 \mu\text{m}$  et mesuré le profil d'intensité transmise entre polariseurs croisés, perpendiculairement à l'interface (Fig. III 17). Celle-ci varie continuellement entre deux plateaux distants de  $\Delta R$ , qui est ici proche de  $5.4 \mu\text{m}$ . A l'aide de la formule III 1, nous trouvons:

$$\alpha \approx 25^\circ$$

Cette mesure montre que le front s'écarte notablement de la normale aux plaques. Aussi, sommes nous en droit de nous interroger sur l'importance réelle des effets de ménisque sur la forme d'équilibre observée. Cette question a été examinée théoriquement par Géminard et Coll. [10] qui ont montré que dans le cas de notre expérience, la différence avec le cas cylindrique ( $\alpha=0$ ) était de l'ordre de 5% en ce qui concerne les valeurs de  $R_2$  et  $R_4$  (pour des rapports  $a/e$  de l'ordre de l'unité;  $a$  étant le demi-grand axe de la goutte). Cette erreur étant comparable au bruit expérimental, nous garderons les anciennes valeurs:

$$R_2=0.2 \quad \text{et} \quad R_4=0.03$$



Phase hexagonale en orientation homéotrope

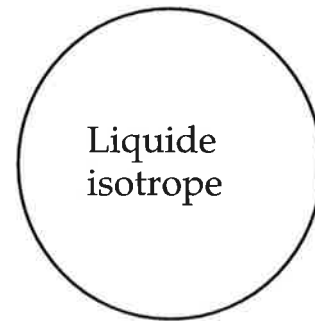


Figure III 18: Goutte de liquide en équilibre dans la phase hexagonale en orientation homéotrope. L'observation est faite en contraste de phase.

Nous avons également regardé la forme d'équilibre d'une goutte de liquide à l'intérieur d'un large domaine de phase hexagonale en orientation homéotrope (Fig. III 18). La forme est cette fois quasi-circulaire avec une

anisotropie d'ordre 6 très faible comme cela était le cas pour le discotique C<sub>8</sub>HET [11]. Nous trouvons que l'anisotropie est inférieure à 1%.

Pour conclure cette étude, nous avons refait la même expérience avec le cristal liquide thermotrope C<sub>8</sub>HET en orientation planaire (Fig. III 19). Les résultats sont grosso modo identiques même si les formes observées sont

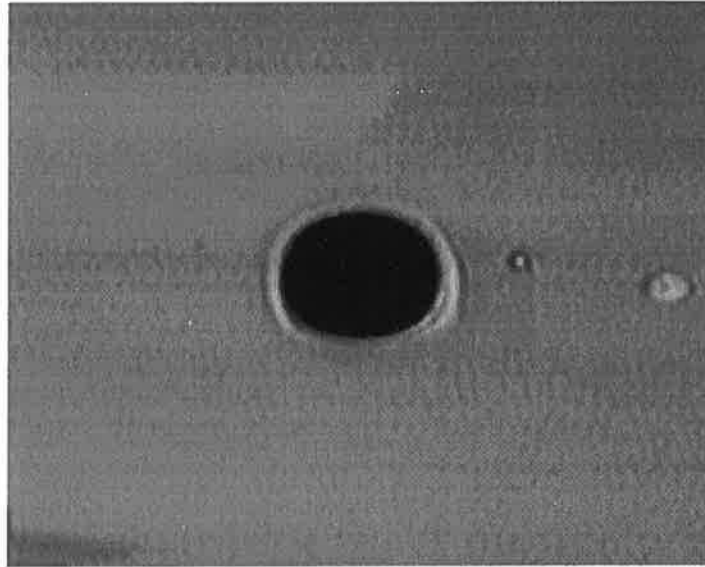


Figure III 19: Goutte de liquide dans un monodomaine planaire de phase hexagonale thermotrope.

globalement moins régulières qu'avec le lyotrope (sans doute à cause d'un hystérésis de mouillage). Nous avons toutefois pu mesurer l'anisotropie d'ordre 2 pour des germes de tailles légèrement différentes (Fig. III 20).

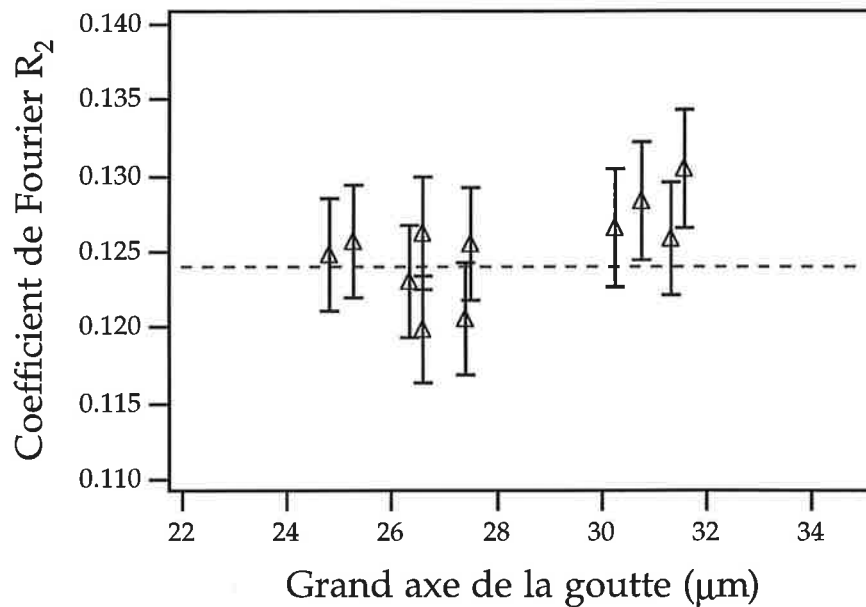


Figure III 20: Anisotropie d'ordre 2 en fonction de la taille de la goutte pour le discotique C<sub>8</sub>HET.

La dispersion est voisine de 5% comme pour le lyotrope, et nous retiendrons:

$$R_{2d}=0.124$$

L'indice d indique qu'il s'agit du cristal liquide discotique.

Connaissant la forme d'équilibre d'une goutte, montrons maintenant comment remonter à l'anisotropie de la tension de surface par la construction de Wulff.

#### 4) Diagramme de Wulff: tension de surface.

Nous savons que la forme d'équilibre d'un germe ou d'une goutte, est celle qui minimise l'énergie de surface

$$E = \int_S \gamma dS$$

à volume constant.

Une construction géométrique simple, connue sous le nom de Construction de Wulff, permet, en connaissant la représentation polaire de la tension de surface, d'accéder à la forme d'équilibre.

Appelons  $\phi$ , l'angle polaire du  $\gamma$ -graphe et  $\theta$  l'angle polaire de la forme d'équilibre. La construction de Wulff consiste à tracer à partir d'un point arbitraire O, le segment  $OH = \gamma(\phi)$ , pour chaque valeur de  $\phi$ . L'enveloppe des droites perpendiculaires à OH en H, quand  $\phi$  varie, donne la forme d'équilibre du cristal (Fig. III 21).

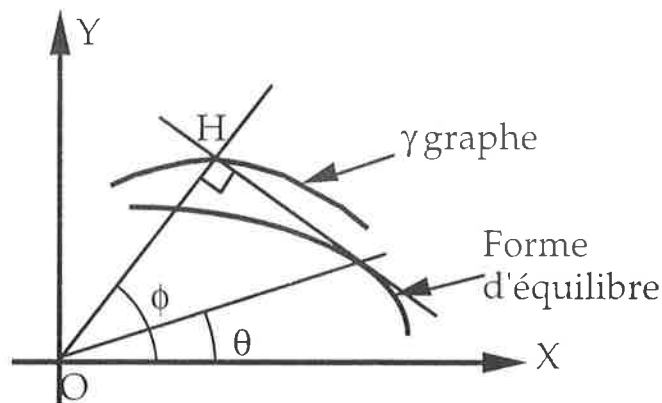


Figure III 21: Construction de Wulff.

L'angle  $\phi$  correspondant à un angle  $\theta$  peut être mesuré à l'interface liquide-cristal liquide: c'est l'angle entre la normale à la surface de la goutte et la direction des stries (Fig. III 22).

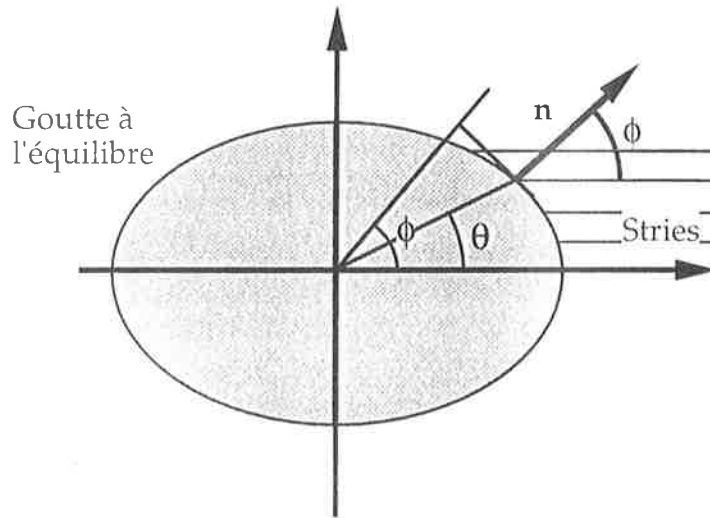


Figure III 22: Repérage de l'angle  $\phi$  sur une goutte à l'équilibre.

Dans notre cas, nous connaissons la forme d'équilibre et nous voulons accéder à la tension de surface. Remarquons que cette dernière ne sera connue qu'à une constante multiplicative près, la construction de Wulff ne donnant que l'anisotropie de la tension de surface.

Voyons maintenant analytiquement comment remonter de la forme d'équilibre au  $\gamma$ -graphe.

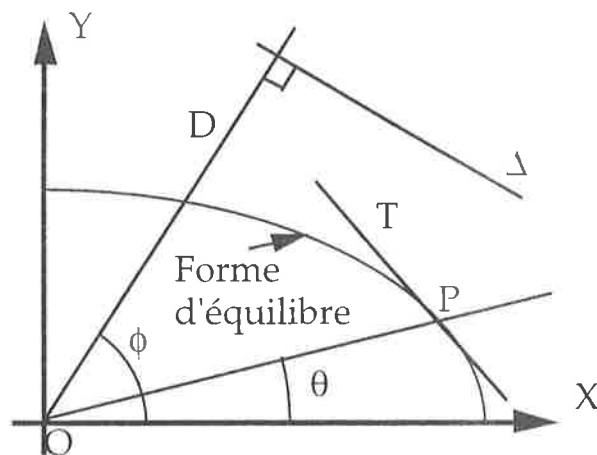


Figure III 23: Définitions des droites et angles permettant de connaître l'équation du  $\gamma$ -graphe, connaissant la forme d'équilibre.

La forme d'équilibre d'équation polaire  $R(\theta)$  étant connue, cherchons pour  $\theta$  fixé, les coordonnées du point d'intersection de la tangente à la

forme d'équilibre en  $\theta$  avec la droite passant par O et perpendiculaire à cette tangente. Ce calcul donne  $\gamma(\theta)$  où  $\theta$  sera pour le  $\gamma$ -graphe, un paramètre et non l'angle polaire.

Soit T la tangente en P à la forme d'équilibre, D une droite passant par O et  $\Delta$  une droite qui lui est orthogonale. Nous cherchons la condition sur  $\theta$  et  $\phi$ , pour que  $\Delta$  et T soient confondues.

Connaissant D:  $y=x \tan\phi$ , nous avons alors pour la droite  $\Delta$  qui lui est perpendiculaire:

$$y = -\frac{x}{\tan\phi} + c^{\text{ste}}$$

La tangente T à la forme d'équilibre en P a pour équation:

$$T: y = \frac{R'(\theta) \sin\theta + R(\theta) \cos\theta}{R'(\theta) \cos\theta - R(\theta) \sin\theta} x - \frac{R^2(\theta)}{R'(\theta) \cos\theta - R(\theta) \sin\theta}$$

Pour que T et  $\Delta$  soient confondues, il faut que leurs pentes soient égales:

$$\tan\phi = \frac{R(\theta) \sin\theta - R'(\theta) \cos\theta}{R'(\theta) \sin\theta + R(\theta) \cos\theta} \quad (\text{III } 2)$$

Enfin en résolvant le système suivant:

$$\begin{aligned} y &= x \tan\phi \\ y &= -\frac{x}{\tan\phi} - \frac{R^2(\theta)}{R'(\theta) \cos\theta - R(\theta) \sin\theta} \end{aligned}$$

nous obtenons, en tenant compte de la relation III 2, la représentation paramétrique suivante pour le  $\gamma$ -graphe, avec  $\theta$  comme paramètre:

$$x(\theta) = \frac{R'(\theta) \sin\theta + R(\theta) \cos\theta}{1 + \left(\frac{R'(\theta)}{R(\theta)}\right)^2}$$

$$y(\theta) = \frac{R(\theta) \sin\theta - R'(\theta) \cos\theta}{1 + \left(\frac{R'(\theta)}{R(\theta)}\right)^2}$$

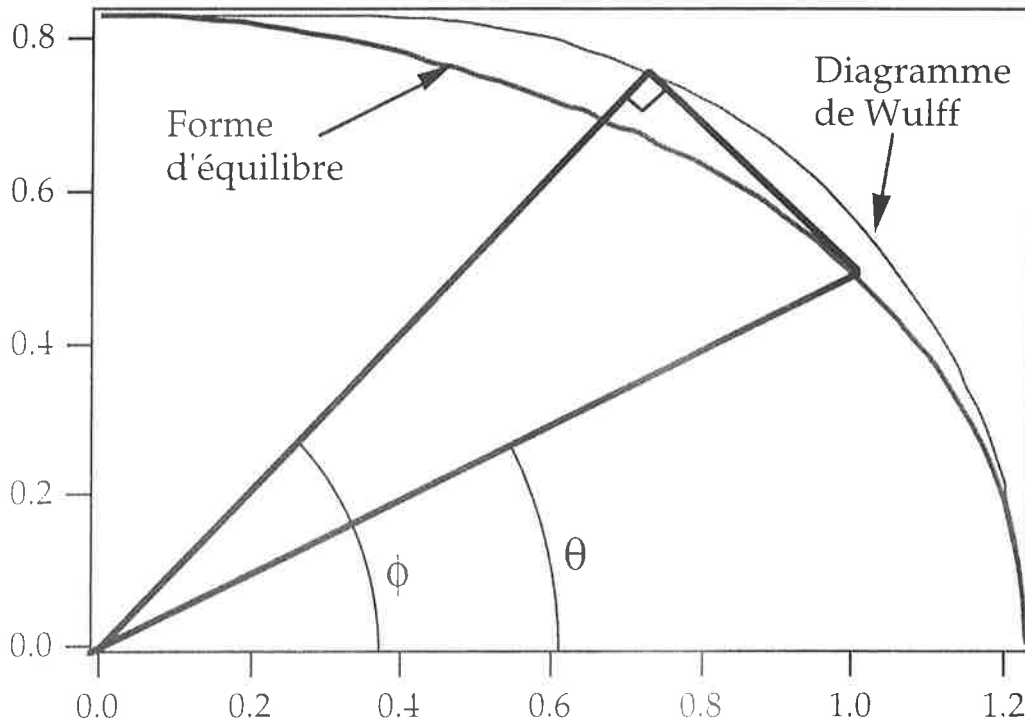


Figure III 24: Forme d'équilibre et  $\gamma$  graphe.

Nous avons tracé cette courbe à partir de la forme d'équilibre  $R(\theta)$  observée expérimentalement (Fig. III 24). Puis nous avons cherché à l'ajuster au mieux avec une représentation polaire de la forme:

$$\gamma(\phi) = \gamma_0(1 + \gamma_2 \cos 2\phi + \gamma_4 \cos 4\phi + \gamma_6 \cos 6\phi + \gamma_8 \cos 8\phi) \quad (\text{III } 3)$$

Ce calcul a donné:

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= 0.194 \\ \gamma_4 &= -0.013 \\ \gamma_6 &= 6.6 \cdot 10^{-5} \\ \gamma_8 &= 2.3 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Nous avons également déterminé le diagramme de Wulff pour le discotique  $C_8HET$ , connaissant sa forme d'équilibre (Fig. III 25). De la même façon, nous avons trouvé:

$$\gamma_{2d} = 0.117 \text{ et } \gamma_{4d} = -0.013$$

L'indice d signifie que ce sont des valeurs relatives au discotique.

Pour déterminer complètement la tension de surface, il nous reste à trouver  $\gamma_0$ . La longueur capillaire  $d_0 = \frac{\gamma_0}{L}$ , où  $L$  est la chaleur latente de



fusion, peut être mesurée par la méthode du joint de grains. Nous devons auparavant mesurer  $L$  pour avoir  $\gamma_0$ .

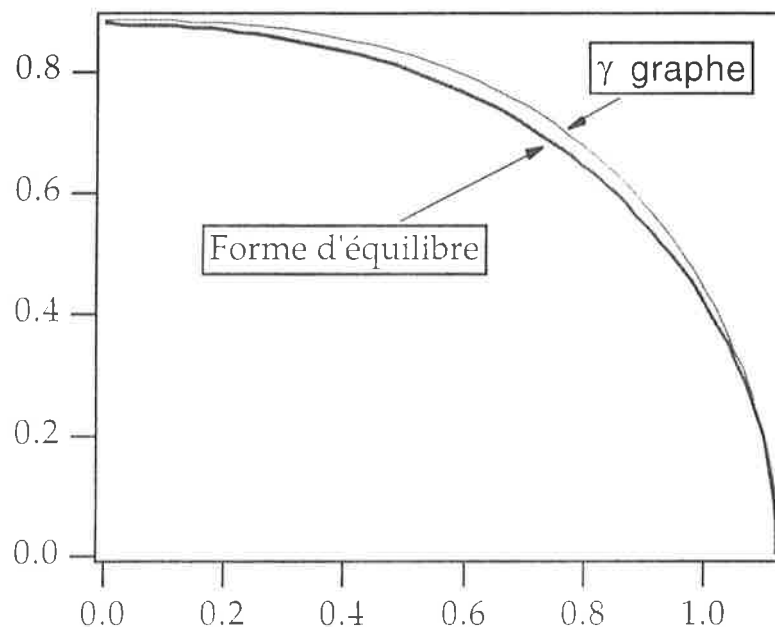


Figure III 25: Forme d'équilibre et  $\gamma$  graphe pour le discotique.

## 5) Chaleur latente $L$ .

Quand un matériau change d'état, c'est-à-dire fond ou cristallise, de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. Les calorimètres différentiels à balayage sont conçus pour déterminer les enthalpies de ces processus en mesurant le flux de chaleur nécessaire pour maintenir un échantillon du produit étudié et une référence à la même température.

Nous avons placé quelques milligrammes du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  à la concentration azéotrope dans une petite capsule hermétiquement close. Le calorimètre utilisé est un Perkin-Helmer appartenant au laboratoire de Stéréochimie et Interactions Moléculaires de l'ENSLyon. Nous avons utilisé une rampe de température de  $5^\circ\text{C}$  par minute, à partir de la température ambiante ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ). Nous avons obtenu la courbe d'évolution de la chaleur de la figure III 26.

La chaleur latente de fusion de notre mélange est égale à l'aire comprise entre la courbe de flux de chaleur et la droite qui supporte cette courbe. Les résultats sont reproductibles à 10% près, et donnent:

$$L=1.2 \text{ J/g}$$

Cette valeur est indépendante de la concentration autour du point azéotrope dans la limite des erreurs expérimentales.

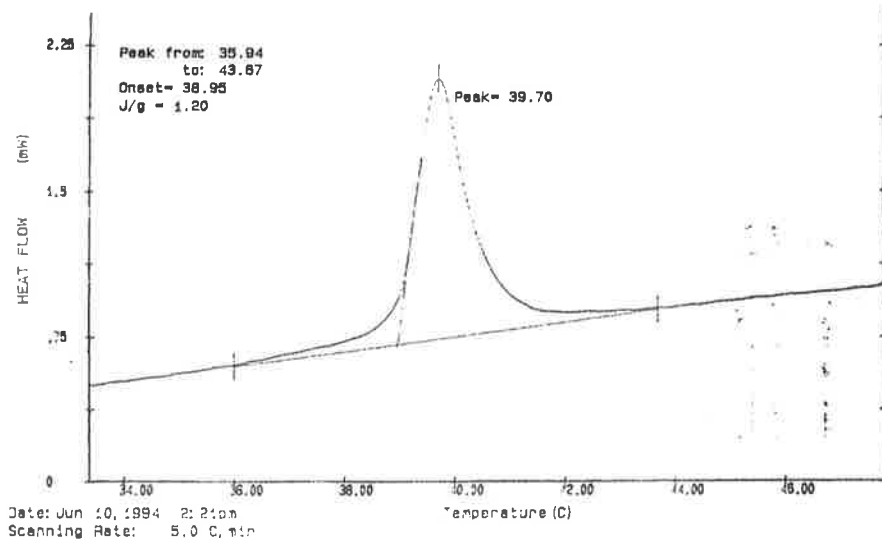


Figure III 26: Flux de chaleur en fonction de la température.

## 6) Méthode du joint de grains: $\gamma_0$ .

La méthode du joint de grains consiste à observer la déformation de l'interface phase hexagonale-liquide isotrope au point de jonction avec un joint de grains, en présence d'un gradient de température.

Nous plaçons donc un échantillon désorienté (structure en éventails), où sont présents de nombreux joints de grains, dans la cellule de croissance directionnelle. Puis nous faisons croître légèrement la phase hexagonale pour sélectionner quelques joints symétriques (Fig. III 27).

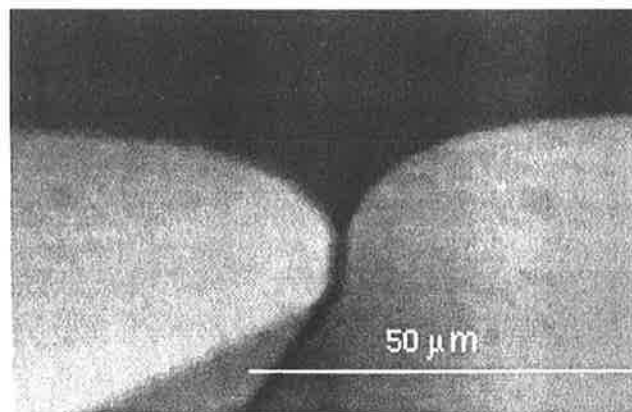


Figure III 27: Joint de grains à l'interface liquide-phase hexagonale en orientation planaire. Le gradient thermique imposé est de 375°C/m.

Voyons d'abord comment calculer la forme  $z=f(x)$  de l'interface déformée (Fig. III 28). Elle est donnée par la relation de Gibbs-Thomson:

$$T_L = T_i - d_0 T_0 \kappa \quad (\text{III } 4)$$

où  $T_i$  est la température de l'interface,  $d_0$  la longueur capillaire déjà définie,  $T_0$  la température de changement d'état et  $\kappa$  la courbure de l'interface (comptée positive pour un solide convexe).

L'échantillon étant dans un gradient de température  $G$ , la température  $T_L$  obéit à la loi:  $T_L = T_i + G z$ . La courbure ayant pour expression:

$$\kappa = - \frac{f''}{(1+f'^2)^{3/2}}$$

nous avons donc à résoudre l'équation différentielle:

$$\frac{G f}{d_0 T_0} = \frac{f''}{(1+f'^2)^{3/2}} \quad (\text{III } 5)$$

avec les conditions aux limites:

$f(\infty)=0$  et  $f'(\infty)=0$  ainsi que  $f(0)=-h$  et  $f'(0)=\cot\alpha$  (Fig. III 28).

$h$  est ici la profondeur du sillon et  $\alpha$  l'angle au point de jonction de la tangente à l'interface avec le gradient de température.

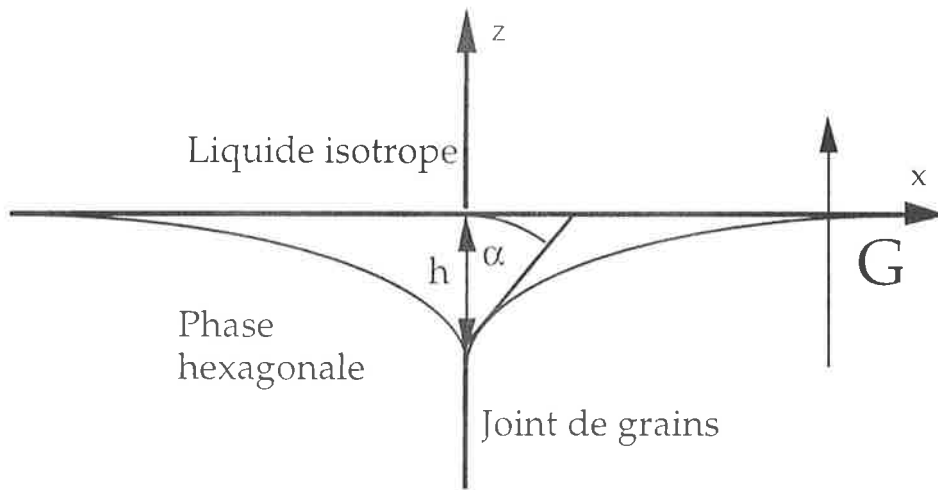


Figure III 28: Joint de grains dans un gradient de température. Définitions de  $h$  et  $\alpha$ .

Si nous négligeons l'anisotropie de la tension de surface ( $\gamma(\phi)=\gamma_0$ ), ce qui est vrai à 20% près, nous obtenons facilement en intégrant l'équation III 5, la relation:

$$h = \sqrt{\frac{2 d_0 T_0 (1 - \sin\alpha)}{G}} \quad (\text{III } 6)$$

Nous avons mesuré la profondeur du sillon pour différents gradients de température (Fig. III 29) en ne considérant que les sillons les plus profonds ( $\alpha \approx 20^\circ$ ). Nous voyons que la loi en  $1/\sqrt{G}$  est bien vérifiée expérimentalement.

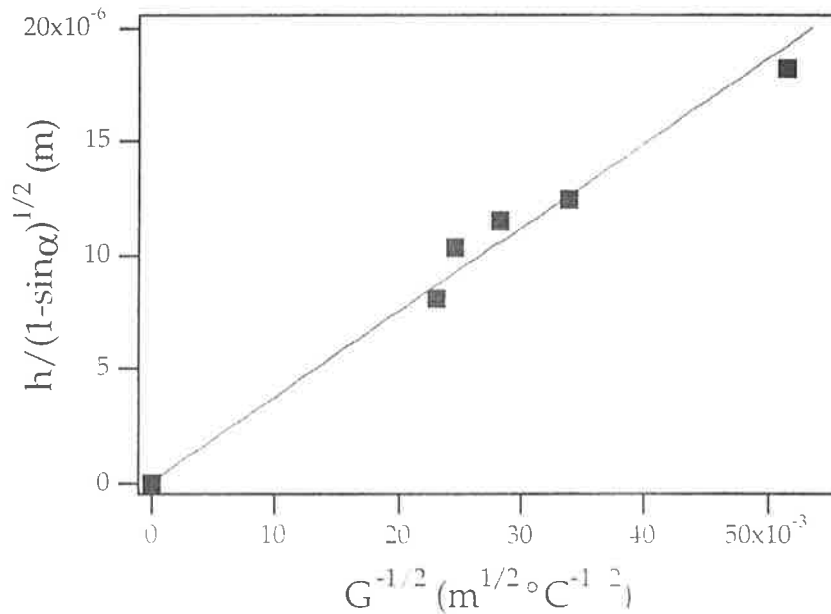


Figure III 29: Profondeur du sillon "corrigée" en fonction de  $1/\sqrt{G}$ . La courbe en trait plein est le meilleur ajustement de la relation III 5.

Cette première mesure donne une estimation de la longueur capillaire:

$$d_0 = 2.2 \text{ \AA}$$

Cette mesure n'est pas très correcte a priori puisqu'elle néglige totalement l'anisotropie du cristal liquide. Pour en tenir compte, Arbel et Cahn [12] ont proposé une méthode graphique pour déterminer la tension de surface d'un cristal anisotrope à partir d'un joint de grains. Ils montrent notamment que le vecteur  $\xi = \text{grad}(r \gamma) = \gamma \mathbf{n} + \gamma' \mathbf{t}$ , où  $\mathbf{n}$  (respectivement  $\mathbf{t}$ ) sont les vecteurs normal (respectivement tangent) à l'interface liquide-solide  $z=f(x)$ , vérifie les relations (Fig. III 30):

$$(\xi_x)_{x=x_2} = G \frac{L}{T_0} \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx + (\xi_x)_{x=x_1} \quad (\text{III } 7)$$

$$(\xi_z)_{x=x_2} = \frac{1}{2} G \frac{L}{T_0} (f^2(x_2) - f^2(x_1)) + (\xi_z)_{x=x_1} \quad (\text{III } 8)$$

En mesurant des longueurs ( $f_1$  et  $f_2$  sur la figure III. 30) et une surface (aire hachurée sur la figure), il est donc possible en principe de déterminer la valeur de la tension de surface pour chaque orientation.

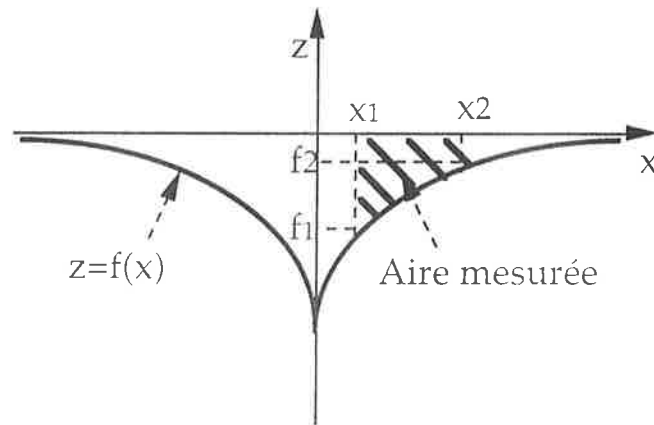


Figure III 30: Définitions des quantités mesurées  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $f_1=f(x_1)$  et  $f_2=f(x_2)$ , dans la méthode d'Arbel et Cahn.

Il faut noter que cette méthode graphique suppose que les grains de part et d'autres de la paroi sont des monodomains. Ce n'est pas tout à fait le cas dans nos expériences car chaque grain appartient à un éventail. Mais nous pouvons faire l'approximation suivante: appelons  $R$  la distance entre le centre de courbure des colonnes et le sillon, il suffit que  $h/R \ll 1$  pour que localement près du sillon, la phase hexagonale puisse être assimilée à un monocristal. Dans nos expériences, la condition  $h/R < 0.1$  est très souvent satisfaite. De toute façon, nous avons pris soin de n'appliquer les équations III 7 et 8 que pour les joints de grains remplissant ce critère.

Remarquons que si la tension de surface est parfaitement connue pour une direction donnée  $\phi_0$ , il est possible de connaître la tension de surface pour toutes les orientations  $\phi$  à partir des équations III 7 et 8.

Les valeurs de  $d_0$  obtenues séparément à partir des relations III 7 et 8 sont en excellent accord. Nous trouvons avec cette méthode:

$$d_0 = 2.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

c'est-à-dire la même valeur aux incertitudes près que celle obtenue avec la méthode "grossière" négligeant l'anisotropie du cristal liquide. Ce résultat montre que nos mesures ne sont pas suffisamment précises pour faire la distinction entre les deux modèles, bien que la méthode d'Arbel et Cahn soit beaucoup plus rigoureuse d'un point de vue théorique.

Nous avons également réussi à orienter la phase hexagonale de façon homéotrope sur un assez large domaine, lui-même séparé en deux par une paroi (Fig. III 31). La tension de surface de la phase hexagonale en orientation homéotrope étant quasiment isotrope, la relation III 6 peut donc s'appliquer directement. Nous avons mesuré la profondeur du sillon pour

différents gradients (Fig. III 32). La plus grande incertitude de mesure dans ce cas, vient de la difficulté à apprécier  $\alpha$  à mieux que 5 % près.

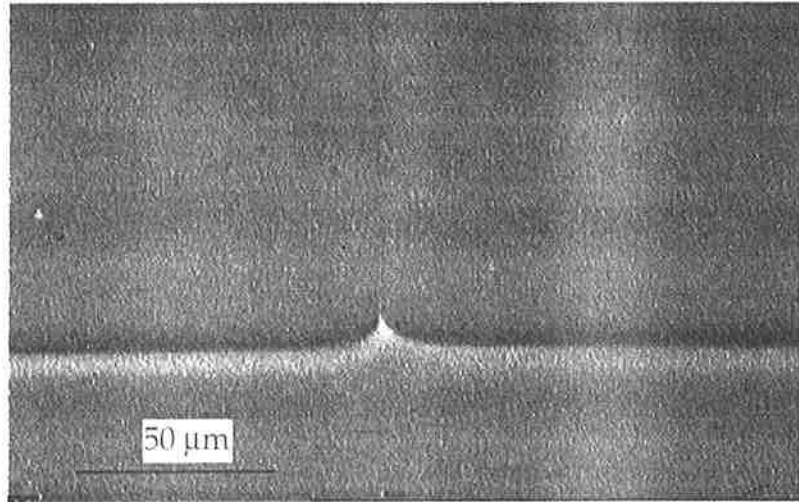


Figure III 31: Joint de grains à l'interface liquide (en bas)-phase hexagonale en orientation homéotrope (en haut) dans un gradient  $G=675^\circ\text{C}/\text{m}$ . L'observation se fait en contraste de phase.

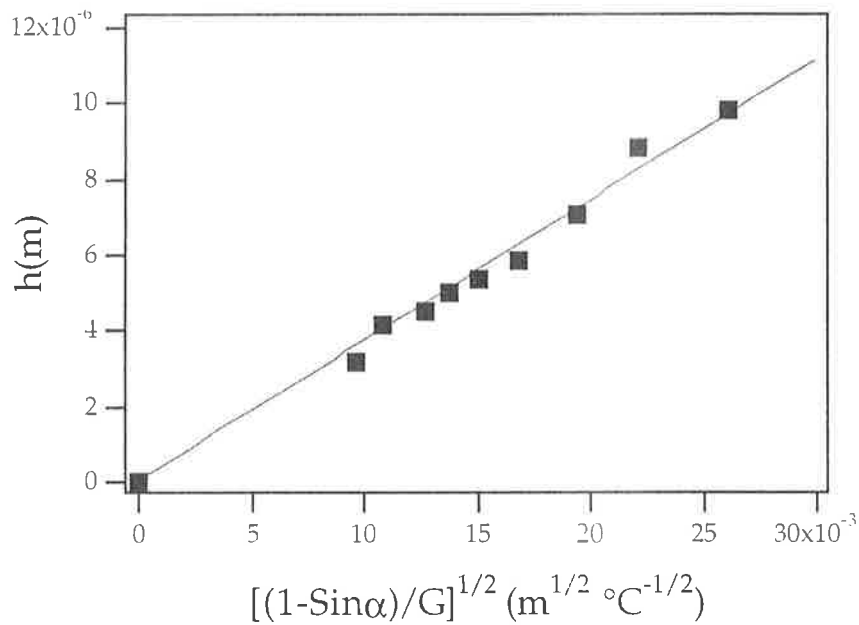


Figure III 32: Profondeur des sillons en fonction de  $\sqrt{\frac{1-\sin\alpha}{G}}$ . La courbe en trait plein est le meilleur accord avec la courbe de la relation III 5.

La longueur capillaire trouvée:

$$d_0 = 2.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

est de nouveau en très bon accord avec les précédentes.

Reste maintenant à calculer  $\gamma_0$ . Connaissant la chaleur latente  $L$ , nous trouvons en prenant  $d_0 = 2.2 \text{ \AA}$ :

$$\gamma_0 = 0.26 \pm 0.02 \text{ erg/cm}^2$$

Pour le discotique  $C_3HET$ , la tension de surface a déjà été mesurée [11] et vaut:

$$\gamma_{0d} = 0.52 \text{ erg/cm}^2$$

Finalement la tension de surface est maintenant connue dans les deux phases colonnaires, lyotrope et thermotrope. Comparable dans les deux systèmes malgré la différence de nature chimique des produits, elle est aussi plus faible lorsque les colonnes sont perpendiculaires à l'interface. Cela signifie que les bouts de colonnes deviennent favorables énergétiquement à la transition, ce qui semble assez logique puisque les colonnes se brisent à la transition.

Dans le prochain chapitre, nous allons montrer que la connaissance de  $\gamma_0$  permet d'estimer l'énergie des joints de grains en fonction de l'angle de désorientation des colonnes et de tirer des informations nouvelles sur les propriétés élastiques des phases hexagonales.

## Références du chapitre 3:

- [1]: Y. Bouligand: "*Geometry of (non smectic) hexagonal mesophases*"; **J. Phys.** 41, p. 1297, 1980.
- [2]: Y. Bouligand: "*Defects and textures of hexagonal discotics*"; **J. Phys.** 41, p. 1307, 1980.
- [3]: P. Oswald et M. Kléman: "*Défauts dans une mésophase hexagonale discotique: disinclinaisons et parois*"; **J. Phys.** 42, p. 1461, 1981.
- [4]: P. Nozières: "*Shape and growth of crystals*"; **Solids far from equilibrium**, édité par Godrèche, p. 1.
- [5]: Y. Raçon et J. Charvolin: "*Epitaxial relationships during phase transformations in a lyotropic crystal*"; **J. Phys. Chem.** 92, p. 2646, 1988.
- [6]: Y. Raçon: "*Fluctuations et transformations structurales dans un cristal liquide lyotrope*"; **Thèse**, 1987.
- [7]: P. Oswald, M. Moulin, P. Metz, J. C. Géminard, P. Sotta et L. Sallen: "*An improved directional growth apparatus for liquid crystals: applications to thermotropic and lyotropic systems*"; **J. Phys.** III 3, p. 1891, 1993.
- [8]: M. Kléman: "*Developable domains in hexagonal liquid crystals*"; **J. Phys.** 41, p. 737, 1980.
- [9]: J. C. Géminard: "*Croissance libre de la phase colonnaire hexagonale d'un cristal liquide discotique*"; **Thèse**, Lyon I, 1993.
- [10]: J. C. Géminard et P. Oswald: "*Equilibrium shape of an anisotropic crystal confined between two planar surfaces*"; soumis à **J. Stat. Phys.**.
- [11]: P. Oswald: "*Dendritic growth of a discotic liquid crystal*"; **J. Phys.** 49, p. 1083, 1988.
- [12]: E. Arbel et J. Cahn: "*A method for the absolute measurement of anisotropic surface free energies*"; **Surface Science** 66, p. 14, 1977.



# CHAPITRE 4

## Elasticité

Après avoir mesuré mécaniquement le module de compressibilité  $B$  du réseau hexagonal, nous obtenons la courbe d'énergie des parois symétriques en fonction de l'angle de désorientation des colonnes. L'analyse de cette courbe permet de connaître le produit  $KB$  et donc d'en déduire la constante de courbure  $K$  d'une colonne isolée. La valeur statique et à petite

échelle de la longueur de pénétration  $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$  montre que les colonnes ne sont pas corrélées.

Nous comparons ces résultats à ceux obtenus avec le cristal liquide discotique C<sub>8</sub>HET.



Les constantes élastiques des phases colonnaires restent encore très mal connues. Certaines expériences réalisées sur un cristal liquide discotique donnent des valeurs des coefficients élastiques pour le moins inattendues. En effet, Durand et Coll. [1-3] ont trouvé une valeur anormalement grande de la constante de courbure des colonnes du discotique C<sub>8</sub>HET: 0.1 dyn au lieu de 10<sup>-6</sup> dyn comme cela est le cas dans les cristaux liquides nématiques ou smectiques. Leurs expériences consistent à détecter le seuil de flambage des colonnes sous contraintes mécaniques, soit en compression parallèlement aux colonnes, soit en dilatation perpendiculaire aux colonnes. Le résultat principal de ces expériences est

que la longueur de pénétration  $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$  est de l'ordre de 0.5  $\mu\text{m}$  ( $B \approx 10^8$  erg/cm<sup>3</sup> est le module de compressibilité du réseau hexagonal), ce qui suggère que les colonnes sont corrélées sur des distances très grandes devant le paramètre du réseau hexagonal (qui vaut environ 50 Å). Ces auteurs ont récemment réalisé des expériences de diffusion de lumière Rayleigh sur le même produit et ont trouvé que la phase colonnaire ne se comportait pas comme un cristal liquide de type smectique A mais avait plutôt une élasticité de type "cristal tridimensionnel". Cela ne signifie pas, bien sûr, que la phase colonnaire soit un cristal 3D, ce qui serait incompatible avec les expériences de rayons X, mais seulement qu'il existe un mécanisme, restant à préciser, qui donnerait à la phase hexagonale, sinon une élasticité de type cristal, du moins une constante de courbure apparente très grande.

L'objectif de ce chapitre consiste, d'une part, à mesurer le module de compressibilité ou module d'Young du réseau hexagonal (pour le cristal liquide lyotrope C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O et pour le cristal liquide thermotrope C<sub>8</sub>HET) à l'aide de la cellule de dilatation, et d'autre part, à évaluer la constante de courbure K d'une colonne isolée par la mesure de l'énergie des joints de grains. Insistons sur le fait que cette dernière méthode ne donnera qu'un ordre de grandeur de K, puisque nous serons amené à calculer l'énergie des dislocations coin transverses à l'aide d'un modèle de coeur que nous savons imparfait. Mais cela reste suffisant puisque l'enjeu de ces expériences est de savoir si  $K \approx 10^{-6}$  dyn comme cela est généralement le cas dans les cristaux liquides usuels, ou si  $K \approx 0.1$  dyn comme le montrent les expériences de Durand et Coll. .

## 1) Rappels.

### a) Modules élastiques.

La forme d'un solide (ou d'un cristal liquide) dépend de son histoire et des contraintes qu'il a subies. Dans la limite des petites déformations, le solide suit la loi de Hooke qui relie linéairement la force appliquée à la déformation: le solide se comporte comme un ressort.

Il y a deux façons de déformer un solide: en le comprimant (Fig. IV 1a) ou en le cisillant (Fig. IV 1b). Dans le premier cas, nous définissons le

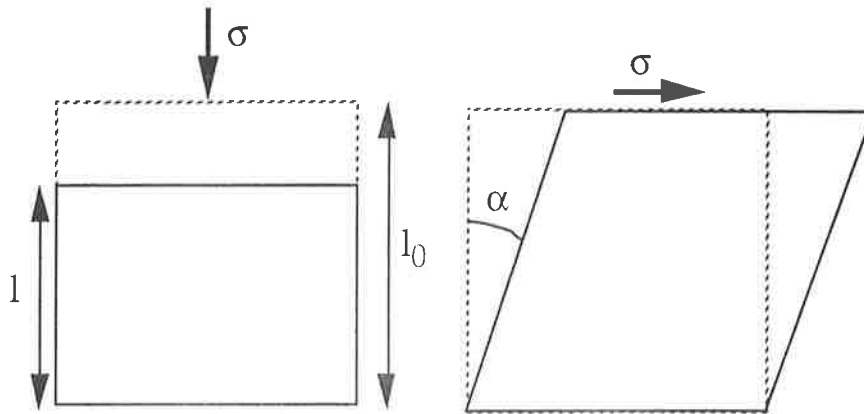


Figure IV 1: a) Compression d'un solide; b) Cisaillement d'un solide. En pointillé, nous avons dessiné le solide avant la déformation.

module Young  $B$  (ou module de compression):

$$\sigma = B \frac{l - l_0}{l_0}$$

et dans le second cas, le module de cisaillement  $\mu$ :

$$\sigma = \mu \alpha$$

La contrainte  $\sigma$  est la force qu'il faut exercer par unité de surface pour déformer le corps. Remarquons que le cisaillement conserve le volume du corps déformé, ce qui n'est pas le cas de la compression.

Dans une phase colonnaire, la densité d'énergie libre de déformation du réseau hexagonal s'écrit sous la forme [4]:

$$\rho f_e = \frac{1}{2} B (U_{xx} + U_{yy})^2 + \frac{1}{2} \mu (U_{xy}^2 - U_{xx} U_{yy}) \quad (\text{IV } 1)$$

en prenant l'axe des  $z$  parallèle aux colonnes. Les déformations  $U_{ij}$  sont égales à:

$$U_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2$$

$$U_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2$$

$$U_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} \right)$$

où  $u$  et  $v$  sont les déplacements des colonnes selon les axes  $x$  et  $y$  respectivement. Remarquons que nous avons pris en compte dans l'expression des déformations  $U_{ij}$ , les corrections anharmoniques qui assurent l'invariance par rotation "solide" de l'énergie libre.

L'ordre de grandeur du module de compression  $B$  des couches dans les cristaux liquides smectique A est de  $5 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$  [5]. Nous attendons donc un ordre de grandeur comparable pour le module de compressibilité  $B$  du réseau hexagonal.

### b) Constante de courbure $K$ .

A l'énergie libre de déformation élastique du réseau hexagonal s'ajoute une énergie libre due aux changements d'orientation du directeur  $\mathbf{n}$  (parallèle à l'axe des colonnes) que l'on peut écrire sous la forme générique suivante (énergie de Frank):

$$\rho f_d = \frac{1}{2} K_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \wedge \text{rot } \mathbf{n})^2$$

Le terme en  $K_1$  correspond à une déformation en éventail, le terme en  $K_2$  à une déformation de torsion, et le terme en  $K_3$  à une déformation de flexion (Fig. IV 2). Nous oublions ici le terme de Gauss en  $K_4$  qui n'apporte qu'une contribution de surface (terme en divergence).

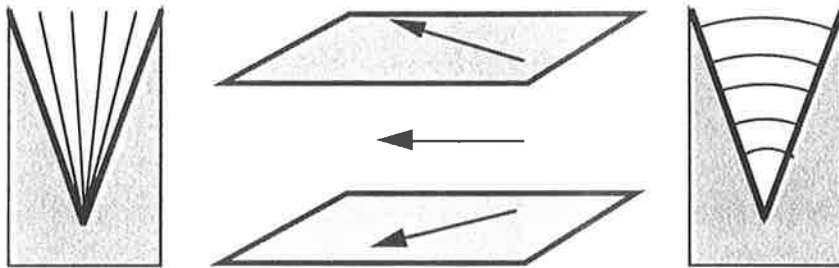


Figure IV 2: Respectivement de gauche à droite: déformation en éventail, de torsion, et de flexion.

Les termes en  $K_1$  et  $K_2$  s'accompagnent nécessairement d'une déformation du réseau hexagonal, et sont en pratique inobservables. Nous les négligerons dans la suite. Le terme en  $K_3$  caractérise la courbure des colonnes. Il est donc pertinent et s'écrit pour des petits déplacements:

$$\rho f_d = \frac{1}{2} K \left[ \left( \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \left( \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)^2 \right] \quad (\text{IV } 2)$$

où nous avons posé  $K_3=K$ .

L'ordre de grandeur de la constante de courbure  $K$  dans les cristaux liquides smectiques A est de  $10^{-6}$  dyn [6]. Nous nous attendons donc à une valeur comparable dans les phases colonnaires. Ce point sera longuement discuté dans la suite.

### c) Longueur de pénétration $\lambda$ .

A partir de  $K$  et  $B$ , il est possible de construire une longueur  $\lambda$ , appelée longueur de pénétration:

$$\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}} \quad (\text{IV } 3)$$

La signification physique de  $\lambda$  se comprend facilement sur l'exemple suivant. Supposons que les colonnes subissent une perturbation sinusoïdale de faible amplitude  $x=x_0 \cos(k_z z)$  (due par exemple, aux imperfections d'une lame de verre) (Fig. IV 3). Le déplacement  $u$  des colonnes en volume s'exprime comme dans les smectiques A, sous la forme [7]:

$$u = x_0 e^{(-x k_z^2 \lambda)} \cos(k_z z)$$

La déformation est donc exponentiellement amortie par le réseau hexagonal et pénètre perpendiculairement aux colonnes sur une distance

$$l \approx \frac{1}{k_z^2 \lambda}$$

Dans un cristal ordinaire, cette longueur serait de l'ordre de  $1/k_z$ . Plus le cristal liquide est mou ( $K$  faible), plus  $\lambda$  est petit, et davantage la perturbation pénètre dans la mésophase.

L'ordre de grandeur attendu pour  $\lambda$  avec les valeurs déjà données pour  $K$  et  $B$ , est:  $\lambda \approx 10 \text{ \AA}$ . En fait,  $\lambda$  mesure aussi la distance de corrélation entre les colonnes. Si les colonnes peuvent glisser les unes sur les autres comme le suggèrent les expériences de rayons X (aucune corrélation de position entre elles),  $\lambda$  doit être inférieur à la distance entre colonnes  $p \approx 50 \text{ \AA}$ .

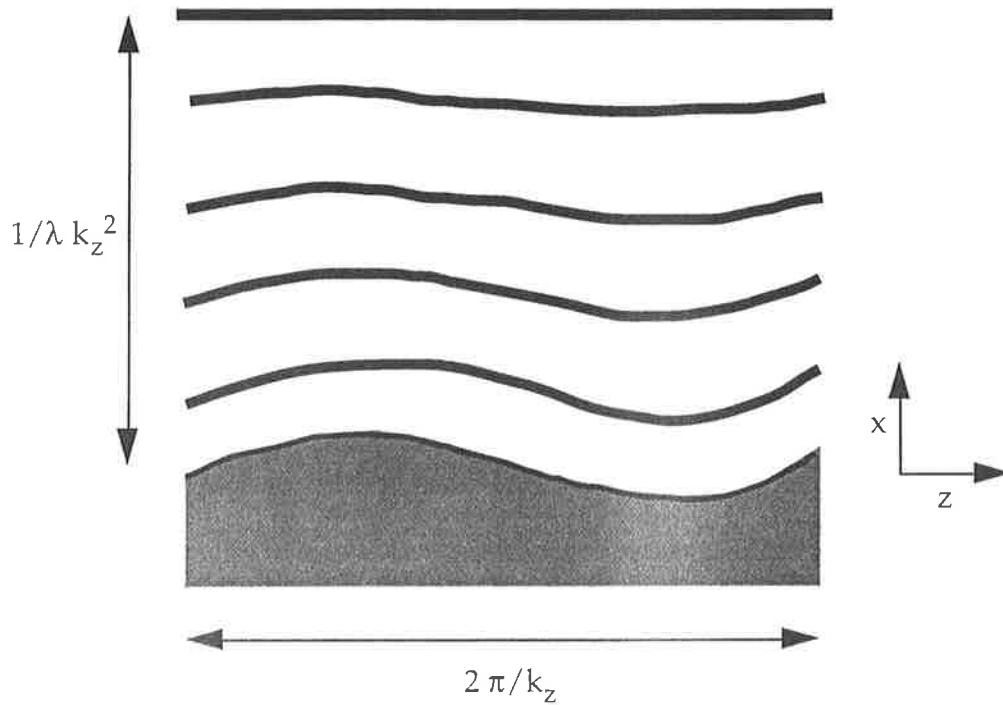


Figure IV 3: Pénétration d'une perturbation parallèle aux colonnes.

Le but de ce chapitre est de déterminer les valeurs de  $B$  et  $K$  (donc de  $\lambda$ ) dans les phases hexagonales lyotrope et thermotrope du  $C_{12}EO_6/H_2O$  et du discotique  $C_8HET$ . La mesure de  $B$  sera faite directement à l'aide de la cellule de dilatation, alors que nous déduirons la valeur de  $K$  de façon indirecte, à partir de la mesure de l'énergie des dislocations coin transverses. Remarquons dès maintenant que la mesure de  $K$  est faite localement sur des distances de l'ordre de la distance entre deux dislocations (toujours inférieure à  $1\ \mu\text{m}$ ).

## 2) Mesure de $B$ .

Nous avons tout d'abord cherché un modèle mécanique simple qui rende compte du comportement élastique de la cellule de dilatation, et qui puisse expliquer nos résultats expérimentaux. Nous l'avons ensuite testé avec une huile silicone de viscosité connue avant de mesurer le module  $B$  de la phase hexagonale lyotrope.

### a) Modèle mécanique.

Le modèle mécanique le plus simple qui rende compte du comportement élastique de la cellule de dilatation est donné sur la figure IV 4.

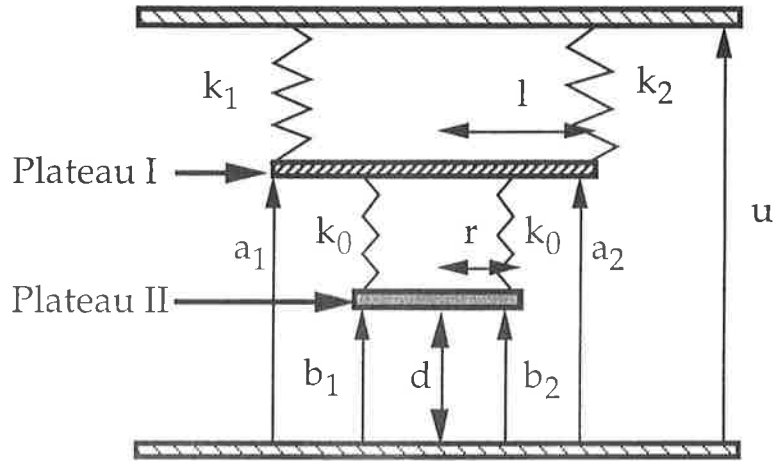


Figure IV 4: Modèle mécanique de la cellule de dilatation.

Le déplacement  $u$  est imposé par les céramiques tandis que le déplacement  $a_1$  est mesuré par la LVDT.  $b_1$  et  $b_2$  sont les déplacements à deux extrémités opposés de l'échantillon (cristal liquide d'épaisseur  $d$ ), à priori différents à cause de l'asymétrie de la cellule.  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de raideur, par unité de surface, des pattes de fixation du four;  $k_0$  est la constante de raideur, par unité de surface, du four, par construction beaucoup plus grande que  $k_1$  et  $k_2$ , elles-mêmes du même ordre de grandeur.

$r$  est le rayon du disque de verre, et  $l$  la distance entre le centre de la cellule et le capteur LVDT. Ces deux valeurs sont mesurées directement sur la cellule:

$$r=0.5 \text{ cm et } l=1.2 \text{ cm.}$$

La première étape avant de mesurer  $B$ , consiste à calibrer la cellule, c'est-à-dire à déterminer les trois constantes de raideur  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  du modèle mécanique.

### b) Calibration (cas visqueux)

Pour connaître les valeurs de  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$ , nous avons utilisé une huile silicone (Rhodorsil 47V1000 de chez Prolabo) de viscosité connue  $\eta=10$  poises à  $25^\circ\text{C}$ . Nous avons mesuré le rapport d'amplitude  $|a_1|/|u|$  ainsi que le déphasage  $\varphi$  entre  $a_1$  et  $u$ , pour une excitation sinusoïdale:

$$u = |u| e^{i\omega t} \text{ et } a_1 = |a_1| e^{i\omega t + \varphi}$$

Pour relier ces deux quantités aux  $k_i$ , écrivons les conditions d'équilibre des forces et des moments sur les plateaux I et II dans l'approximation de la lubrification [8] (approximation raisonnable étant donné que les déplacements sont faibles).



Nous posons  $\alpha_j = \frac{a_j}{u}$ ,  $\beta_j = \frac{b_j}{u}$  où  $j=\{1,2\}$ , et  $I=e^{i\pi/2}$ .

Pour le plateau I, nous trouvons:

$$\alpha_1 (k_0+k_1)+\alpha_2 (k_0+k_2)-\beta_1 k_0-\beta_2 k_0=k_1+k_2 \quad (\text{forces}) \quad (\text{IV } 4)$$

$$\alpha_1 (k_1 l + \frac{k_0 r^2}{l}) - \alpha_2 (k_2 l + \frac{k_0 r^2}{l}) - \beta_1 k_0 r + \beta_2 k_0 r = (k_1 - k_2) l \quad (\text{moments})$$

$$(\text{IV } 5)$$

Pour le plateau II, nous calculons d'abord la force par unité de surface (contrainte) qu'exerce le fluide sur ce plateau [8]:

$$F = \frac{3}{2} \frac{\eta r^2}{d^3} \frac{de}{dt}$$

Dans cette formule  $e$  est le déplacement au centre du plateau II:  $e = \frac{b_1 + b_2}{2}$

II: Nous en déduisons la condition d'équilibre des forces sur le plateau

$$\alpha_1 k_0 + \alpha_2 k_0 - \beta_1 \left( k_0 + l \frac{3 \eta r^2 \omega}{4 d^3} \right) - \beta_2 \left( k_0 + l \frac{3 \eta r^2 \omega}{4 d^3} \right) = 0 \quad (\text{IV } 6)$$

Calculons maintenant le couple qu'exerce le fluide sur le plateau II, en pratique circulaire de rayon  $r$ . La géométrie du problème est rappelée sur la figure IV 5:

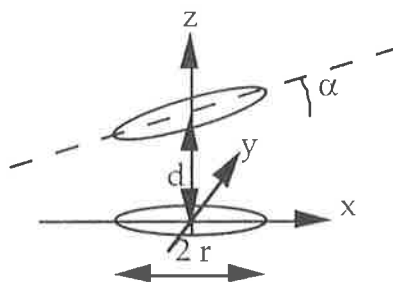


Figure IV 5: Echantillon circulaire. La lame de verre inférieure est immobile, la lame supérieure fait un angle  $\alpha$ .

La distance entre les deux lames est  $h=d+\alpha x$ . Nous supposons de plus que  $\alpha r \ll d$ .

L'équation de Navier-Stokes, pour un écoulement stationnaire à faible nombre de Reynolds dans l'approximation de la lubrification, s'écrit en coordonnées cartésiennes:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \quad (\text{IV } 7)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \eta \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \quad (\text{IV } 8)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (\text{IV } 9)$$

A cela s'ajoutent la condition d'incompressibilité du fluide:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{IV } 10)$$

et les conditions aux limites:

$$\text{en } z=0: v_x=v_y=v_z=0$$

$$\text{en } z=h: v_x=v_y=0 \text{ et } v_z=\frac{\partial h}{\partial t}$$

$$\text{en } x^2+y^2=r^2: p=p_0$$

Les équations IV 7 et 8 permettent d'exprimer la vitesse perpendiculaire à l'axe des z:

$$v_x = \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dx} z(z-h) \text{ et } v_y = \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dy} z(z-h)$$

L'intégration suivant z de l'équation IV 10 entre 0 et h, donne:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{d^3}{12\eta} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right)$$

d'où:

$$p = p_0 + \frac{3\eta}{2d^3} \frac{\partial \alpha}{\partial t} \times (x^2 + y^2 - r^2)$$

Le calcul du couple donne finalement:

$$C_{\text{vis}} = \int_S (p-p_0) \times dx dy = - \frac{1}{8\pi^2} \frac{\eta S^3}{d^3} \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

avec  $\alpha = \frac{b_2 - b_1}{2r}$  et  $S = \pi r^2$ .

Finalement l'équilibre des moments sur le plateau II s'écrit:

$$\alpha_1 \frac{k_0 r^4}{l} - \alpha_2 \frac{k_0 r^4}{l} - \beta_1 (k_0 r^3 + I \frac{\eta r^5 \omega}{16 d^3}) + \beta_2 (k_0 r^3 - I \frac{\eta r^5 \omega}{16 d^3}) = 0 \quad (IV 11)$$

Le système d'équations IV 4, 5, 6 et 11 a pour solution (seule la quantité  $\alpha_1$  nous intéresse car c'est elle que nous mesurons):

$$\alpha_1 = \frac{1 + \omega I \left( \frac{13}{16 \omega_0} - \frac{1703}{4608 \omega_1} + \frac{1753}{4608 \omega_2} \right) + \omega^2 \left( -\frac{3}{64 \omega_0^2} + \frac{119}{6144 \omega_0 \omega_1} - \frac{169}{6144 \omega_0 \omega_2} \right)}{1 + \omega I \left( \frac{13}{16 \omega_0} + \frac{1703}{4608 \omega_1} + \frac{1753}{4608 \omega_2} \right) - \omega^2 \left( \frac{3}{64 \omega_0^2} + \frac{169}{6144 \omega_0 \omega_1} + \frac{169}{6144 \omega_0 \omega_2} + \frac{25}{3072 \omega_1 \omega_2} \right)} \quad (IV 12)$$

Dans cette formule, nous avons remplacé  $r$  et  $l$  par leurs valeurs numériques, et nous avons posé:

$$\omega_i = \frac{d^3 k_i}{\eta r^2} \quad \text{pour } i = \{0, 1, 2\}$$

Voyons maintenant comment déterminer expérimentalement les constantes d'élasticité  $k_i$  (ou  $\omega_i$ ). Dans ce but, nous avons mesuré le module et la phase de  $\alpha_1 = \frac{a_1}{u}$  à l'aide d'une détection synchrone, puis pour chaque épaisseur  $d$ , variant entre 25 $\mu\text{m}$  et 100 $\mu\text{m}$ , nous avons déterminé le triplet  $(\omega_0, \omega_1, \omega_2)$  correspondant au meilleur ajustement entre l'expression théorique IV 12 et les résultats expérimentaux (Fig. IV 6a et 6b).

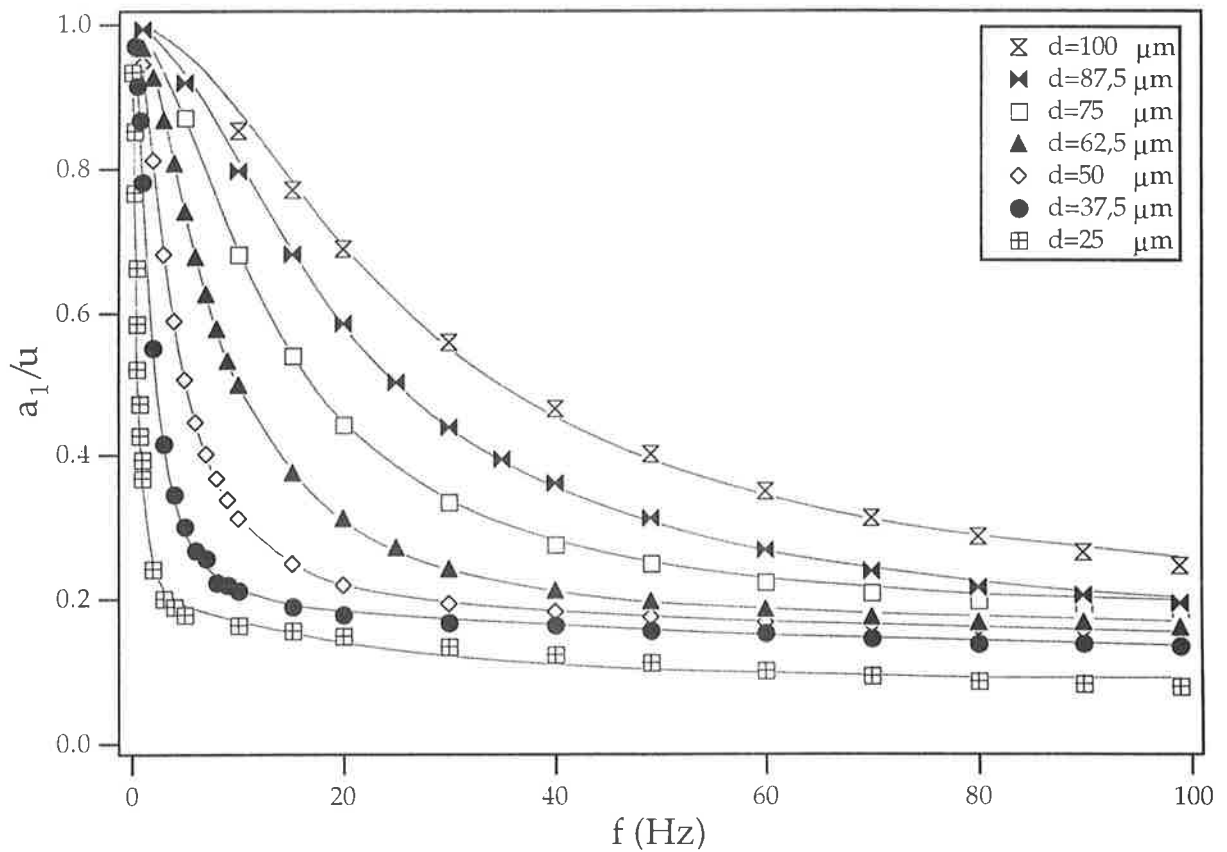
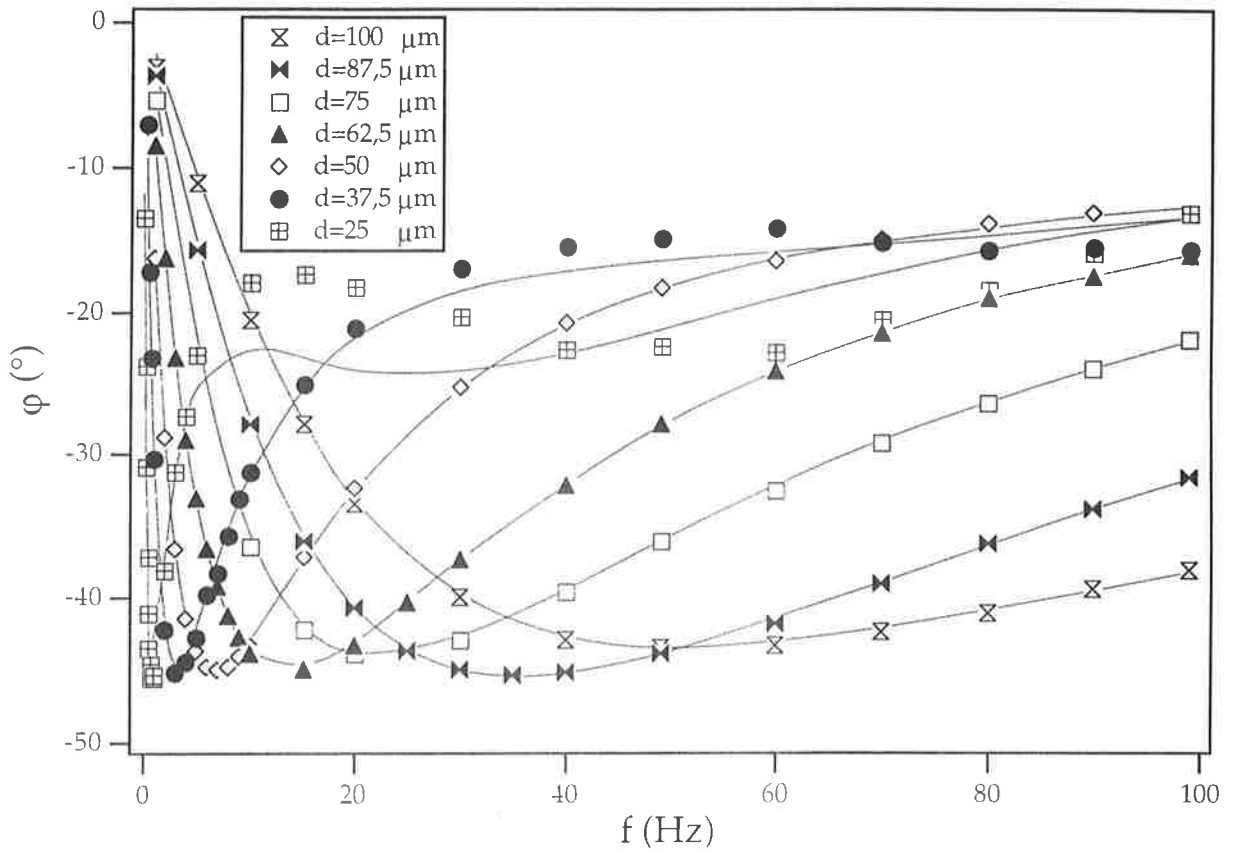
Nous avons ensuite tracé chaque  $\omega_i^{1/3}$  en fonction de l'épaisseur  $d$  (Fig. IV 7). Les courbes ainsi obtenues sont bien des droites dont les pentes donnent les constantes de raideur  $k_i$ . Nous avons trouvé de cette façon, en unité cgs:

$$k_0 = 2.95 \cdot 10^9$$

$$k_1 = 2.33 \cdot 10^8$$

$$k_2 = 2.11 \cdot 10^8$$

$k_1$  et  $k_2$  sont du même ordre de grandeur comme attendu, malgré une asymétrie de 10%. La constante de raideur du four  $k_0$  est en revanche 10 fois plus grande que  $k_1$  et  $k_2$ .



Figures IV 6a et 6b: a) Déphasage  $\varphi$  en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs  $d$ . En trait plein, nous avons tracé les courbes correspondant aux meilleurs ajustements avec la relation IV 12. b) Rapport d'amplitude  $a_1/u$  en fonction de la fréquence. En trait plein, nous avons tracé les courbes théoriques.

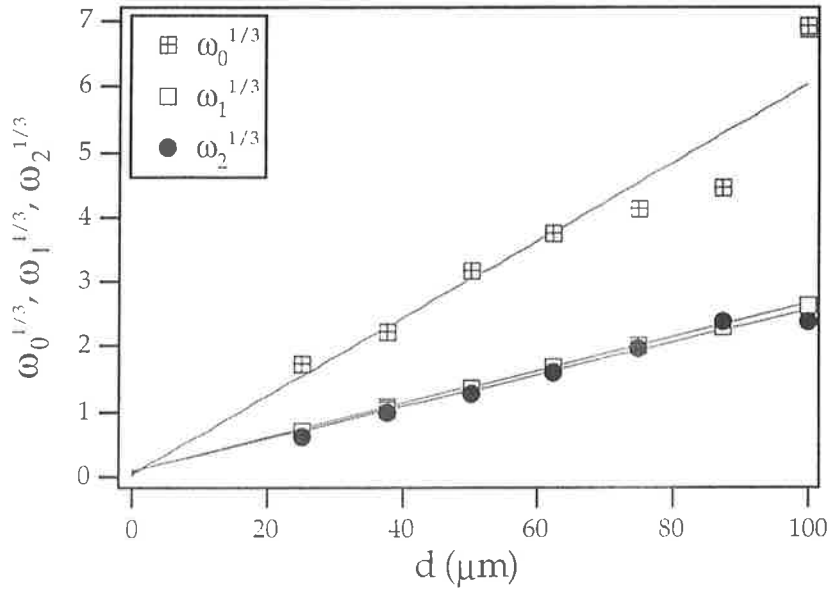


Figure IV 7:  $\omega_i^{1/3}$  en fonction de l'épaisseur d.

La cellule de dilatation étant calibrée, nous pouvons maintenant mesurer le module de compressibilité du réseau hexagonal de la phase colonnaire lyotrope.

### c) Mesure de B (cas élastique)

Nous devons à nouveau écrire les conditions d'équilibre des plateaux I et II, mais cette fois pour un matériau élastique. Les équations IV 4 et 5 relatives au plateau I restent inchangées. Pour le plateau II, nous avons maintenant:

$$\alpha_1 k_0 + \alpha_2 k_0 - \beta_1 \left(k_0 + \frac{B}{2d}\right) - \beta_2 \left(k_0 + \frac{B}{2d}\right) = 0 \quad (\text{IV } 13)$$

$$\alpha_1 \frac{k_0 r^2}{l} - \alpha_2 \frac{k_0 r^2}{l} - \beta_1 \left(k_0 r + \frac{B r}{8d}\right) + \beta_2 \left(k_0 r + \frac{B r}{8d}\right) = 0 \quad (\text{IV } 14)$$

La résolution du système d'équations IV 4, 5, 13 et 14 donne pour  $\alpha_1$ :

$$\alpha_1 = \frac{[46.08 k_0^2 k_1 k_2 + (12.02 k_0^2 k_1 - 11.02 k_0^2 k_2 + 28.8 k_0 k_1 k_2) B^* + (1.69 k_0 k_1 - 1.19 k_0 k_2 + 2.88 k_1 k_2) B^{*2}]}{[46.08 k_0^2 k_1 k_2 + (12.02 k_0^2 k_1 + 12.02 k_0^2 k_2 + 28.8 k_0 k_1 k_2) B^* + (0.5 k_0^2 + 1.69 k_0 k_1 + 1.69 k_0 k_2 + 2.88 k_1 k_2) B^{*2}]} \quad (\text{IV } 15)$$

avec  $B^* = \frac{B}{d}$  en unités cgs. Comme attendu,  $\alpha_1$  donc  $a_1$  sont réels et en phase avec le déplacement  $u$  imposé.

Pour tester la validité de notre modèle, nous avons calibré de nouveau la cellule de dilatation avec un échantillon de cristal liquide thermotrope smectique A, le 8OCB, dont le module de compression est connu [5]. A partir de 50 Hz, le smectique A a un comportement élastique (il en sera de même avec la phase hexagonale lyotrope). Nous avons donc mesuré, à une fréquence de 90 Hz,  $\alpha_1$  en fonction de  $B/d$  (Fig. IV 8), puis nous avons cherché pour quel triplet de valeurs  $\{k_i\}$ , l'accord entre l'expérience et la théorie (équation IV 15) était le meilleur. Nous avons utilisé pour cette calibration, des échantillons d'épaisseurs comprises entre 35  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ .

Nous avons trouvé les constantes de raideur suivantes en unités cgs:

$$k_0 = 2.5 \cdot 10^9$$

$$k_1 = 2.4 \cdot 10^8$$

$$k_2 = 1.9 \cdot 10^8$$

La différence avec les valeurs obtenues en calibrant avec de l'huile, est de 15%, ce qui est tout à fait satisfaisant. Nous garderons dans la suite, les valeurs trouvées avec de l'huile, car sa viscosité est beaucoup mieux connue que le module élastique du 8OCB.

En remplaçant les  $k_i$  par leurs valeurs dans l'équation IV 15, nous trouvons explicitement:

$$\alpha_1 = \frac{1.97 \cdot 10^{20} + 8.31 \cdot 10^{10} B^* + 5.62 B^{*2}}{1.97 \cdot 10^{20} + 5.06 \cdot 10^{11} B^* + 67.06 B^{*2}} \quad (\text{IV } 16)$$

On peut remarquer que  $B^* \rightarrow \infty$  en écrasant l'échantillon, c'est-à-dire dans la limite  $d=0$ . l'équation précédente prévoit dans ce cas une réponse théorique  $\alpha_{1\text{théo}} = 0.0838$ , alors que l'expérience donne  $\alpha_{1\text{exp}} = 0.084$ , ce qui prouve encore la justesse du modèle.

En pratique, nous cherchons à déterminer  $B$  ayant mesuré  $\alpha_1$ . Nous avons donc intérêt à inverser l'équation IV 16:

$$\frac{B}{d} = 5.57 \cdot 10^{10} \frac{0.164 - \alpha_1 + 0.89 \sqrt{\alpha_1^2 - 0.13 \alpha_1 + 0.012}}{14.76 \alpha_1 - 1.24} \quad (\text{IV } 17)$$

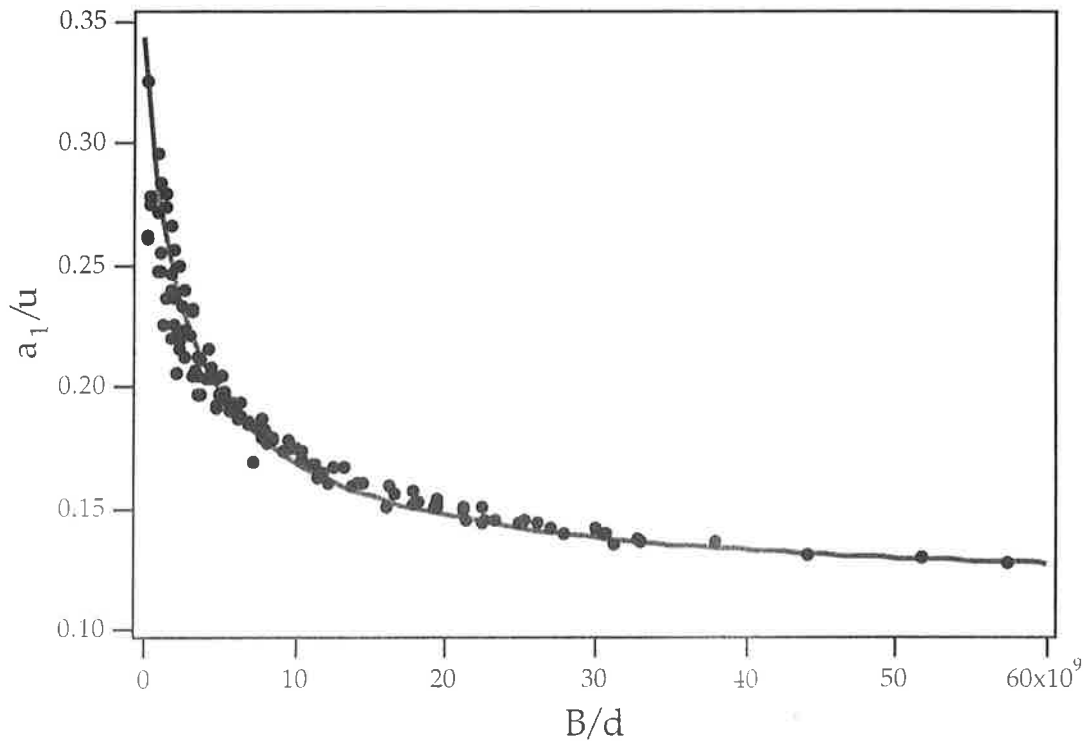


Figure IV 8: Rapport  $a_1/u$  en fonction de  $B^*$  pour le cristal liquide smectique A 8OCB. La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement à partir de l'équation IV 15.

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer le module de compression du réseau hexagonal du système lyotrope. Comme toujours, il faut prendre soin que le mélange ne sèche pas et que la concentration reste plus ou moins constante durant l'expérience. Nous avons rempli d'eau l'anneau entourant l'échantillon, afin de ralentir l'évaporation du cristal liquide lyotrope. Mais nous sommes bien conscient que cette précaution n'est pas efficace pour des temps longs (une ou deux heures au plus). Nous avons donc cherché d'abord à évaluer le temps pendant lequel les mesures restent valables. Au delà de ce temps, le séchage se voit clairement sur le signal. Dans ce but, nous avons réalisé un échantillon planaire à la concentration azéotrope ( $C \approx 50\%$ ), d'épaisseur  $400 \mu\text{m}$ . Excité à une fréquence de  $90\text{Hz}$ , nous avons laissé évoluer la phase hexagonale  $1.5^\circ\text{C}$  en dessous de la transition de phase vers la phase micellaire, tout en regardant l'évolution de l'amplitude et du déphasage avec le temps (Fig. VI 9a et b).

Nous remarquons d'abord qu'il faut environ 20 minutes au système pour que sa réponse se stabilise, après refroidissement depuis la phase micellaire. Puis le signal reste stable pendant 45 minutes après quoi l'amplitude augmente brutalement tandis que la phase chute. Ce phénomène marque le début d'un séchage important de l'échantillon sur les bords, et l'apparition de liquide isotrope.

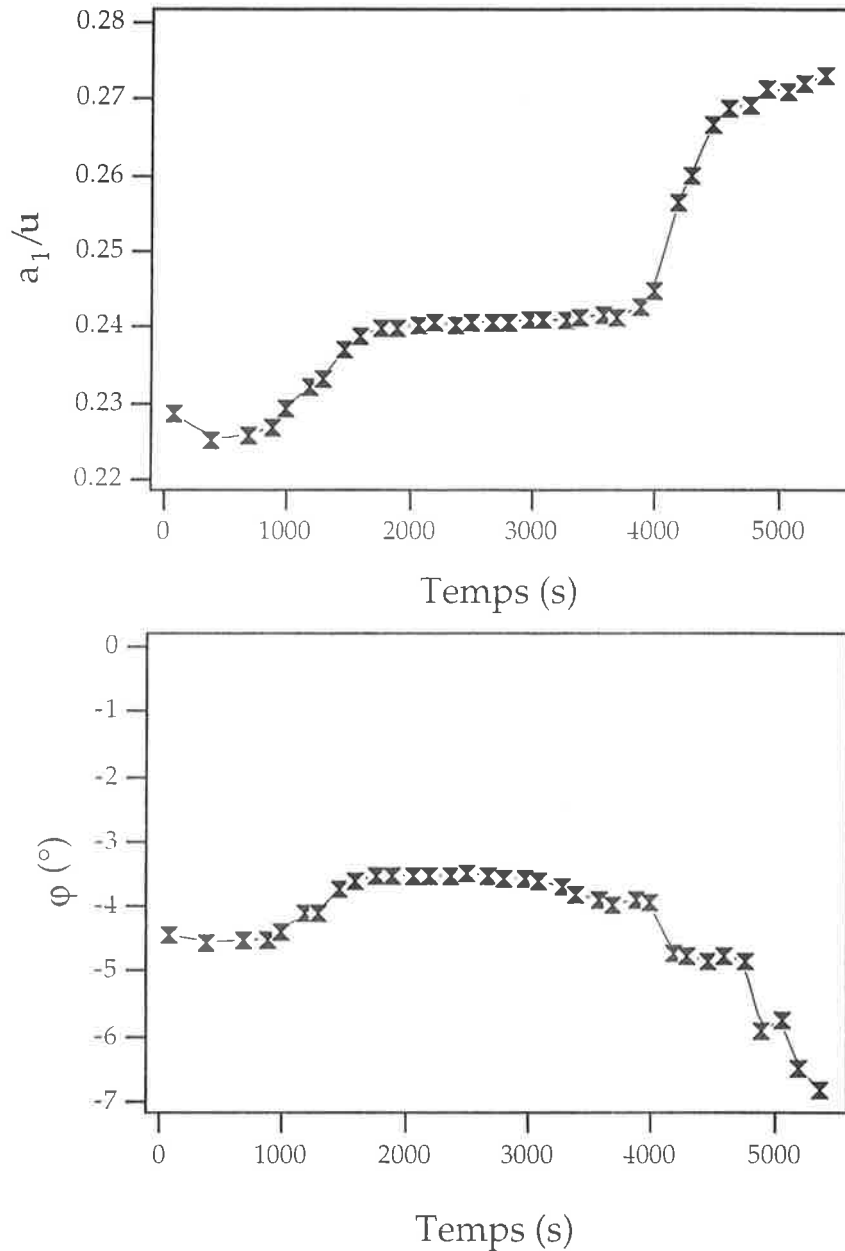


Figure IV 9a et b: Evolution temporelle de l'amplitude a) et de la phase b).

La valeur du déphasage sur le plateau est très petit ce qui montre que la réponse de l'échantillon est essentiellement élastique à cette fréquence. Nous avons cherché à partir de quelle fréquence, l'échantillon avait ce comportement en étudiant l'évolution de l'amplitude et du déphasage avec la fréquence (Fig. VI 10a et b): il apparaît que l'échantillon a un comportement à 99% élastique à 30 Hz. De plus, l'amplitude sature plus ou moins à partir 50 Hz. C'est pour cette raison que nous avons travaillé à une fréquence de 90 Hz. Au delà de 150 Hz apparaissent des résonances mécaniques dues à l'inertie de la cellule, que nous n'avons pas pris en compte dans nos calculs.



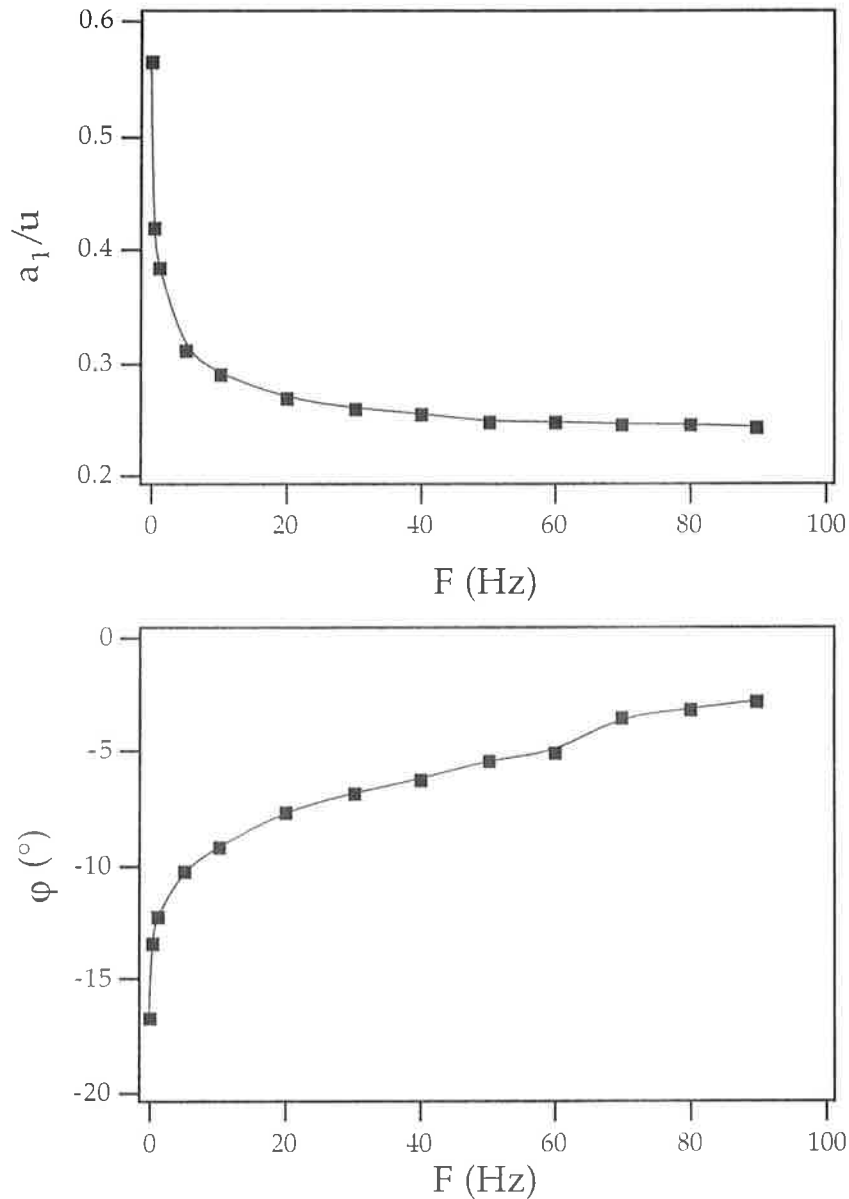


Figure IV 10a et b: Evolution de l'amplitude a) et de la phase b) avec la fréquence.

Les mesures de  $B$  en fonction de la température ont été réalisées sur quatre échantillons de phase hexagonale lyotrope en orientation planaire et d'épaisseur  $400\ \mu\text{m}$ . Cette épaisseur est optimale, car pour des épaisseurs plus grandes, l'échantillon s'oriente mal, tandis que pour des épaisseurs plus petites, le signal  $a_1$  est trop faible pour permettre une mesure précise de  $B$ .

Nos mesures sont reproduites sur la figure IV 11. Nous voyons que le module d'Young  $B$  décroît légèrement en approchant de la transition et tend vers une valeur finie:

$$B_{\text{transition}} \approx 9.0 \pm 0.5 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$$

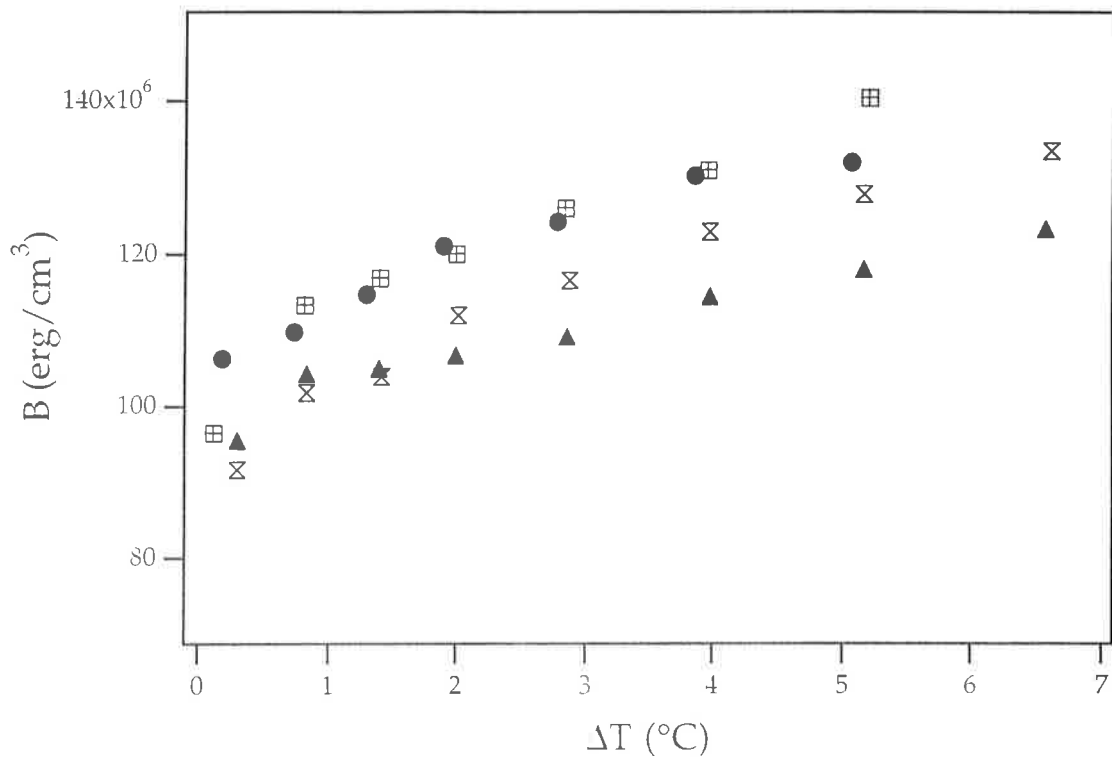


Figure IV 11: Module élastique de la phase hexagonale lyotrope en orientation planaire mesuré à  $F=90$  Hz en fonction de l'écart en température à la transition  $\Delta T = T_{\text{transition}} - T$ .

Nous rappelons que dans le discotique  $C_8\text{HET}$ ,  $B$  a une valeur très voisine [9]

$$\underline{\underline{B_d \approx 1.0 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3}}$$

L'indice d indique qu'il s'agit du cristal liquide discotique.

Venons en maintenant à la mesure de la constante de courbure  $K$  d'une colonne isolée. Une mesure directe n'est pas possible, contrairement au module de compressibilité  $B$ . Nous allons voir que la mesure de l'énergie des parois symétriques permet de remonter à la valeur locale de  $K$ . Soulignons que cette méthode ne donne qu'un ordre de grandeur de cette constante, le but étant de savoir si  $K \approx 10^{-1}$  dyn comme le suggèrent les mesures de flambage des colonnes de Durand et Coll. dans la phase colonnaire discotique ou si  $K \approx 10^{-6}$  dyn comme dans les smectiques A. En revanche elle a l'avantage d'être purement statique, ce qui n'est pas le cas dans les expériences de flambage déjà citées. Nous avons fait cette mesure à la fois dans la phase hexagonale lyotrope et dans le thermotrope,  $C_8\text{HET}$ .

### 3) Mesure locale de K via les dislocations.

Nous avons vu au chapitre III qu'il existait différentes catégories de parois (Fig. III 8). Nous allons maintenant les décrire de façon plus précise, dans le but d'obtenir des informations sur les dislocations coin transverses.

#### a) Energie des parois symétriques.

Nous nous limitons au cas des parois symétriques. Nous rappelons que  $\theta_0$  est l'angle entre les stries et la paroi au point de jonction J,  $\alpha$  l'angle entre la tangente à l'interface en J et le gradient thermique, et  $\phi$  l'angle entre les stries et la normale à l'interface en J, qui permet de connaître la tension de surface et l'orientation cristalline en ce point (Fig. IV 12).

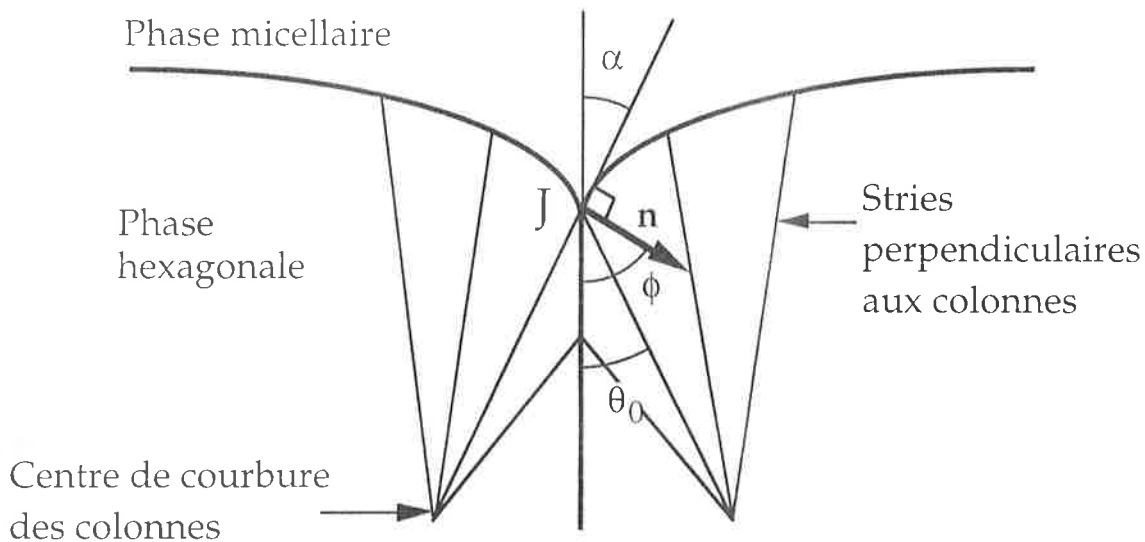


Figure IV 12: Paroi symétrique. Rappel des angles  $\theta_0$ ,  $\phi$  et  $\alpha$ .

Entre ces trois angles existe une relation simple puisque

$$\theta_0 + \alpha + \phi = 90^\circ \quad (\text{IV } 18)$$

Appelons  $E_g$  l'énergie du joint de grains (ou de la paroi). Au point de jonction J, la condition d'équilibre [10] (Fig. IV 13) des contraintes chimiques donne:

$$E_g(\theta_0) = 2 [\gamma(\phi) \cos\alpha + \gamma'(\phi) \sin\alpha] \quad (\text{IV } 19)$$

où  $\gamma'(\phi) = \frac{d\gamma}{d\phi}$ .

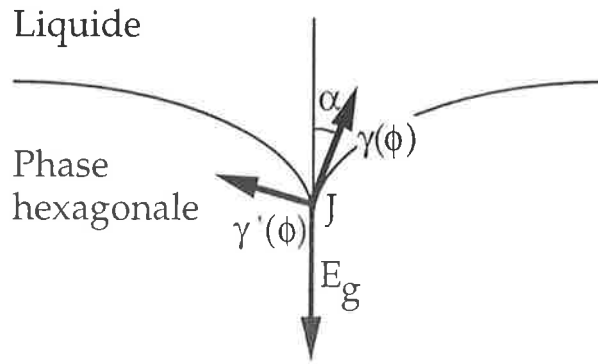


Figure IV 13: Bilan des forces en J. Seuls les efforts chimiques relatifs au grain à droite de la paroi sont représentés.

Nous pouvons déterminer la courbe d'énergie des différentes parois, en mesurant d'abord  $\alpha$  en fonction de  $\theta_0$  (Fig. IV 14), puis en appliquant les relations IV 18 et VI 19 qui relient l'énergie de la paroi à l'angle  $\theta_0$ . Les résultats obtenus sont montrés sur la figure IV 15.

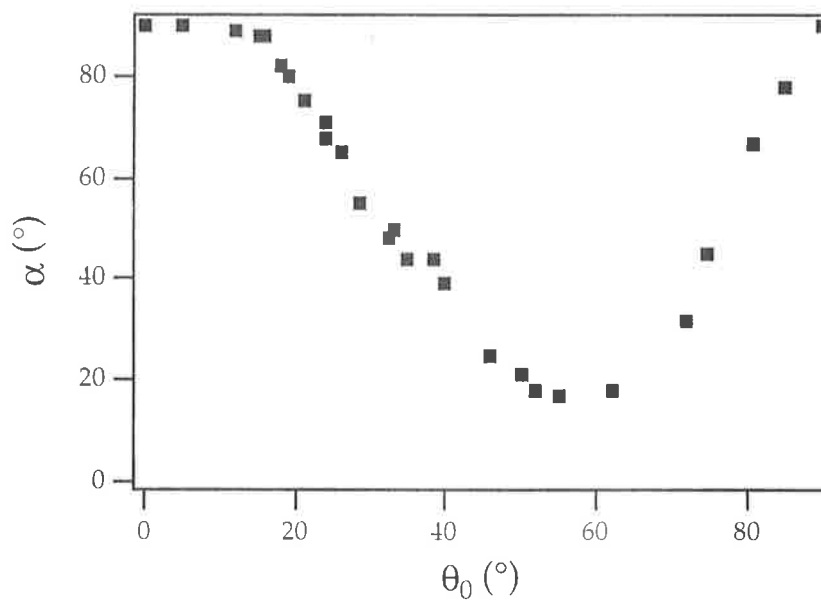


Figure IV 14:  $\alpha$  en fonction de  $\theta_0$ .

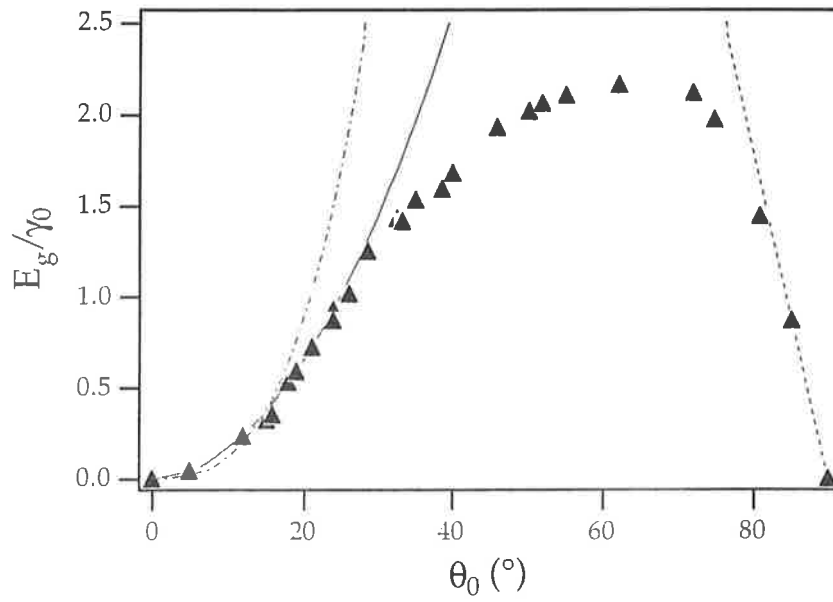


Figure IV 15: Energie du joint de grains en fonction de  $\theta_0$  pour le mélange lyotrope.

Nous avons appliqué la même démarche pour le discotique C<sub>8</sub>HET (Fig. IV 16a et b).

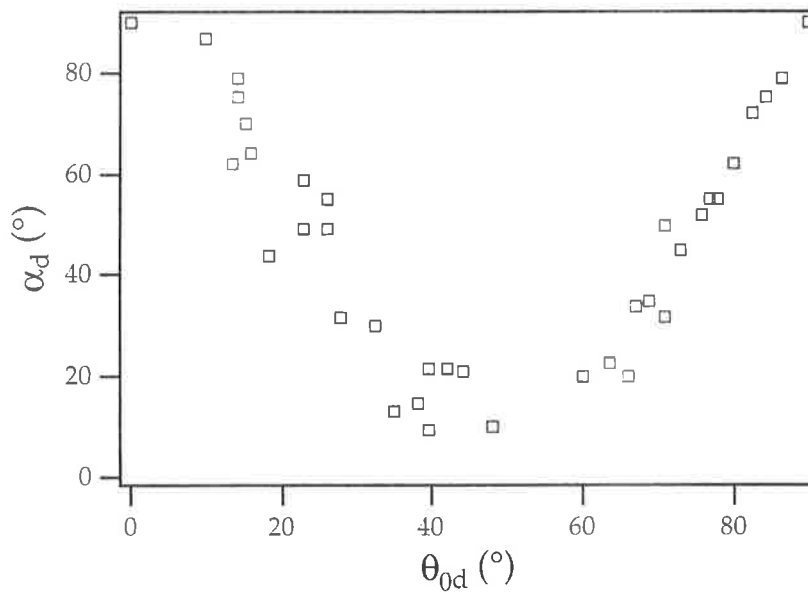


Figure IV 16a: Angle  $\alpha_d$  en fonction de l'angle  $\theta_{0d}$ .

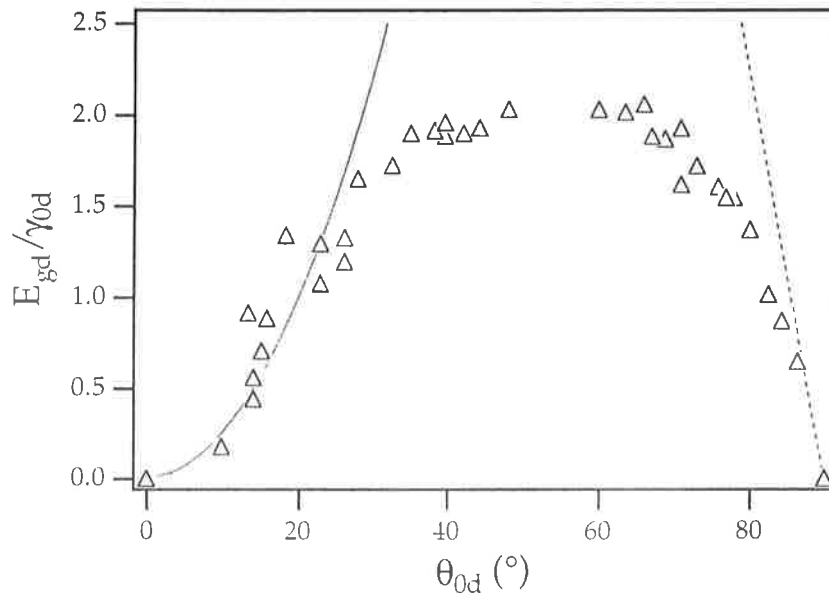


Figure IV 16b: Energie du joint de grains en fonction de l'angle  $\theta_{0d}$  (discotique C<sub>8</sub>HET).

Les courbes relatives au discotique sont nettement plus bruyantes que pour le lyotrope: en effet, l'interface liquide isotrope-phase hexagonale s'équilibre beaucoup plus rapidement dans le mélange lyotrope ( $t \approx 30$  minutes) que dans le matériau discotique ( $t \approx$  un jour).

### b) Paroi de courbure, paroi mixte.

Nous savons qu'il existe différentes catégories de parois selon l'angle de désorientation  $\theta_0$  [11-12]. Pour des angles  $\theta_0$  faibles, les colonnes se courbent continuellement pour former une paroi de courbure (Fig. IV 17a et b).

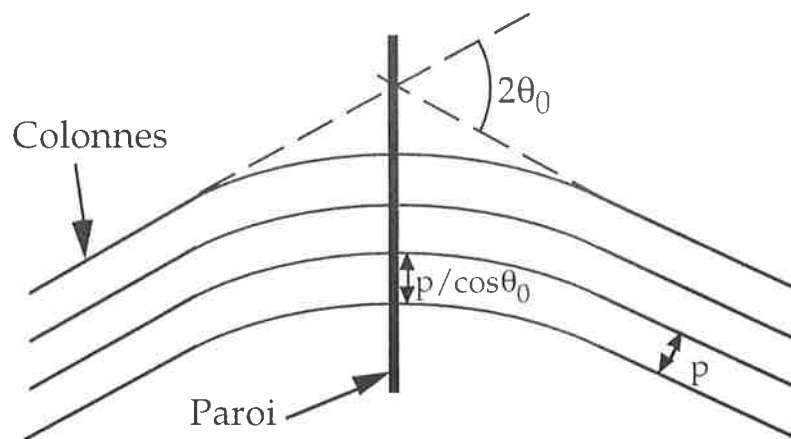


Figure IV 17a: Modèle de la paroi de courbure.

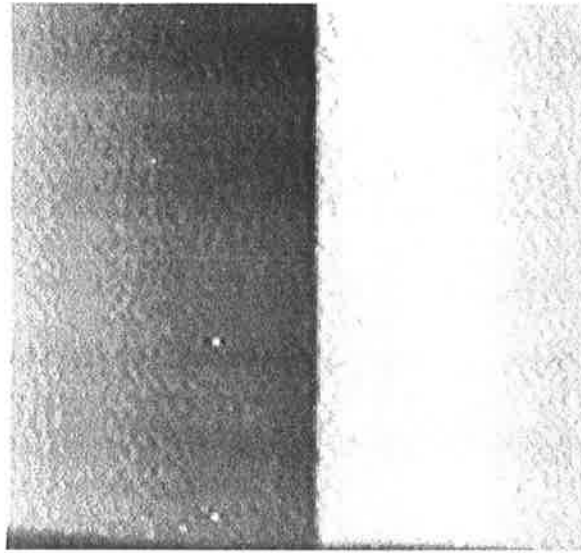


Figure IV 17b: Paroi de courbure observée entre polariseurs croisés dans le mélange lyotrope.

L'énergie de la paroi est dans ce cas [12]:

$$E_{\text{courbure}} = \frac{2}{3} \sqrt{K B} \theta_0^3 \quad (\text{IV } 20)$$

Celle-ci augmente rapidement avec  $\theta_0$  à cause de la dilatation du réseau hexagonal au centre de la paroi. Une méthode, pour atténuer la dilatation, est d'introduire des paires de dislocations coin ("bouts de colonnes") à intervalles réguliers [13-14]. Cela conduit au modèle de la paroi mixte (Fig. IV 18a et 18b).

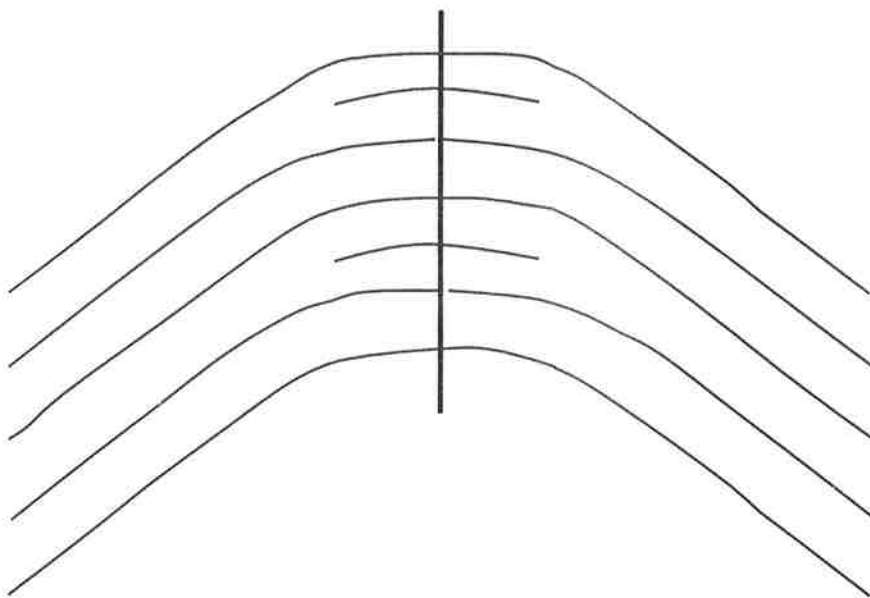


Figure IV 18a: Modèle de la paroi mixte (paroi de courbure avec des dislocations coin)

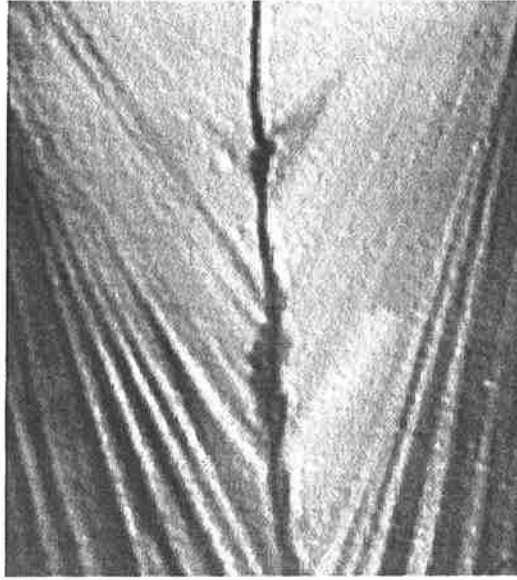


Figure IV 18b: Paroi mixte observée entre polariseurs croisés dans le mélange lyotrope.

Cherchons l'espacement optimal  $n$  entre deux paires voisines de dislocations coin, pour lequel la dilatation du réseau est complètement relaxée au centre de la paroi. Il faut pour cela qu'il y ait  $1/p$  colonnes par unité de longueur,  $p$  étant la distance entre deux colonnes du réseau hexagonal non déformé. Pour une paroi de courbure, la distance entre colonnes au centre de la paroi est  $p/\cos\theta_0$ . Nous devons donc avoir:

$$\frac{1}{n} + \frac{\cos\theta_0}{p} = \frac{1}{p}$$

Les paires de dislocations sont donc séparées d'une distance  $n = \frac{p}{1 - \cos\theta_0} \approx \frac{2p}{\theta_0^2}$ .

Dans ce cas l'énergie de la paroi est due essentiellement à la présence des dislocations coin, et s'écrit en négligeant les interactions entre dislocations:

$$E_{\text{mixte}} = \frac{2}{n} E_{\text{coin}} \quad (\text{IV 21})$$

$E_{\text{coin}}$  est l'énergie propre (en milieu infini) d'une dislocation coin transverse qui est égale à [7]:

$$E_{\text{coin}} = \frac{\sqrt{KB} b^2}{2 r_c} + E_c \quad (\text{IV 22})$$

Dans cette formule,  $b$  est le vecteur de Burgers de la dislocation coin transverse que nous prenons égal au pas du réseau hexagonal  $p$ ,  $r_c$  est le rayon de coeur de la dislocation et  $E_c$  l'énergie de coeur que nous écrivons sous la forme:

$$E_c = A \gamma_0 r_c$$



où  $A$  est un paramètre sans dimension d'ordre unité que nous allons déterminer.

En minimisant l'expression IV 22 par rapport au rayon de coeur, nous trouvons successivement:

$$r_c = \frac{(K B)^{1/4}}{\sqrt{2 A} \gamma_0^{1/2}} P \quad (\text{IV } 23)$$

puis:

$$E_{\text{coin}} = \sqrt{2 A} (K B)^{1/4} \gamma_0^{1/2} P \quad (\text{IV } 24)$$

Finalement l'énergie d'une paroi mixte s'écrit:

$$E_{\text{mixte}} = \sqrt{2 A} (K B)^{1/4} \gamma_0^{1/2} \theta_0^2 \quad (\text{IV } 25)$$

La dépendance en  $\theta_0^2$  montre que la paroi mixte devient énergétiquement plus favorable que la paroi de courbure, quand  $\theta_0$  augmente. Nous pouvons déterminer  $A$  en remarquant qu'il existe sur la courbe de la figure IV 14 une cassure nette pour  $\theta_0 \approx 15^\circ$ , correspondant au passage de la paroi de courbure à la paroi mixte. L'égalité des relations IV 20 et IV 25 pour  $\theta_0 \approx 15^\circ$  donne:

$$A \approx 0.015 \frac{\sqrt{K B}}{\gamma_0} \quad (\text{IV } 26)$$

En remplaçant dans l'équation IV 25, nous obtenons:

$$E_{\text{mixte}} \approx 0.17 \sqrt{K B} \theta_0^2 \quad (\text{IV } 27)$$

Nous avons ensuite cherché le meilleur ajustement (courbe en trait plein sur la figure IV 15) entre l'énergie des joints de grains et la relation IV 27, pour des angles  $15^\circ < \theta_0 < 30^\circ$ . Nous avons trouvé de cette façon:

$$\frac{\sqrt{K B}}{\gamma_0} \approx 31 \quad (\text{IV } 28)$$

ce qui donne, compte tenue de la relation IV 26:

$$A \approx 0.45 \quad (\text{IV } 29)$$

Sur la figure IV 15, nous avons également tracé l'énergie de la paroi de courbure (relation IV 20) en pointillés irréguliers. Nous constatons que cette catégorie de paroi est rapidement défavorable lorsque  $\theta_0$  augmente.

Nous pouvons également estimer le rayon de coeur (IV 23):

$$r_c \approx 6 p$$

Le coeur est donc très étendu (Fig. IV 19), sur environ 6 distances entre colonnes, ce qui est tout à fait comparable avec les résultats obtenus par Allain et Coll. [15] dans la phase lamellaire  $L_\alpha$  du même mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$ , où le coeur s'étend sur une dizaine de couches.

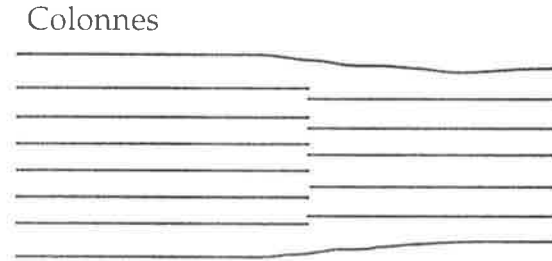


Figure IV 19: Modèle du coeur étendu.

Remarquons que dans ce calcul, nous n'avons considéré que l'énergie des dislocations coin, sans tenir compte des interactions entre les dislocations. Selon Kléman [16], l'énergie d'interaction entre deux dislocations situées dans le même plan de glissement a pour expression:

$$W = \frac{1}{4} B b^2 \left( \frac{\lambda}{\pi n} \right)^{1/2} \quad (\text{IV } 30)$$

Nous calculons pour  $\theta_0 \approx 15^\circ$  et  $b \approx 50 \text{ \AA}$ ,  $W/E_{\text{coin}} \approx 10\%$ , ce qui justifie a posteriori notre approximation.

Nous avons utilisé la même analyse pour interpréter les résultats obtenus avec le discotique. En ajustant au mieux avec la relation IV 27, la partie de la courbe IV 16b d'angle  $\theta_{0d}$  compris entre  $15^\circ$  et  $30^\circ$ , nous obtenons pour le discotique  $C_8HET$ :

$$\frac{\sqrt{K_d B_d}}{\gamma_{0d}} \approx 46 \quad (\text{IV } 31)$$

ce qui est plus grand que pour le mélange lyotrope.

Notons que dans le discotique, une paroi mixte devient plus favorable énergétiquement qu'une paroi de courbure au dessus d'un angle  $\theta_{0d} \approx 10^\circ$ . Ce résultat concorde avec le fait que la cassure de la courbe de la figure IV 16a a lieu plus tôt que dans le mélange lyotrope.

### c) Paroi de discontinuité.

Pour  $\theta_0$  compris entre  $40$  et  $70^\circ$ , la densité de dislocations devient excessivement grande et il devient plus raisonnable de supposer que la paroi fond localement: c'est la paroi de discontinuité (Fig. IV 20a et b).

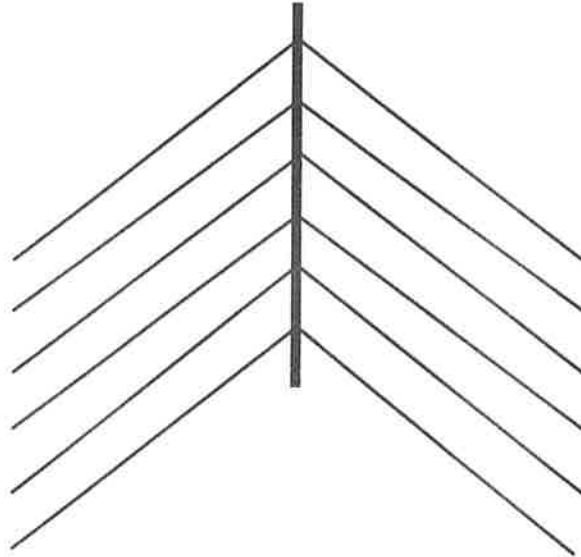


Figure IV 20a: Modèle de la paroi de discontinuité.

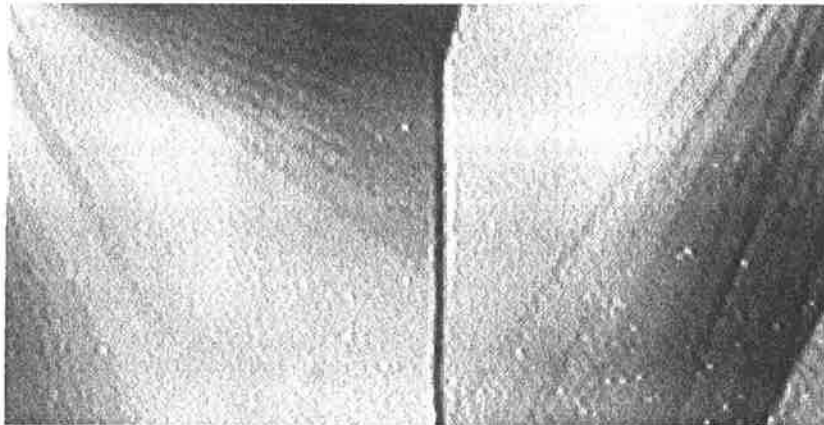


Figure IV 20b: Paroi de discontinuité observée entre polariseurs croisés dans le mélange lyotrope.

Le passage paroi mixte-paroi de discontinuité a lieu quand la largeur du coeur est égale à la distance séparant deux paires de dislocations coin, ce qui donne  $\theta_0 \approx 33^\circ$ , valeur correspondant bien à nos observations.

Cette hypothèse est renforcée par le fait que l'on a bien sur les figures IV 15 (lyotrope) et 16b (thermotrope), une énergie de paroi à peu près constante lorsque  $\theta_0 \in \{40, 70^\circ\}$ , et égale à:

$$E_{disc} \approx 2 \gamma_0$$

d) Sous-joint de dislocations coin.

Au delà de  $70^\circ$ , l'énergie de la paroi décroît pour finalement s'annuler lorsque  $\theta_0=90^\circ$  puisque les colonnes sont à nouveau parallèles entre elles de part et d'autres de la paroi. Pour  $\theta_0$  proche de  $90^\circ$ , la paroi est composée de dislocations coin distantes d'une longueur  $\frac{p}{2 \operatorname{tg}(\frac{\pi}{2}-\theta_0)} \approx \frac{p}{\pi-2\theta_0}$

(Fig. IV 21a et b).

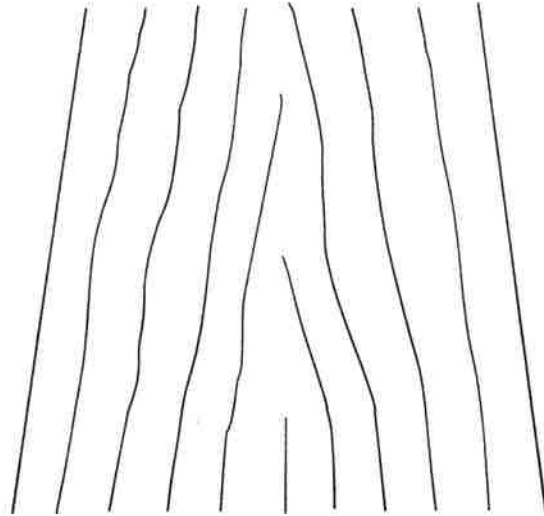


Figure IV 21a: Modèle d'un sous-joint de dislocations coin.

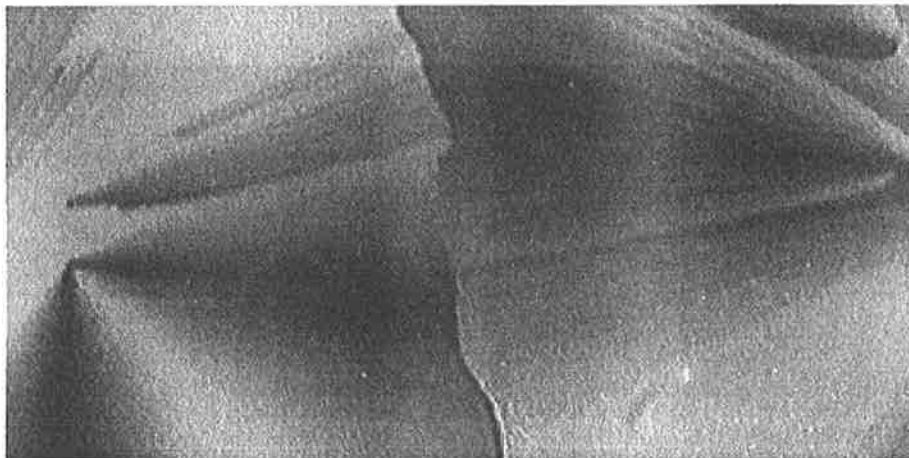


Figure IV 21b: Sous-joint de dislocations coin observé entre polariseurs croisés.

L'énergie  $E_{sj}$  de la paroi a pour expression:

$$E_{sj}=0.17 \sqrt{K B} (\pi-2\theta_0) \quad (\text{IV } 32)$$

Là encore, nous n'avons considéré que l'énergie propre des dislocations sans tenir compte de leurs interactions. Celles-ci peuvent, en effet, être complètement négligées quand les dislocations sont sur le même plan de montée (plan contenant la dislocation et perpendiculaire au vecteur de Burgers) [16].

Le meilleur ajustement entre l'expérience et la relation IV 32 (droite en pointillés réguliers sur la figure IV 15) donne cette fois pour le mélange lyotrope:

$$\frac{\sqrt{K B}}{\gamma_0} \approx 30 \quad (\text{IV } 33)$$

en excellent accord avec la valeur précédemment trouvée (IV 28) pour la paroi mixte.

Pour le cristal liquide discotique, nous trouvons cette fois (droite en pointillés sur la figure IV 16b):

$$\frac{\sqrt{K_d B_d}}{\gamma_{0d}} \approx 38 \quad (\text{IV } 34)$$

également en bon accord avec la première estimation IV 31.

## 4) Conclusion.

### a) Phase hexagonale lyotrope.

Les deux relations IV 28 et 33 concordent tout à fait et l'on retiendra:

$$\sqrt{K B} \approx 8 \text{ erg/cm}^2 \quad (\text{IV } 35)$$

sachant que  $\gamma_0 \approx 0.26 \text{ erg/cm}^2$ .

Connaissant B à la transition, nous en déduisons la valeur de la constante de courbure:

$$\boxed{K \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}} \quad (\text{IV } 36)$$

ainsi que la longueur de pénétration:

$$\boxed{\lambda \approx 9 \text{ \AA}} \quad (\text{IV } 37)$$

Cette dernière valeur est proche de la longueur de pénétration estimée en diffraction des rayons X ( $\lambda \approx 20 \text{ \AA}$ ) par Clerc [17] dans le même mélange mais pour une concentration en surfactant de 55% et à une température de 20°C.

Cette valeur étant inférieure à la distance entre colonnes ( $p \approx 50 \text{ \AA}$ ), nous en concluons que *les colonnes de la phase hexagonale lyotrope ne sont pas corrélées à une échelle inférieure au micron (distance maximale entre dislocations)*.

### b) Phase hexagonale thermotrope.

Les deux relations IV 31 et 34 sont en bon accord et nous obtenons cette fois:

$$\sqrt{K_d B_d} \approx 22 \text{ erg/cm}^2 \quad (\text{IV } 38)$$

en prenant  $\gamma_{0d} \approx 0.52 \text{ erg/cm}^2$ .

Cela donne pour la constante de courbure:

$$K_d \approx 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ dyn} \quad (\text{IV } 39)$$

et pour la longueur de pénétration:

$$\lambda_d \approx 22 \text{ \AA} \quad (\text{IV } 40)$$

La valeur de K est environ dix fois plus faible que celle trouvée en diffraction des rayons X pour un matériau voisin, l'hexa(hexylthio)triphénylène [18] où  $K \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$ . La valeur de la longueur de pénétration est également plus petite, puisque ces auteurs estiment que  $\lambda \approx 3 \text{ \AA}$ . Le résultat important est néanmoins que, comme pour le cristal liquide lyotrope, *les colonnes de la phase colonnaire discotique ne sont pas corrélées à une échelle inférieure au micron (distance maximale entre dislocations)*.

Nous avons donc mesuré les constantes élastiques B et K pour les phases colonnaires lyotrope et thermotrope. Les résultats sont ceux attendus dans ce genre de matériau. Ils ne correspondent pas aux valeurs données par les expériences de Durand et Coll. dans le cristal liquide discotique C<sub>8</sub>HET. Le désaccord n'est, pour l'instant, qu'apparent puisque le groupe d'Orsay a mesuré K (ou plutôt  $K_{\text{apparent}}$ ) sur de grandes échelles ( $> 10 \text{ \mu m}$ ), où pourrait exister une élasticité du type cristal tridimensionnel, alors que nos mesures de K sont faites à des échelles inférieures au micron où une telle explication est impossible. Un autre test consiste maintenant à mesurer K à

une échelle beaucoup plus grande que le micron, ce que va nous permettre de faire l'analyse de la périodicité des stries de la phase hexagonale.

## Références du chapitre 4:

- [1]: M. Cagnon, M. Gharbia et G. Durand: "Column buckling instability in a discotic liquid crystal"; **Phys. Rev. Lett.** 53, p. 938, 1984.
- [2]: M. Gharbia, M. Cagnon et G. Durand: "Column undulation instability in a discotic liquid crystal"; **J. Phys. Lett.** 46, p. L- 683, 1985.
- [3]: M. Gharbia, T. Othman, A. Gharbi, C. Destrade et G. Durand: "Rayleigh scattering from column undulations in a discotic liquid crystal"; **Phys. Rev. Lett.** 68, p. 2031, 1992.
- [4]: M. Kléman et P. Oswald: "Columnar discotic mesophases: elasticity, dislocations , instabilities"; **J. Phys.** 43, p. 655, 1982.
- [5]: L. Ricard et J. Prost: "Critical behaviour of second sound near the smectic A nematic phase transition"; **J. Phys.** 42, p. 861, 1981.
- [6]: R. Ribotta et G. Durand: "Mechanical instabilities of smectic A liquid crystals under dilative or compressive stresses"; **J. Phys.** 38, p. 179, 1977.
- [7]: P. G. De Gennes et J. Prost: "The physics of liquid crystals"; **Oxford**.
- [8]: L. Landau et E. Lifchitz: "Mécanique des fluides"; **Mir**.
- [9]: P. Oswald: "Dendritic growth of a discotic liquid crystal"; **J. Phys.** 49, p. 1083, 1988.
- [10]: P. Nozières: "Solids far from equilibrium"; **Ed. Godrèche** (Cambridge University Press), 1992.
- [11]: P. Oswald et M. Kléman: "Défauts dans une mésophase hexagonale discotique: disinclinaisons et parois"; **J. Phys.** 42, p. 1461, 1981.
- [12]: P. Oswald: "Etude de quelques défauts observés dans les cristaux liquides hexagonaux"; **Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle**, Orsay, 1981.
- [13]: C. Williams et M. Kléman; "Dislocations, grain boundaries and focal conics in smectics A"; **J. Phys. Colloq.** C1, tome 36, p. C1- 315, 1975.
- [14]: C. Williams: "Défauts de structure dans les smectiques A"; **Thèse**, Orsay, 1976.
- [15]: M. Allain et M. Kléman: "Thermodynamic defects, instabilities and mobility processes in the lamellar phase of a non- ionic surfactant"; **J. Phys.** 48, p. 1799, 1987.
- [16]: M. Kléman: "Points- Lignes- Parois", **Les éditions de la physique**, Les Ulis, 1977.



[17]: M. Clerc; **Thèse**, Orsay, 1992.

[18]: P. Davidson, M. Clerc, S. Ghosh, N. Maliszewskyj, P. Heiney, J. Hynes et A. Smith: "*Diffuse X- ray scattering from freely suspended strands of discotic liquid crystal*"; **J. Phys. II** 5, p. 249, 1995.



# CHAPITRE 5

## Instabilités thermo- mécaniques: stries

Nous montrons que les stries des textures planaires sont dues à une instabilité d'ondulation des colonnes d'origine thermo-mécanique. La mesure de leur longueur d'onde dans les systèmes lyotrope et thermotrope, permet d'obtenir une valeur quasi-statique à grande échelle de la

longueur de pénétration  $\lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$ . Les valeurs obtenues dans les deux systèmes sont en accord avec celles trouvées par rayons X [1] et par la méthode du joint de grains (Chapitre 4).



Nous avons remarqué dès les premières observations au microscope entre polariseurs croisés (Chapitre III) que les textures en éventails de la phase hexagonale lyotrope étaient striées. Les stries sont constituées par une succession de bandes claires et sombres perpendiculaires à la direction moyenne des colonnes. Elles ont déjà été observées par de nombreux auteurs dans les cristaux liquides lyotropes [2] et elles proviennent d'une ondulation des colonnes. Elles se développent également dans les discotiques quand l'échantillon subit une dilatation perpendiculairement aux colonnes [3]: au delà d'une dilatation seuil, les colonnes se mettent à onduler avec une longueur d'onde bien définie. Cette instabilité mécanique, dite de flambage, s'analyse de la même façon dans les phases colonnaires et dans les smectiques A [4,5] et résulte de la compétition entre l'énergie élastique de dilatation du réseau hexagonal et l'énergie de courbure des colonnes.

Petrov et Coll. [6] ont montré que des stries pouvaient également apparaître dans une phase lamellaire lyotrope, en changeant la température. Dans ce cas, l'épaisseur des couches diminue quand la température augmente, ce qui est équivalent à dilater les couches si l'épaisseur totale de l'échantillon reste constante. Dans le cas de la phase hexagonale lyotrope (respectivement thermotrope), c'est en refroidissant (respectivement en chauffant) le système que le phénomène de striation se produit. Cette instabilité peut être qualifiée de douce, en comparaison des expériences de flambage classiques où l'on dilate brutalement l'échantillon (avec une céramique piézoélectrique par exemple). En effet, les stries apparaissent ici en refroidissement lentement l'échantillon depuis la phase isotrope, ce qui permet de garder le système en équilibre quasistatique (fréquence nulle). Soulignons que la dilatation est cette fois bidimensionnelle (dans le plan perpendiculaire aux colonnes) et non pas unidimensionnelle comme dans les phases lamellaires.

Nous proposons de vérifier dans ce chapitre si les longueurs d'onde des stries sont compatibles avec les résultats des constantes élastiques obtenus dans le chapitre précédent, ou si nous devons avoir recours à une nouvelle élasticité du type cristal tridimensionnel comme le proposent Gharbia et Coll. [7]. Notons que cette fois, les échelles mises en jeu sont sensiblement plus grandes que dans le chapitre précédent ( $> 10\mu\text{m}$ ).

Le plan de ce chapitre est le suivant: nous commençons par montrer comment calculer la longueur d'onde des stries, d'abord dans le régime linéaire (seuil de l'instabilité) puis dans le régime fortement non linéaire quand les colonnes forment des zigzags. Puis nous présentons nos résultats expérimentaux pour les deux phases colonnaires, lyotrope et thermotrope. Enfin nous discutons les résultats obtenus et les comparons aux données de Durand et Coll. .

## 1) Analyse de stabilité linéaire.

Nous supposons que les colonnes sont initialement rectilignes et parallèles aux lames de verre. De plus, nous faisons l'hypothèse qu'elles sont fortement ancrées sur les plaques. Lorsque la température décroît (lyotrope) ou augmente (thermotrope), la distance d'équilibre entre les colonnes diminue [8]. Le réseau hexagonal subit alors une dilatation  $\gamma$  à laquelle est associée un déplacement du type:

$$u = \gamma x \tag{V 1}$$

$$v = \gamma y$$

Comme l'épaisseur de l'échantillon reste constante et s'il n'existe aucun mécanisme permettant de créer de nouvelles colonnes, la distance entre les colonnes devient plus grande que la distance à l'équilibre. A partir d'une dilatation seuil  $\gamma_c$ , les colonnes vont donc onduler afin de diminuer localement la distance qui les sépare (Fig. V 1). Notons que le seuil est dû à l'existence d'un ancrage fort des colonnes sur les plaques, ce qui reste une hypothèse forte du modèle, difficilement contrôlable expérimentalement.

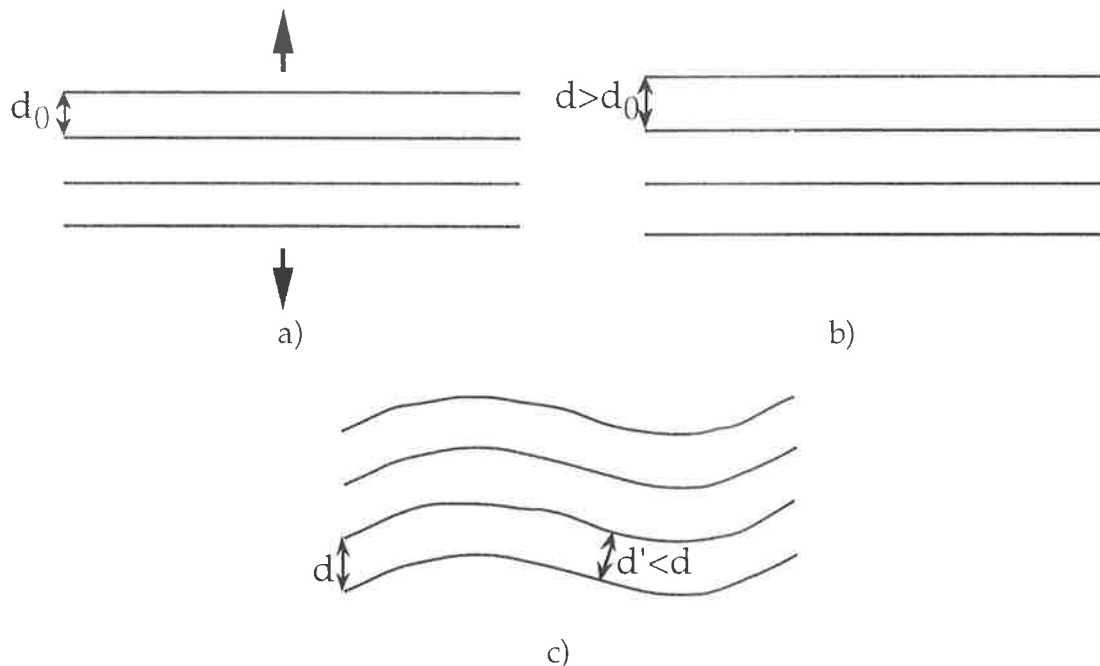


Figure 1: a) Colonnes à l'équilibre; b) Colonnes après dilatation du réseau hexagonal. Elles sont séparées d'une distance  $d$  supérieure à leur distance d'équilibre  $d_0$ ; c) Ondulation des colonnes. Au delà d'une dilatation seuil, les colonnes vont onduler. La distance locale  $d'$  entre les colonnes est plus petite que  $d$  mais reste supérieure à  $d_0$ .

Pour déterminer ce seuil, nous cherchons à partir de quelle valeur de  $\gamma$ , la solution:

$$u = \gamma x + u_0 \sin(q_z z) \sin(q_x x) \quad (V 2)$$

$$v = \gamma y + v_0 \sin(q_z z) \sin(q_x x)$$

devient énergétiquement plus favorable que la solution homogène (V 1).

Dans l'expression V 2, nous devons prendre  $q_x = \frac{\pi}{d}$  pour respecter les conditions d'ancrage, où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon. Nous posons également  $q_z = \frac{2\pi}{\Lambda}$  où  $\Lambda$  est la longueur d'onde de l'ondulation des colonnes (Fig. V 1).

Nous avons déjà écrit l'expression de la densité d'énergie libre élastique (IV 1), ainsi que la densité d'énergie libre de Frank (IV 2). Le calcul de l'énergie libre ( $f_e + f_d$ ) moyenne, par unité de surface d'échantillon donne:

$$\langle \rho f \rangle = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda \int_0^d \rho f dz dx = B d \left\{ 2(1-A) \gamma^2 + \frac{1}{8} [\lambda^2 q_z^4 + q_x^2 - 2\gamma(1-A) q_z^2] u_0^2 + \frac{1}{8} [\lambda^2 q_z^4 + q_x^2 (2\gamma(1-A) + A(1-\gamma)^2) - 2\gamma(1-A) q_z^2] v_0^2 \right\} + O(u_0^4, v_0^4) \quad (V 3)$$

où nous avons posé  $A = \frac{1}{4} \frac{\mu}{B}$ .

La solution sinusoïdale (V 2) se développe quand un, au moins, des coefficients de  $u_0^2$  ou de  $v_0^2$  dans l'équation V 3, devient négatif, ce qui définit le seuil d'ondulation:

$$\lambda^2 q_z^4 + q_x^2 - 2\gamma(1-A) q_z^2 = 0 \quad (V 4)$$

$$\lambda^2 q_z^4 + q_x^2 (2\gamma(1-A) + A(1-\gamma)^2) - 2\gamma(1-A) q_z^2 = 0 \quad (V 5)$$

Il faut maintenant chercher la plus petite valeur de  $\gamma$  pour laquelle l'une ou l'autre de ces équations à une solution. Cette procédure, appliquée à l'équation V 4, donne:

$$\Lambda_{uc} = 2 \sqrt{\pi \lambda d} \quad \text{et} \quad \gamma_{uc} = \frac{\lambda \pi}{d(1-A)} \quad \text{dans le plan vertical} \quad (V 6)$$

tandis que pour l'équation V5, nous obtenons, en constatant que  $\lambda q_x \ll 1$ :

$$\Lambda_{vc} \approx \frac{2 \sqrt{\pi \lambda d}}{A^{1/4}} \quad \text{et} \quad \gamma_{vc} \approx \frac{\lambda \pi}{d(1-A)} \sqrt{A} \quad \text{dans le plan horizontal} \quad (V 7)$$

Comme  $A < 1$ , l'ondulation a d'abord lieu dans le plan horizontal ( $\gamma_{vc} < \gamma_{uc}$ ). Nous poserons dans la suite:  $\Lambda_c = \Lambda_{vc}$  et  $\gamma_c = \gamma_{vc}$  puisqu'il s'agit du vrai seuil. Le seuil de l'ondulation des colonnes est très bas puisqu'en prenant la valeur de  $\lambda$  mesurée au chapitre IV,  $\lambda \approx 10 \text{ \AA}$ , et sachant que  $0.025 < A < 0.075$  [9] (nous ferons l'application numérique avec  $A \approx 0.05$ ), nous obtenons pour un échantillon d'épaisseur  $d = 100 \text{ \mu m}$ ,  $\gamma_c \approx 8 \cdot 10^{-6}$ . Or nous savons qu'un refroidissement de  $1^\circ\text{C}$  provoque une dilatation  $\gamma \approx$  quelques  $10^{-4}$  [8] dans le mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$ . Cette dilatation valant cent fois la dilatation seuil, nous comprenons aisément pourquoi des stries se forment spontanément dans ce mélange.

Le fait d'être aussi éloigné du seuil, pose en revanche la question de savoir si la formule donnant la longueur d'onde des stries en fonction de l'épaisseur (V 7) peut encore être appliquée. En collaboration avec Oswald, Géminard et Lejcek [10], nous avons développé un calcul non linéaire, inspiré d'un calcul de Singer [11] pour les phases lamellaires. Celui-ci étant long et fastidieux, nous ne présenterons que le modèle simplifié du zigzag, qui, nous l'avons vérifié a posteriori, redonne les mêmes résultats.

## 2) Modèle simplifié du zigzag.

L'hypothèse de ce modèle est que les colonnes forment un zigzag au lieu d'une sinusoïde. Les colonnes sont donc constituées de façon périodique, de deux parties rectilignes faisant un angle  $+\theta$  et  $-\theta$  par rapport à la direction moyenne des colonnes (axe des  $z$ ) et un angle  $\alpha$  avec le plan horizontal. Deux bouts de colonne successifs sont donc séparés par une paroi de courbure (nous supposons ici que l'angle de raccordement est inférieur à  $15^\circ$  [Chapitre IV]) (Fig. V 2).

Ce modèle n'est justifié que si la largeur de la paroi de courbure, de l'ordre de  $\lambda/\theta$ , est petite devant la largeur d'une bande (partie rectiligne de la colonne), qui est égale à  $\Lambda/2$ . En pratique, avec  $\lambda \approx 10 \text{ \AA}$  et  $\Lambda \approx 4 \text{ \mu m}$ , la condition précédente s'écrit:  $\theta \gg 5 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ , ce qui est vérifié puisque  $\theta$  est de l'ordre de quelques degrés (voir plus loin les mesures expérimentales). Nous pouvons également remarquer qu'en supposant que  $\Lambda \sim \Lambda_c$ , cette condition peut s'écrire:

$$\lambda \ll \frac{\theta^2 \pi d}{\sqrt{A}}$$

Ainsi, les colonnes feront d'autant plus facilement des zigzags que  $\lambda$  sera petit, c'est-à-dire que la constante de courbure des colonnes  $K$  sera faible. Contrairement à l'intuition, plus le système est mou, plus la formation de cette structure brisée en zigzag est aisée.



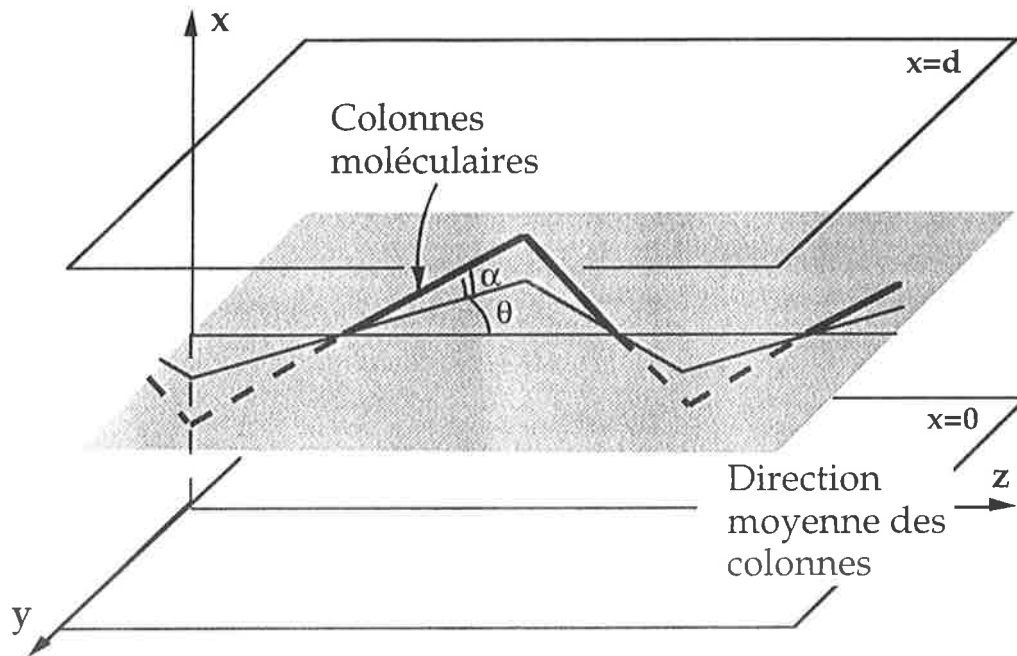


Figure V 2: Représentation dans le plan médian ( $x=d/2$ ), des colonnes dans le modèle du zigzag.

Nous devons également nous donner un modèle de la variation de  $\theta$  (et de  $\alpha$ ) à l'intérieur de l'échantillon. Nous faisons l'hypothèse que les colonnes sont fortement ancrées sur les plaques, soit:  $\theta(x=0)=\theta(x=d)=0$  et que  $\theta(x)$  est une fonction symétrique par rapport à  $x=d/2$ , où  $\theta=\theta_m$ . C'est aussi une fonction continue (de même que sa dérivée) sur l'intervalle  $[0, d]$ . Nous ferons les mêmes hypothèses pour l'angle  $\alpha$  et nous choisirons d'écrire le déplacement des colonnes dans une bande, sous la forme:

$$u = \gamma x + \psi(x) \alpha_m z$$

$$v = \gamma y + \psi(x) \theta_m z$$

où  $\psi(x)$  est une fonction du type (Fig. V 3) (cette forme nous a été suggérée par le modèle non linéaire):

$$\psi(x) = \begin{cases} \sin\left(\frac{\pi x}{\chi d}\right) & 0 < x < \frac{d}{2} \\ 1 & \frac{d}{2} < x < d \left(1 - \frac{\chi}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\pi}{\chi} \left(1 - \frac{x}{d}\right)\right) & d \left(1 - \frac{\chi}{2}\right) < x < d \end{cases} \quad (\text{V } 8)$$

Le paramètre sans dimension  $\chi$  est compris entre 0 et 1 et représente l'épaisseur relative des deux couches limite au voisinage des plaques où les angles  $\theta$  et  $\alpha$  varient de 0 à leurs valeurs au centre  $\theta_m$  et  $\alpha_m$ .

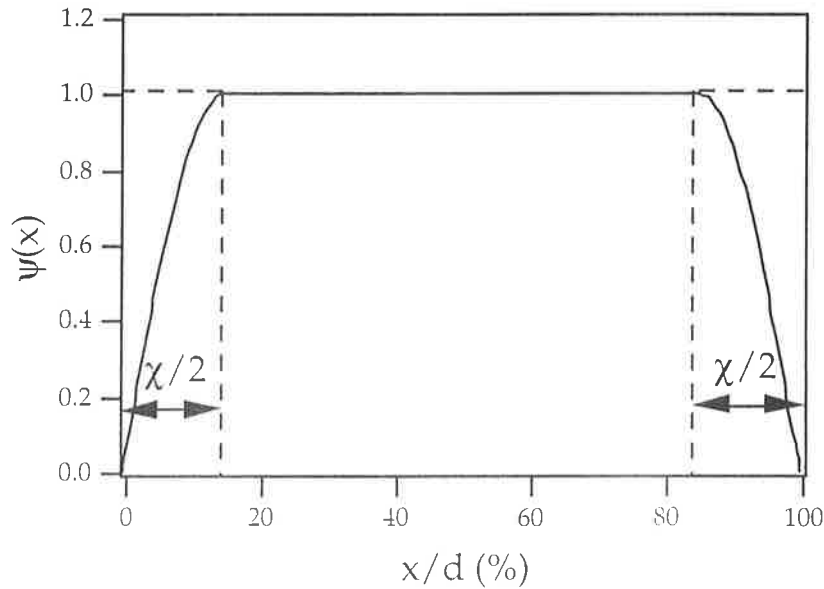


Figure V 3: Fonction  $\psi(x)$  dans l'épaisseur pour  $\chi=0.3$ .

Calculons maintenant l'énergie libre moyenne par unité de surface d'échantillon. Elle contient deux termes: l'énergie des parois de courbure, et l'énergie associée à la compression et au cisaillement des colonnes entre deux parois de courbure.

Nous avons vu au chapitre précédent que l'énergie d'une paroi de courbure par unité de surface dans le plan  $(x,y)$  est:

$$E_{\text{courbure}} = \frac{2}{3} \sqrt{K B} \theta_0^3 = \frac{2}{3} B \lambda \theta_0^3$$

où  $\theta_0$  est le demi-angle de désorientation des colonnes, qui est ici égal à  $\sqrt{\alpha_m^2 + \theta_m^2} \psi(x)$ . Nous en déduisons l'énergie de la paroi de courbure par unité de longueur selon l'axe des  $y$ :

$$E_{\text{courb}} = \frac{2}{3} B \lambda (\alpha_m^2 + \theta_m^2)^{3/2} \int_0^d \psi(x)^3 dx$$

soit, en intégrant sur l'épaisseur de l'échantillon:

$$E_{\text{courb}} = \frac{8}{9\pi} B \lambda d \left[ \chi + \frac{3\pi}{4} (1-\chi) \right] (\alpha_m^2 + \theta_m^2)^{3/2}$$

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie libre totale par unité de surface:

$$\frac{4}{B d} \langle \rho f \rangle_S = C^{ste} - 2 \gamma (2 - \chi) (1 - A) (\alpha_m^2 + \theta_m^2) + \frac{1}{12} (\alpha_m^2 + A \theta_m^2) \frac{q_x^2 L^2}{\chi} + \frac{1}{2} (1 - \frac{5}{8} \chi) (\alpha_m^2 + \theta_m^2)^2 + \frac{32 \lambda}{9 \pi L} \left[ \chi + \frac{3 \pi}{4} (1 - \chi) \right] (\alpha_m^2 + \theta_m^2)^{3/2} \quad (V 9)$$

où  $L$  est la largeur d'un demi zigzag ( $\Lambda = 2 L$ ) et  $q_x = \pi / d$ .

La minimisation de V 9 par rapport à  $L$  donne:

$$L = \left[ \frac{16 \lambda d^2}{\pi^2} \right]^{1/3} \chi^{1/3} \left[ 1 - \chi \left( 1 - \frac{4}{3 \pi} \right) \right]^{1/3} \frac{(\alpha_m^2 + \theta_m^2)^{1/2}}{(\alpha_m^2 + A \theta_m^2)^{1/3}} \quad (V 10)$$

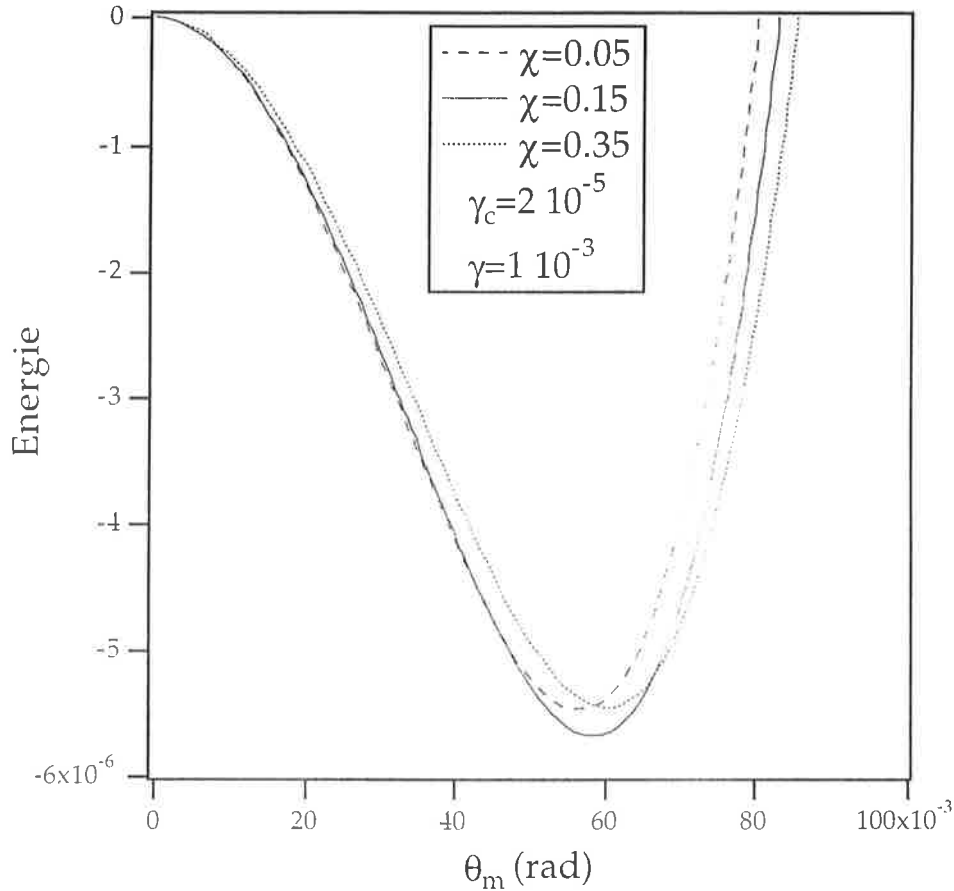
que l'on remplace dans l'équation V 9:

$$\frac{4}{B d} \langle \rho f \rangle_S = C^{ste} - 2 \gamma (2 - \chi) (1 - A) (\alpha_m^2 + \theta_m^2) + \frac{1}{2} (1 - \frac{5}{8} \chi) (\alpha_m^2 + \theta_m^2)^2 + (2 \pi)^{2/3} \left( \frac{\lambda^2}{\chi d^2} \right)^{1/3} \left[ 1 - \chi \left( 1 - \frac{4}{3 \pi} \right) \right]^{2/3} (\alpha_m^2 + A \theta_m^2)^{1/3} (\alpha_m^2 + \theta_m^2) \quad (V 11)$$

Reste à minimiser par rapport aux variables  $\alpha_m$ ,  $\theta_m$  et  $\chi$ . Un calcul numérique utilisant le logiciel Mathématique (réalisé pour des valeurs de  $\gamma$  inférieure à  $10^{-2}$ ) montre que l'énergie est toujours minimale lorsque  $\alpha_m = 0$ , ce qui signifie que *les colonnes ondulent dans le plan horizontal de l'échantillon*. Dans ce cas, nous pouvons réécrire l'énergie sous la forme:

$$\frac{4}{B d} \langle \rho f \rangle_S = C^{ste} - 2 \gamma (2 - \chi) (1 - A) \theta_m^2 + \frac{1}{2} (1 - \frac{5}{8} \chi) \theta_m^4 + \left( \frac{4}{\chi} (1 - A)^2 \gamma_c^2 \right)^{1/3} \left[ 1 - \chi \left( 1 - \frac{4}{3 \pi} \right) \right]^{2/3} \theta_m^{8/3} \quad (V 12)$$

Il nous reste maintenant à minimiser l'énergie (V 12) par rapport à  $\theta_m$  et à  $\chi$ . Nous l'avons fait graphiquement en prenant  $A = 0.05$ . Nous fixons d'abord,  $\gamma_c$  (donc l'épaisseur), puis nous cherchons pour différentes valeurs de  $\gamma$  (variant de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ ), la valeur de  $\chi$  pour laquelle la courbe  $\langle \rho f \rangle_S$  en fonction de  $\theta_m$  passe par le minimum le plus bas (Fig. V 4). Puis nous changeons  $\gamma_c$  (donc l'épaisseur de l'échantillon  $d$ ), et nous recommençons le même procédé.


 Figure V 4: Détermination graphique de  $\chi$  et de  $\theta_m$ .

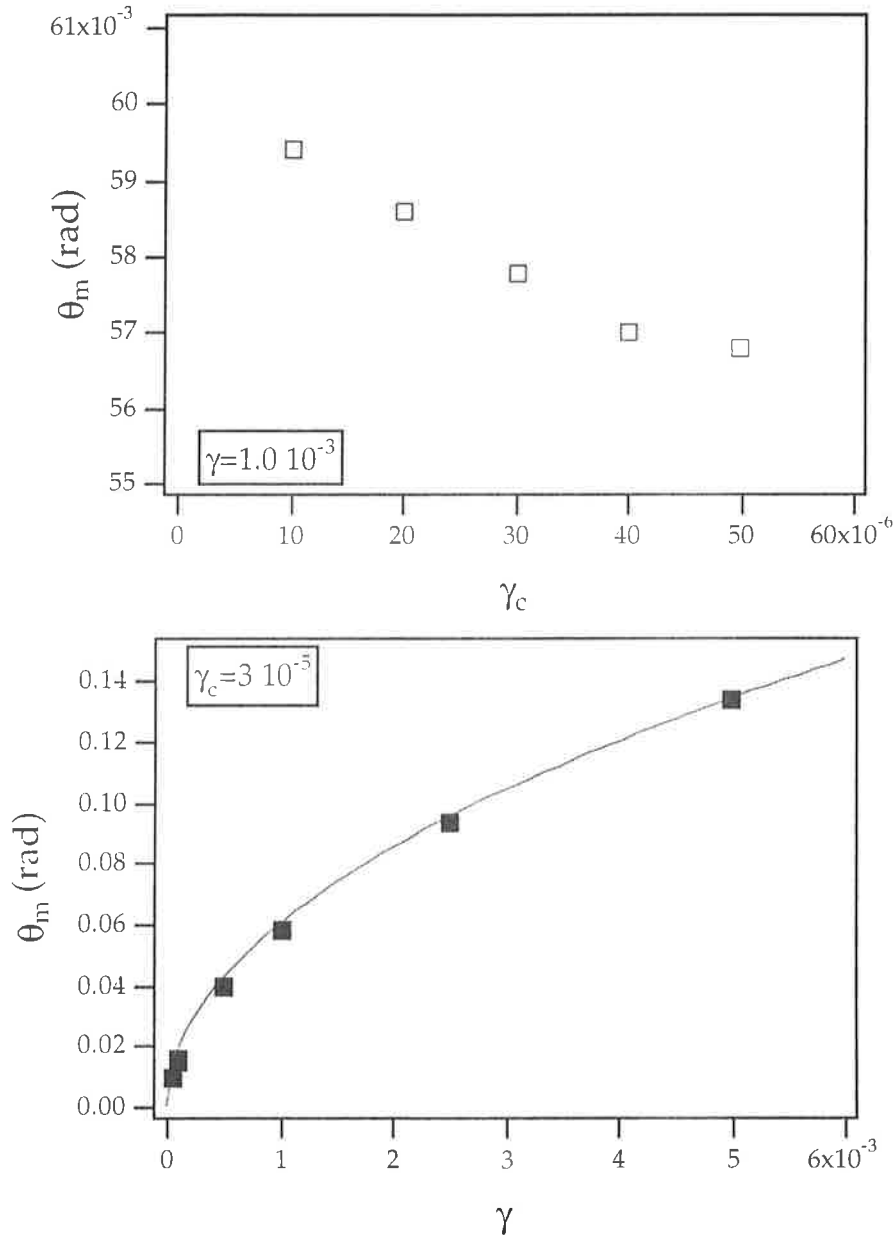
Sur la figure V 5a, nous avons tracé l'angle  $\theta_m$  qui minimise l'énergie en fonction de  $\gamma_c$  à  $\gamma$  fixée ( $\gamma=1.0 \cdot 10^{-3}$ ). Nous avons trouvé que l'angle  $\theta_m$  est indépendant de  $\gamma_c$  à 2% près, donc également indépendant de l'épaisseur  $d$  de l'échantillon.

Sur la figure V5b), nous avons tracé  $\theta_m$  en fonction de  $\gamma$  à  $\gamma_c$  fixée (donc à épaisseur fixée). Dans ce cas une loi en racine carrée du type:

$$\theta_m \approx 1.9 \sqrt{\gamma} \quad (\text{V } 13)$$

rend bien compte des résultats obtenus, avec ici un préfacteur quasiment indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. Ce résultat est en excellent accord avec le calcul non linéaire complet qui donne:

$$\theta_m = 2 \sqrt{(1-A) \gamma} \approx 1.94 \sqrt{\gamma} \quad (\text{V } 14)$$



Figures 5a et b: a)  $\theta_m$  en fonction de la dilatation au seuil  $\gamma_c$  pour une dilatation  $\gamma = 1.0 \cdot 10^{-3}$ . La valeur de  $\theta_m$  est constante à 2% près, pour une variation de l'épaisseur de l'échantillon d'un facteur 5. b)  $\theta_m$  calculé en fonction de la dilatation  $\gamma$  à épaisseur fixée (ou  $\gamma_c$  fixée). La courbe en trait continu est le meilleur ajustement aux grandes valeurs de  $\gamma$  par une loi en racine carrée.

Nous pouvons remarquer qu'il est possible de retrouver cette loi très simplement, en écrivant que toute l'énergie libre élastique est contenue dans l'énergie de courbure et dans l'énergie de cisaillement: les colonnes forment alors un zigzag tel que la distance qui les sépare est égale à la distance à l'équilibre, avec suppression de l'énergie de compression. Cela se traduit par  $U_{xx} + U_{yy} = 0$ , ce qui donne immédiatement:

$$2\gamma - \frac{1}{2}\theta_m^2 = 0, \text{ soit } \theta_m = 2\sqrt{\gamma}$$

Singer [11] et Sornette [12] ont utilisé le même argument pour calculer l'angle du zigzag dans les smectiques. Dans ce dernier cas, le résultat ( $\theta_m = \sqrt{2\gamma}$ ) est différent du notre, car la dilatation est uniaxiale.

Les résultats obtenus pour  $\chi$  montrent que loin du seuil, c'est-à-dire pour  $\gamma_c/\gamma < 0.1$  (Fig. V 6), s'applique une relation du type:

$$\chi \approx 1.05 \sqrt{\frac{\gamma_c}{\gamma}} \quad (\text{V } 15)$$

Là encore, cette loi est en bon accord avec le calcul non linéaire qui donne explicitement:

$$\chi = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}}} \sqrt{\frac{\gamma_c}{\gamma}} \approx 0.95 \sqrt{\frac{\gamma_c}{\gamma}} \quad (\text{V } 16)$$

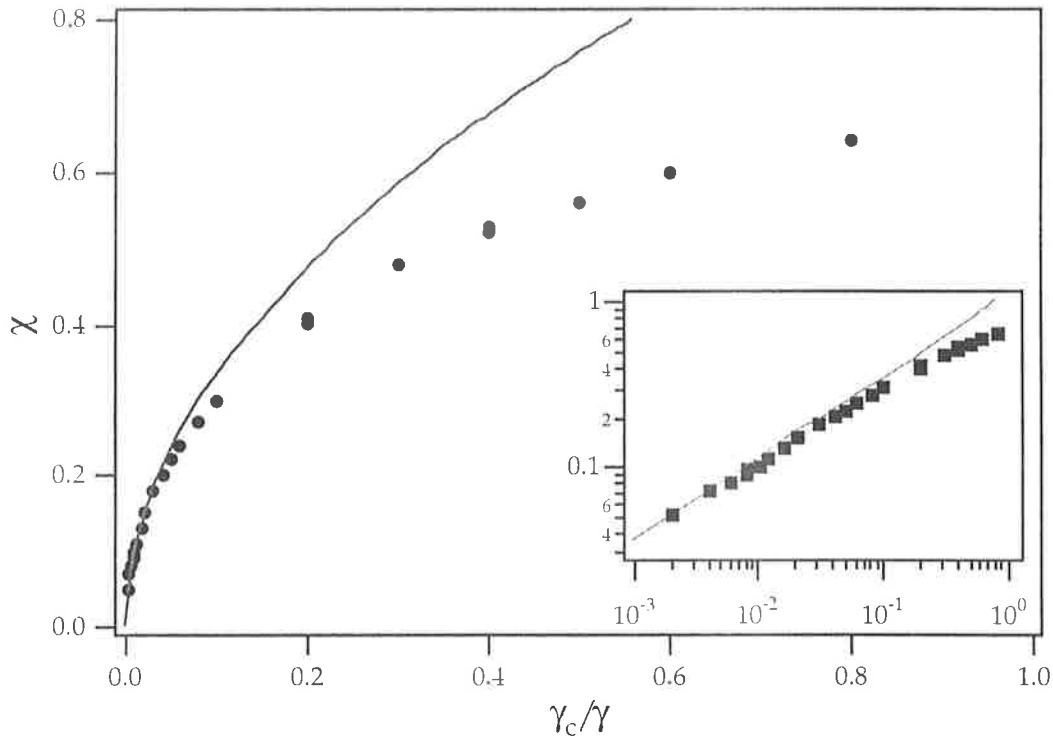


Figure V 6: Epaisseur de la couche limite totale  $\chi$  calculée en fonction de  $\gamma_c/\gamma$ . La courbe en trait continu correspond au meilleur ajustement par une loi en  $\sqrt{\quad}$  pour des valeurs de  $\gamma$  loin du seuil.

Soulignons que l'énergie de cisaillement du réseau hexagonal est confinée dans les deux couches limite près des plaques de verre, dans la région de

l'échantillon où les colonnes tournent ( $\theta$  varie). Le résultat V 15 montre que plus il est difficile de cisailer le réseau hexagonal ( $\mu$  grand, donc  $A$  et  $\gamma_c$  grands), plus la couche limite est épaisse.

La longueur d'onde d'un zigzag est donnée par la relation V 10 en remplaçant  $\theta_m$  et  $\chi$  par leurs expressions V 13 et V 15:

$$\Lambda \approx 7.5 \sqrt{\lambda d} = 1.02 \Lambda_c$$

Pour différentes valeurs de  $A$ , ce dernier résultat (comme les résultats V 13 et 15) reste valable et nous garderons:

$$\Lambda \approx 1.02 \Lambda_c \quad (\text{V } 17)$$

L'accord avec les résultats obtenus par le calcul non linéaire est encore excellent puisque ce dernier donne loin du seuil:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}} \Lambda_c \approx 1.05 \Lambda_c \quad (\text{V } 18)$$

Le fait que la longueur d'onde très loin du seuil ne diffère pratiquement pas de celle au seuil donnée par le calcul linéaire a déjà été remarqué par Singer [11] dans les phases lamellaires.

Comparons maintenant ces calculs à l'expérience.

### 3) Résultats expérimentaux.

#### a) Mesure de l'angle d'inclinaison des colonnes.

La première chose à faire consiste d'abord à vérifier que les colonnes ondulent bien dans le plan horizontal, puis à mesurer la valeur de l'angle  $\theta_m$ . Supposons que les colonnes soient rigoureusement parallèles aux plaques de verre et forment un zigzag. Appelons  $\theta(x)$  l'angle d'inclinaison des colonnes par rapport à l'axe des  $z$ , et  $\varphi_0$  l'angle entre le polariseur et l'axe des  $z$  (Figure V 7).

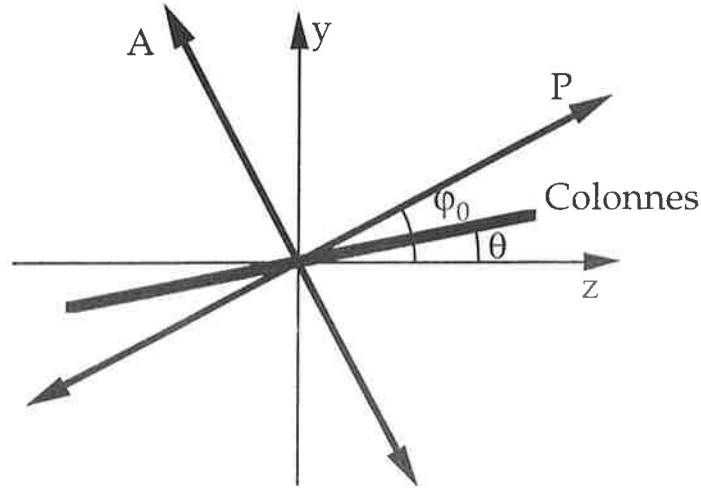


Figure V 7: Définitions des angles  $\varphi$  et  $\theta$ .

Pour calculer le contraste des stries entre polariseurs croisés, nous gardons la même expression de  $\theta(x)$  que dans le modèle simplifié, à savoir  $\theta(x)=\theta_m \psi(x)$ , avec:

$$\psi(x)= \begin{cases} \sin\left(\frac{\pi x}{\chi d}\right) & 0 < x < \frac{d \chi}{2} \\ 1 & \frac{d \chi}{2} < x < d \left(1 - \frac{\chi}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\pi}{\chi} \left(1 - \frac{x}{d}\right)\right) & d \left(1 - \frac{\chi}{2}\right) < x < d \end{cases}$$

En  $x=0$ , la lumière est polarisée rectilignement. En se propageant dans le milieu biréfringent, elle se polarise elliptiquement. Dans ce cas, l'extrémité du champ électrique  $\mathbf{E}$  parcourt une ellipse que l'on peut décrire par deux angles  $\varphi$  et  $\beta$  (Fig. V 8) tels que:

$$E_z(x) = \cos \beta \cos \varphi \cos \omega t - \sin \beta \sin \varphi \sin \omega t \quad (\text{V } 19)$$

$$E_y(x) = \cos \beta \sin \varphi \cos \omega t - \sin \beta \cos \varphi \sin \omega t \quad (\text{V } 20)$$

Rivière et Coll. [13] ont montré que les angles  $\beta$  et  $\varphi$  sont solutions des deux équations différentielles:

$$\frac{d 2\varphi}{dx} = \frac{\Delta\Phi}{d} \operatorname{tg}(2\beta) \cos(2\varphi - 2\theta) \quad (\text{V } 21)$$



$$\frac{d 2\beta}{dx} = - \frac{\Delta\Phi}{d} \sin(2\varphi - 2\theta) \quad (\text{V } 22)$$

où  $\Delta\Phi = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda'}$  est le déphasage entre les rayons ordinaire et extraordinaire,  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $\Delta n$  la biréfringence de la phase hexagonale et  $\lambda'$  la longueur d'onde de la lumière.

Les conditions aux limites sont:  $\beta=0$  et  $\varphi=\varphi_0$  en  $x=0$ .

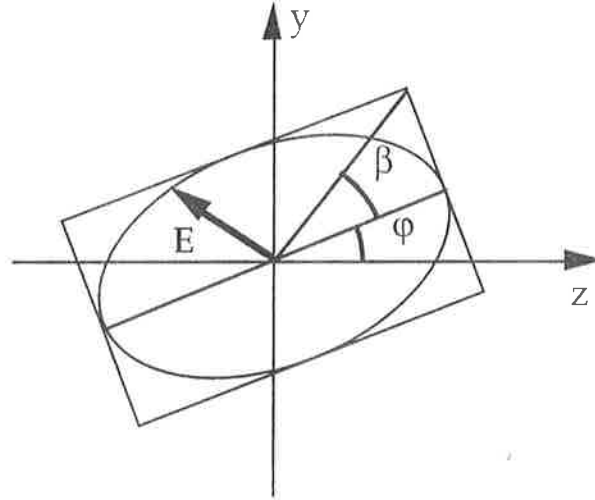


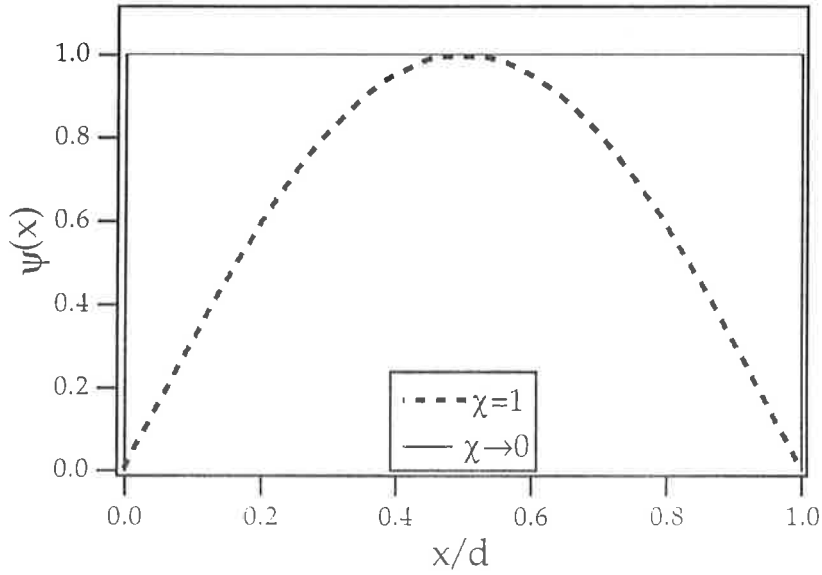
Figure V 8: Définitions des angles  $\beta$  et  $\varphi$  caractérisant la polarisation elliptique d'une onde plane.

Si nous supposons que  $\theta$  est très petit, comme  $\beta$  et  $\varphi$ , les équations V 21 et 22 peuvent être linéarisées:

$$\frac{d \varphi}{dx} = \frac{\Delta\Phi}{d} \beta \quad (\text{V } 23)$$

$$\frac{d \beta}{dx} = - \frac{\Delta\Phi}{d} (\varphi - \theta) \quad (\text{V } 24)$$

Nous allons résoudre ce système dans les deux cas limite  $\chi=1$  et  $\chi \rightarrow 0$  (Fig. V 9).


 Figure V 9: Courbes  $\psi(x)$  pour les deux cas limites  $\chi=1$  et  $\chi \rightarrow 0$ .

Pour  $\chi=1$ , le système d'équations différentielles V 23 et 24 a pour solution:

$$\varphi = \varphi_0 \cos\left(\frac{\Delta\Phi x}{d}\right) + \frac{\theta_m \Delta\Phi^2}{\Delta\Phi^2 - \pi^2} \left( \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) - \frac{\pi}{\Delta\Phi} \sin\left(\frac{\Delta\Phi x}{d}\right) \right)$$

$$\beta = -\varphi_0 \sin\left(\frac{\Delta\Phi x}{d}\right) + \frac{\theta_m \pi \Delta\Phi}{\Delta\Phi^2 - \pi^2} \left( \cos\left(\frac{\pi x}{d}\right) - \cos\left(\frac{\Delta\Phi x}{d}\right) \right)$$

Les valeurs de  $\varphi$  et  $\beta$  à la sortie de l'échantillon, d'expressions:

$$\varphi_s = \varphi(x=d) = \varphi_0 \cos(\Delta\Phi) - \frac{\theta_m \pi \Delta\Phi}{\Delta\Phi^2 - \pi^2} \sin(\Delta\Phi)$$

$$\beta_s = \beta(x=d) = -\varphi_0 \sin(\Delta\Phi) - \frac{\theta_m \pi \Delta\Phi}{\Delta\Phi^2 - \pi^2} (1 + \cos(\Delta\Phi))$$

nous permettent de connaître les composantes du champ électrique  $E_s$  à la sortie de l'échantillon,

$$E_{z,s} = \cos(\omega t) - \beta_s \varphi_s \sin(\omega t) \approx \cos(\omega t)$$

$$E_{y,s} = \varphi_s \cos(\omega t) - \beta_s \sin(\omega t)$$

puis la valeur de sa projection sur l'analyseur:

$$E_{A,s} = E_{z,s} \sin\varphi_0 - E_{y,s} \cos\varphi_0$$

Nous en déduisons  $E_{A,s} \approx (\varphi_0 - \varphi_s) \cos(\omega t) + \beta_s \sin(\omega t)$ , ainsi que l'intensité lumineuse passant à travers les polariseurs croisés:

$$I_s = \langle E_{A,s}^2 \rangle_t = I_0 \left[ \varphi_0 \sin\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) + \frac{\theta_m \pi \Delta\Phi}{\Delta\Phi^2 - \pi^2} \cos\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \right]^2$$

En définissant le contraste entre deux bandes adjacentes du zigzag (Fig. V 10) par la relation:

$$C = \frac{I_s(\theta) - I_s(-\theta)}{I_s(\theta) + I_s(-\theta)}$$

nous calculons pour le cas où  $\chi=1$ :

$$C(\chi=1) = \frac{\pi \Delta\Phi \sin(\Delta\Phi) (\pi^2 - \Delta\Phi^2) \theta_m \varphi_0}{\pi^2 \Delta\Phi^2 \cos^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \theta_m^2 + (\pi^2 - \Delta\Phi^2)^2 \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \varphi_0^2} \quad (V 25)$$

Le contraste passe par un maximum égal à 1 pour:

$$\varphi_0 = \frac{\pi \Delta\Phi \theta_m}{(\pi^2 - \Delta\Phi^2) \operatorname{tg}\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right)} \quad (V 26)$$

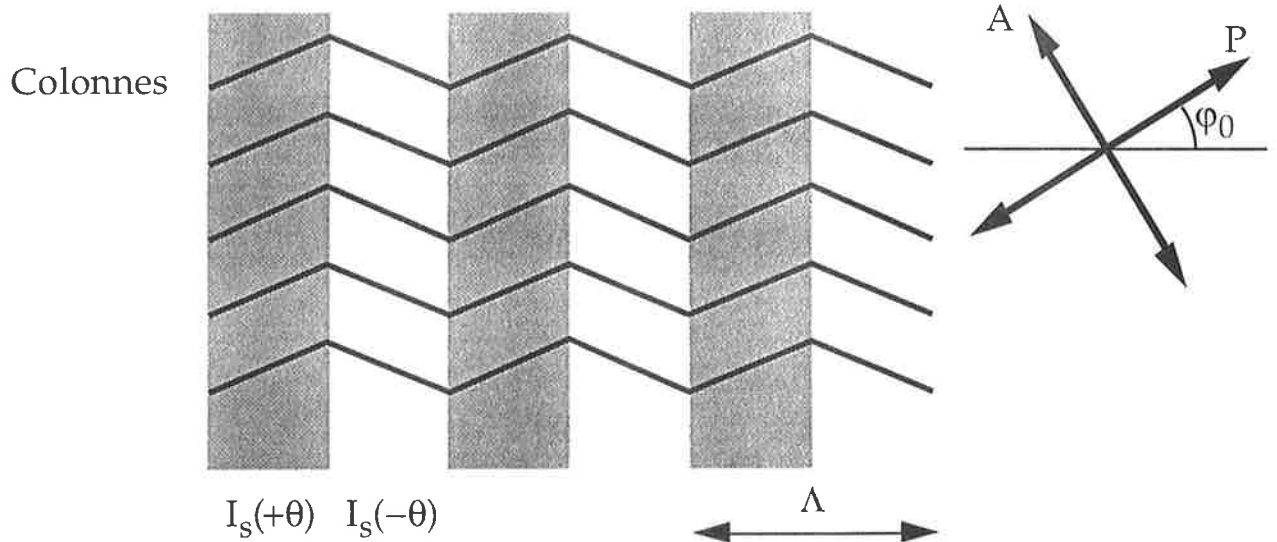


Figure V 10: Représentation des stries, et du zig-zag.

Pour  $\chi \rightarrow 0$ , la résolution des équations V 23 et 24, donne:

$$\varphi = (\varphi_0 - \theta_m) \cos\left(\frac{\Delta\Phi x}{d}\right) + \theta_m$$

$$\beta = (\theta_m - \varphi_0) \sin\left(\frac{\Delta\Phi \chi}{d}\right)$$

Nous obtenons cette fois-ci pour le contraste:

$$C(\chi \rightarrow 0) = \frac{2 \theta_m \varphi_0}{\theta_m^2 + \varphi_0^2} \quad (\text{V } 27)$$

qui est maximum (et égal à 1) pour  $\varphi_0 = \theta_m$ .

Entre les deux valeurs limite de  $\chi$ , le calcul est compliqué, mais nous allons voir qu'il n'est pas vraiment nécessaire de le faire. Nous avons en effet tracé sur la figure V 11 le contraste dans les deux cas limite, en prenant  $d = 150 \mu\text{m}$ ,  $\theta_m = 4^\circ$  (nous verrons plus tard que c'est bien l'ordre de grandeur de l'angle d'inclinaison mesuré) et  $\Delta n = 1.5 \cdot 10^{-3}$  (pour la mesure, voir le chapitre VII). Nous voyons que les deux courbes passent par des maximums voisins (en  $\varphi_0 = 0.73 \theta_m$  lorsque  $\chi = 1$  et en  $\varphi_0 = \theta_m$  lorsque  $\chi \rightarrow 0$ ) et restent très proches l'une de l'autre. Comme la théorie montre que  $\chi \approx 0.1$ , nous utiliserons plutôt la limite  $\chi \rightarrow 0$  pour ajuster dans la suite nos résultats expérimentaux. En pratique, nous avons réalisé nos mesures d'intensité au

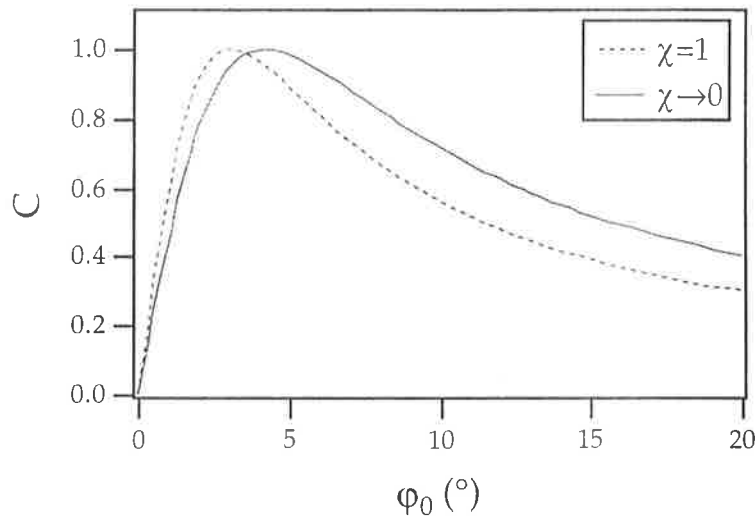


Figure V 11: Contraste en fonction de  $\varphi_0$  dans les deux cas ( $\chi = 1$  et  $\chi \rightarrow 0$ ) pour un échantillon d'épaisseur  $d = 150 \mu\text{m}$  et un angle  $\theta_m = 4^\circ$ .

microscope entre polariseurs croisés, sur un échantillon d'épaisseur  $d = 150 \mu\text{m}$ . Nous avons travaillé en lumière monochromatique, avec un filtre interférentiel vert à  $\lambda' = 546 \text{ nm}$ . Nous avons retiré le condenseur du microscope afin d'éclairer l'échantillon avec des rayons parallèles. Enfin, nous avons réalisé nos mesures quelques degrés en dessous de la température de transition, car les stries sont alors plus contrastées.

Plus précisément, pour chaque angle  $\varphi_0$ , entre le polariseur et la direction moyenne de colonnes, nous avons mesuré l'intensité lumineuse dans deux bandes voisines du zigzag (Fig. V 12), puis nous avons tracé le contraste en fonction de  $\varphi_0$  (Fig. V 13).

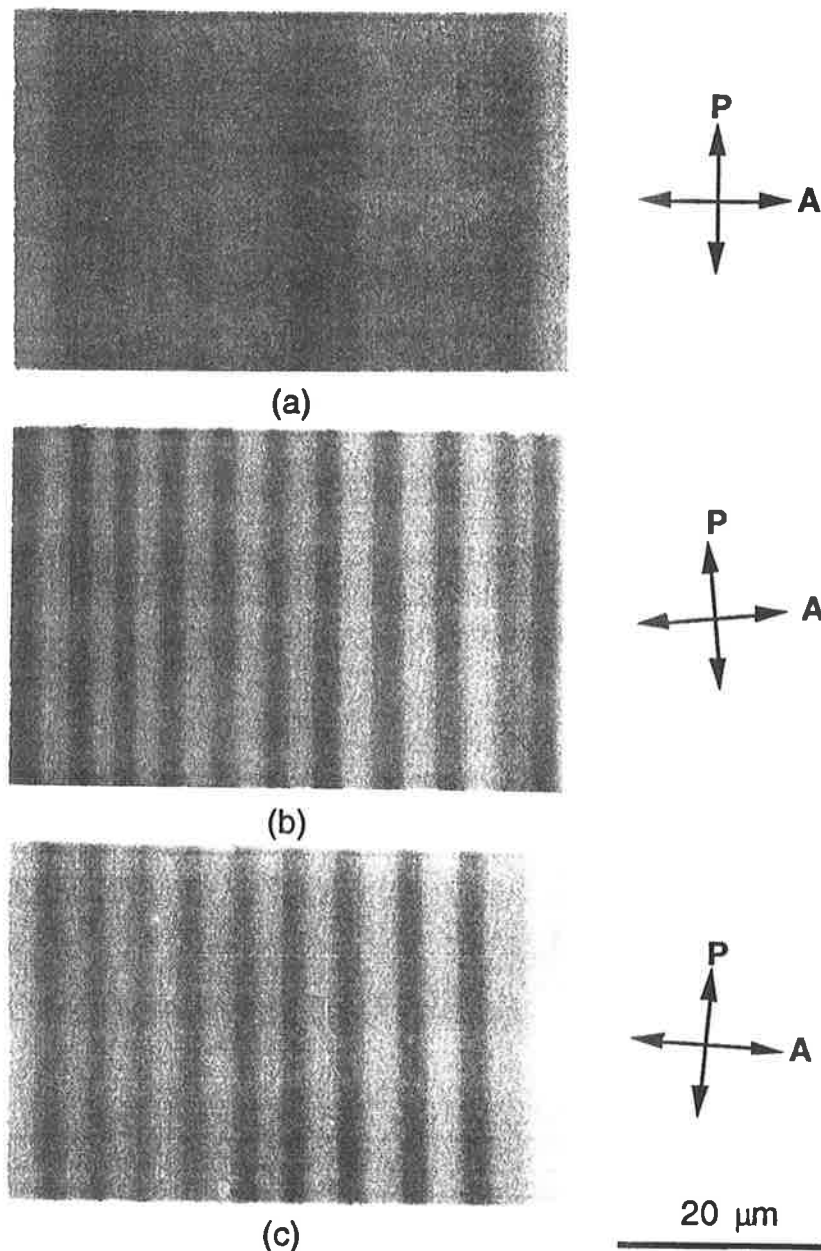


Figure 12: a)  $\varphi_0=0$ . Les colonnes sont orientées en moyenne selon une même direction: la lumière ne passe pas; b)  $\varphi_0=\theta_m\approx 5^\circ$ . Le contraste entre les deux parties du zigzag est maximale; c)  $\varphi_0=-\theta_m\approx -5^\circ$ . Le contraste est encore maximal, mais inversé par rapport au b).

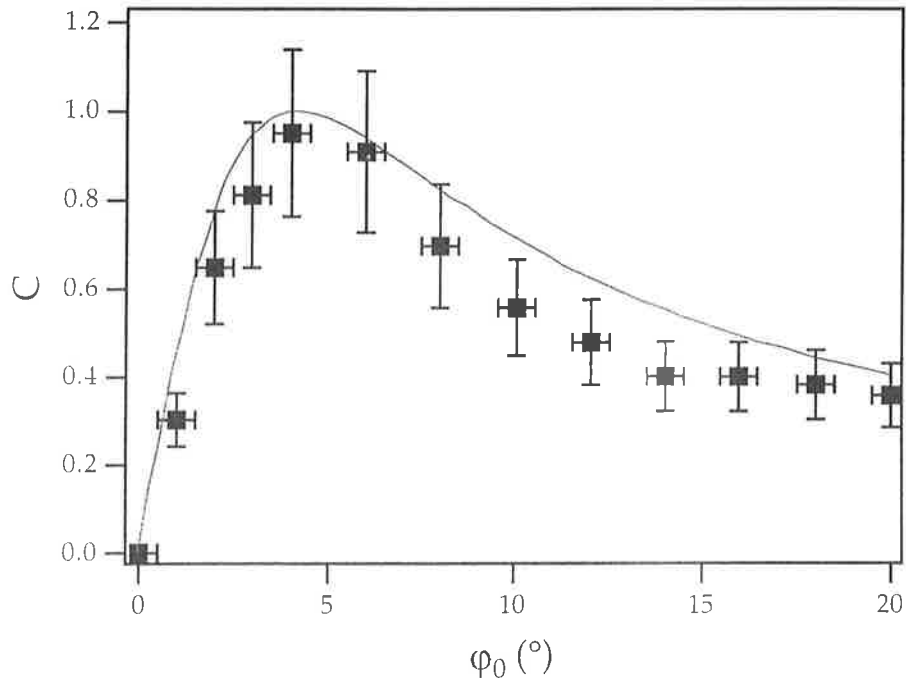


Figure V 13: Contraste du zigzag en fonction de l'angle  $\varphi_0$ . La courbe en trait continu correspond au meilleur accord avec la relation V 27.

En ajustant les points expérimentaux avec la loi V 27, nous avons trouvé:

$$\theta_m \approx 4.5 \pm 0.5^\circ \quad (\text{V } 28)$$

### b) Longueurs d'onde des stries.

#### $\alpha)$ Mélange lyotrope.

Nous avons mesuré les longueurs d'onde des stries dans des échantillons bien orientés en croissance directionnelle, d'épaisseurs comprises entre 40  $\mu\text{m}$  et 180  $\mu\text{m}$ . Celles-ci ne dépendent ni de la vitesse de tirage en croissance directionnelle, ni de l'inclinaison des colonnes par rapport au front. Les échantillons sont parfaitement orientés (les colonnes sont dans la même direction à un ou deux degrés près) sur de larges domaines, typiquement 1  $\text{cm}^2$ , même si les mesures ont été réalisées sur des régions plus petites ( $\approx 1 \text{ mm}^2$ ) (Fig. V 14), à cause du champ fini des objectifs utilisés.

Pour connaître la périodicité des stries, nous avons mesuré les profils d'intensité (logiciel Image) perpendiculairement aux stries (Fig. V 15). Il est clair que la périodicité de l'intensité lumineuse correspond à la périodicité des stries (environ 5  $\mu\text{m}$  sur la Figure V 15). Nous avons recommencé cette mesure sur le même échantillon à différents endroits, puis nous avons tracé

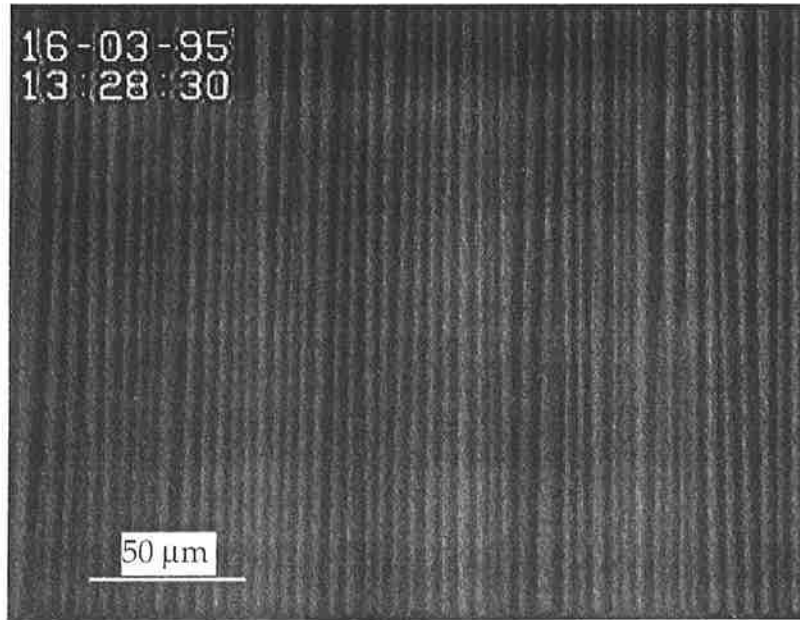


Figure V 14: Stries sur un large monodomaine de phase hexagonale observées entre polariseurs croisés. L'épaisseur de l'échantillon est 100  $\mu\text{m}$ .

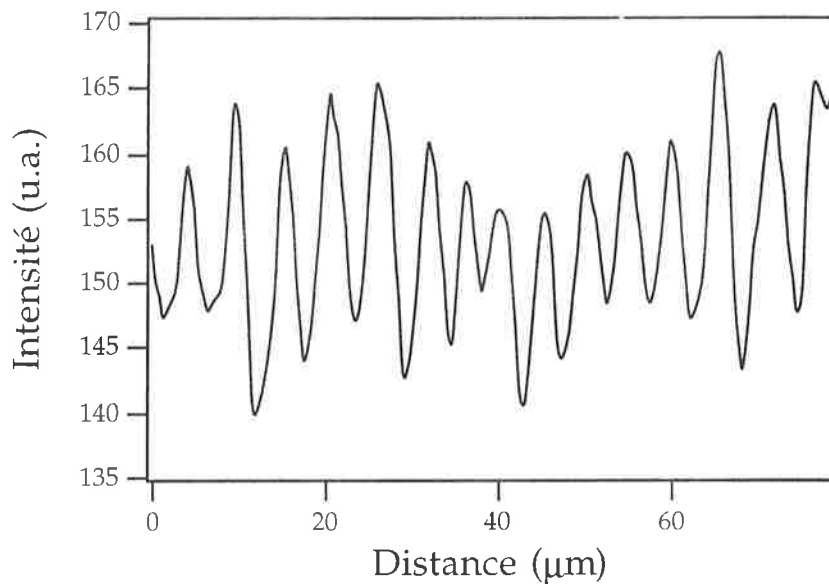


Figure V 15: Profil d'intensité lumineuse perpendiculairement aux stries pour un échantillon d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$ .

l'histogramme des longueurs d'onde mesurées que nous avons ajusté par une gaussienne (Fig. V 16). De cette mesure, nous avons tiré une longueur d'onde moyennée sur une cinquantaine de mesures. Pour cet échantillon ( $d=100 \mu\text{m}$ ) nous trouvons  $\Lambda \approx 5.1 \mu\text{m}$ . L'incertitude est d'environ 10% (largeur de la gaussienne à mi-hauteur). Les mesures des longueurs d'onde des stries en fonction de l'épaisseur des échantillons, sont collectées sur la figure V 17.

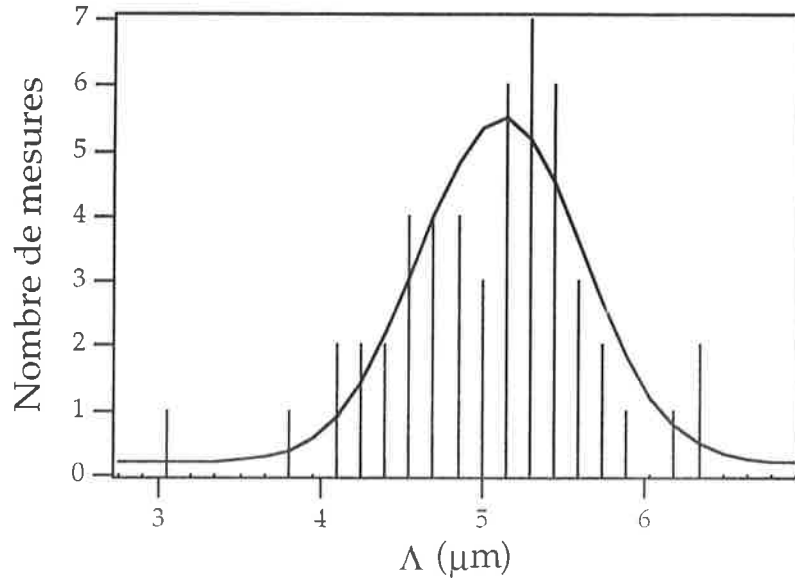


Figure V 16: Histogramme des longueurs d'onde mesurées pour un échantillon d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$ . La courbe en trait continu est la gaussienne s'approchant le plus des mesures.

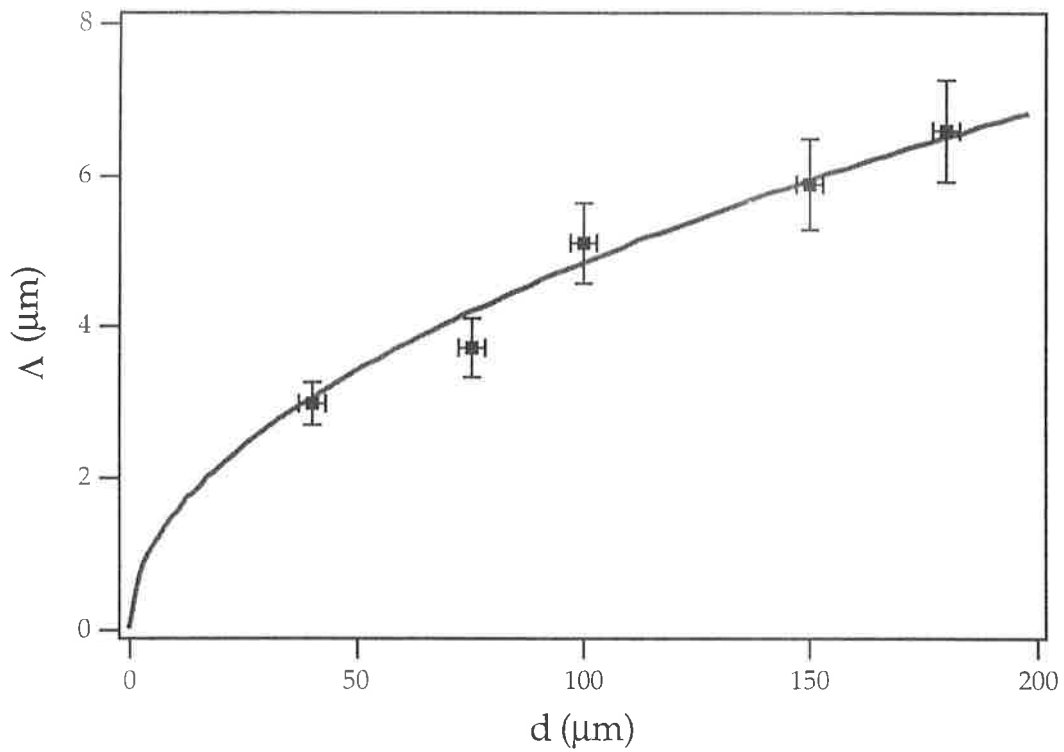


Figure V 17: Longueur d'onde des stries en fonction de l'épaisseur des échantillons  $d$ . La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement avec la relation V 7.



β) Cristal liquide thermotrope.

Nous avons refait des mesures de longueurs d'onde analogues dans le cristal liquide thermotrope discotique C<sub>8</sub>HET. Contrairement à la phase colonnaire lyotrope, la phase hexagonale du cristal liquide thermotrope n'est pas du tout striée. Alors que les stries apparaissent de façon inévitable dans le lyotrope après un refroidissement lent, il faut chauffer le discotique, pour voir les stries se former (Fig V 18). Ce processus est réversible les stries disparaissant si l'on refroidit le cristal liquide.

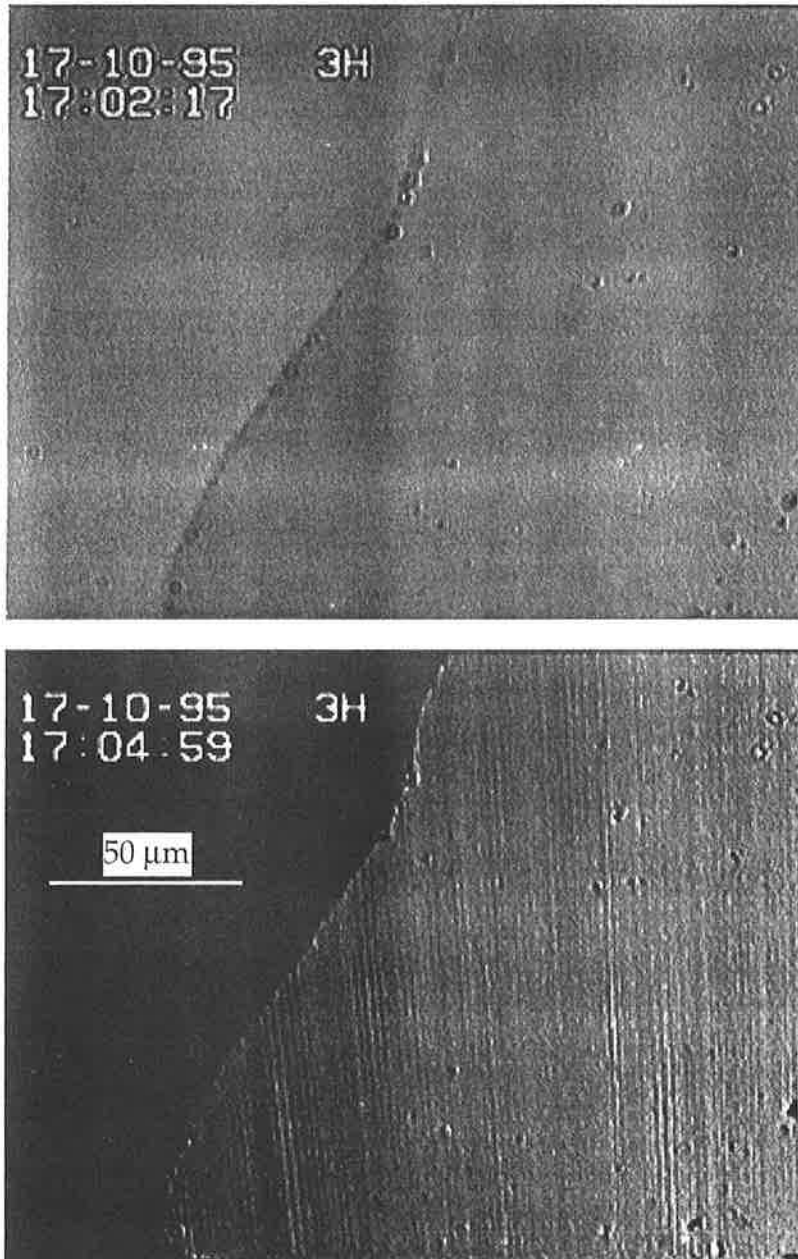


Figure V 18: Phase hexagonale thermotrope mono-orientée, avant de chauffer a), et après b).

Nous avons mesuré la longueur d'onde des stries dans trois échantillons d'épaisseurs différentes. Nous avons fait peu de mesures car les échantillons de bonne qualité sont très difficiles à faire, même en croissance directionnelle après traitement des lames avec un silane. Les mesures ont été faites juste après avoir chauffé et une journée plus tard. Les longueurs d'onde trouvées sont les mêmes, les stries ne relaxant pratiquement pas si la température est maintenue constante. Les résultats de cette série préliminaire sont donnés sur la figure V 19. Nous constatons tout de suite que les longueurs d'onde trouvées sont beaucoup plus petites que celles observées par Durand et Coll. lorsqu'ils dilatent mécaniquement les échantillons. Une explication possible de l'énorme différence observée pourrait être que le réseau se dilate beaucoup plus lentement en changeant la température qu'en écartant les plaques de verre mécaniquement.

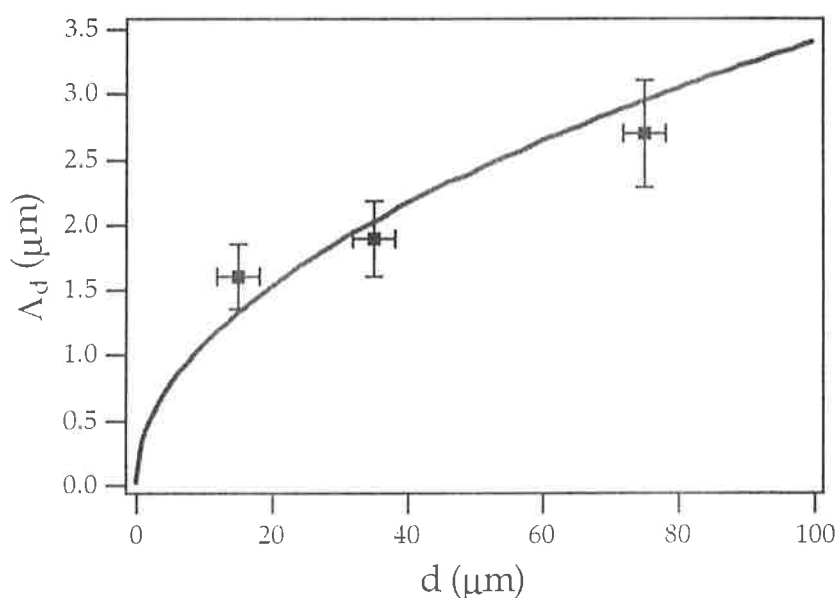


Figure V 19: Longueur d'onde des stries en fonction de l'épaisseur pour la phase colonnaire du cristal liquide thermotrope C<sub>8</sub>HET. En trait continu, nous avons tracé le meilleur ajustement par une loi en racine carrée du type (V 7).

## 4) Conclusion.

Nous allons maintenant confronter ces résultats expérimentaux aux calculs théoriques pour le mélange lyotrope et pour son homologue thermotrope (C<sub>8</sub>HET).

### a) Lyotrope.

La mesure de l'angle  $\theta_m$  donne, en utilisant la relation V 13, une valeur typique de la dilatation:

$$\gamma \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$$

du même ordre de grandeur que celle auquel on s'attend d'après les mesures de coefficient de dilatation thermique de Clunie et Coll. [8].

Nous avons ensuite tracé en trait plein sur le figure V 17, le meilleur ajustement avec la relation V 17, et nous avons trouvé:

$$\frac{\lambda}{\sqrt{A}} \approx 185 \pm 30 \text{ \AA} \quad (\text{V } 29)$$

ce qui conduit en prenant les deux valeurs extrêmes que donnent les rayons X pour A et en tenant compte des incertitudes de mesures:

$$\boxed{\lambda \approx 40 \pm 20 \text{ \AA}} \quad (\text{V } 30)$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle estimée par diffraction des rayons X ( $\lambda \approx 20 \text{ \AA}$ ) [1] et plus grande que celle obtenue en mesurant l'énergie des dislocations, où  $\lambda \approx 10 \text{ \AA}$ . Plusieurs raisons peuvent expliquer cet écart. D'abord les mesures de longueurs d'onde des stries ont été réalisées plusieurs degrés en dessous de la transition et non à la transition (Chapitre IV). Ensuite, le modèle de coeur des dislocations utilisé et l'évaluation de son énergie sont très imparfaits et peuvent conduire à des erreurs importantes. Finalement, nous ne sommes pas absolument sûrs que l'hypothèse d'un ancrage fort des colonnes sur les lames de verre soit parfaitement vérifiée.

Néanmoins, nous pouvons conclure des différentes mesures de  $\lambda$  que la longueur de pénétration est comparable ou inférieure à la distance entre les colonnes. Notons également que contrairement aux estimations précédentes (rayons X et dislocations) qui sont faites à une échelle inférieure au micron, la valeur de  $\lambda$  ainsi obtenue met en jeu des échelles plus grandes, de l'ordre de la longueur d'onde des stries, soit plusieurs micromètres. De plus il est important de noter que nos mesures donnent une valeur de K à "fréquence nulle" dans la mesure où la dilatation d'origine thermique du réseau est imposée très lentement.

Nous concluons de cette étude qu'*en statique les colonnes ne sont pas corrélées entre elles, même à grande échelle (plusieurs micromètres)*.

Nous pouvons également déduire de l'analyse théorique que l'épaisseur de la couche limite  $\chi$  reste petite et comprise entre

$$0.05 < \chi < 0.25$$

pour des échantillons d'épaisseurs comprises entre 40 et 180  $\mu\text{m}$ ..

b) Thermotrope.

Le meilleur ajustement avec la loi V 17 des trois points expérimentaux de la figure V 19, donne dans ce cas:

$$\frac{\lambda_d}{\sqrt{A_d}} \approx 92 \pm 10 \text{ \AA} \quad (\text{V } 31)$$

l'indice d signifiant qu'il s'agit du discotique. Aucune estimation de la valeur de  $A_d$  n'est connu pour le cristal liquide discotique, nous ne pouvons donc pas directement en déduire la valeur de  $\lambda_d$ . Pour des valeurs raisonnables de  $A_d$ , c'est-à-dire  $A_d \approx 0.05$  comme pour le lyotrope, nous obtenons:

$$\lambda_d \approx 20 \text{ \AA} \quad (\text{V } 32)$$

Nous en concluons que dans le cas du discotique comme pour le lyotrope, *les colonnes ne sont pas corrélées en statique même sur de grandes distances.*

Les résultats de nos expériences montrent donc que pour les phases colonnaires lyotrope et thermotrope,  $K \approx 10^{-6}$  dyn, à grande ou à petite échelle, ce qui semble en désaccord avec les expériences de Durand et Coll. [3, 14] où  $K \approx 0.1$  dyn a été mesurée.

Une explication possible, que nous avons déjà suggéré, serait d'admettre qu'il existe une densité importante de dislocations dans ces phases, notamment dans les phases discotiques (des densités importantes de dislocations vis transverses ont été très récemment observées par H. Dumoulin dans un système de ce type, par AFM [15]). Ces défauts ne joueraient aucun rôle direct en statique (c'est-à-dire dans nos expériences) dans la mesure où ils peuvent se déplacer, soit par glissement, soit par perméation. En revanche, ils pourraient fortement rigidifier le système à haute fréquence, n'ayant dans ces conditions plus le temps de relaxer (une déformation des colonnes entraîne une déformation importante de défauts). Dans les expériences de Durand et Coll. ces fréquences sont de l'ordre du kHz puisque l'instabilité met typiquement 1 ms à se développer. Cette interprétation, proposé pour la première fois par Prost [16], pourrait expliquer (au moins qualitativement) la forte valeur de  $K$  trouvée par Durand et Coll. dans leurs expériences de flambage.

En revanche, il n'existe aucune explication des résultats obtenus en diffusion de lumière par ces mêmes auteurs et qui suggèrent que la phase colonnaire du  $C_8HET$  a une élasticité (en statique!) du type solide tridimensionnel. Soulignons qu'une telle interprétation ne permet pas d'expliquer nos résultats expérimentaux.

En conclusion nous suggérons dans l'avenir de mesurer  $K$  en fonction de la fréquence. Une expérience possible serait de dilater un échantillon planaire et de mesurer la longueur d'onde des stries en fonction de la vitesse de déformation.

## Références du chapitre 5:

- [1]: M. Clerc; **Thèse**, Orsay, 1992.
- [2]: J. Rogers et P. A. Winsor: "The nature of the striated textures encountered with the middle ( $M_1$ ) and inverse middle ( $M_2$ ) liquid crystalline phases. Relationships between the  $M_1$  phase of amphiphiles and the ordered solution phase of tobacco mosaic virus"; **J. Colloid and Interface Sci.** 30, p. 500, 1969.
- [3]: M. Gharbia, M. Cagnon et G. Durand: "Column undulation instability in a discotic liquid crystal"; **J. Phys. Lett.** 46, p. L-683, 1985.
- [4]: M. Kléman et P. Oswald: "Columnar discotic mesophases: elasticity, dislocations, instabilities"; **J. Physique** 43, p. 655, 1982.
- [5]: R. Ribotta et G. Durand: "Mechanical instabilities of smectic-A liquid crystals under dilative or compressive stresses"; **J. Physique** 38, p. 179, 1977.
- [6]: A. G. Petrov et G. Durand: "Thermal instability in lamellar phases of lecithin: a planar undulation model"; **J. Phys. Lett.** 44, p. L- 793, 1983.
- [7]: M. Gharbia, T. Othman, A. Gharbi, C. Destrade et G. Durand: "Rayleigh scattering from column undulations in a discotic liquid crystal"; **Phys. Rev. Lett.** 68, p. 2031, 1992.
- [8]: J. S. Clunie, J. F. Goodman et P. C. Symons: "Phase equilibria of dodecylhexaoxyéthylène glycol monoéther in water"; **Trans. Faraday Soc.** 65, p.287, 1969.
- [9]: M. Clerc: communication privée.
- [10]: P. Oswald, J. C. Géminard, L. Lejcek et L. Sallen: "Nonlinear analysis of stripe textures in hexagonal lyotropic mesophases"; **J. Phys. II** 6, p. 281, 1996.
- [11]: S. J. Singer: "Layer buckling in smectic-A liquid crystals and two-dimensional stripe phases"; **Phys. Rev. E** 48, p. 2796, 1993.
- [12]: D. Sornette: "Undulation instability in stripe domain structures of 'bubble' material"; **J. Physique** 48, p. 151, 1987.
- [13]: P. Ribière, S. Pirkl et P. Oswald: "Optical properties of frustrated cholesteric liquid crystals"; **Liq. Cryst.** 16, p. 203, 1994.
- [14]: M. Cagnon, M. Gharbia et G. Durand: "Column buckling instability in a discotic liquid crystal"; **Phys. Rev. Lett.** 53, p. 938, 1984.
- [15]: H. Dumoulin: "Etude d'interfaces de cristaux liquides par microscopie de proximité"; **Thèse**, Orsay, 1996.

[16]: J. Prost: "*Point defects and lock- in faults in columnar phases*"; **Liq. Cryst.** 8, p. 123, 1990.





# CHAPITRE 6

## Instabilité de Mullins-Sekerka

Nous avons étudié en croissance et fusion directionnelle l'instabilité de Mullins-Sekerka de l'interface entre la phase micellaire et la phase hexagonale. L'instabilité existe à la concentration azéotrope à cause d'impuretés provenant de la dégradation du surfactant par oxydation radicalaire. Nous avons mesuré les coefficients de diffusion de ces impuretés dans les phases micellaire et hexagonale.

Puis nous avons considéré l'instabilité au voisinage du point azéotrope lorsque le surfactant est pur. Les coefficients de diffusion mesurés sont maintenant ceux du champ de concentration en surfactant et sont intermédiaires entre ceux, individuels, de l'eau et du surfactant.



Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'on pouvait fabriquer un monocristal de la phase hexagonale en plaçant un échantillon dans la cellule de croissance directionnelle. Le front séparant les deux phases, liquide et cristal, ne reste pas plan quelle que soit la vitesse de tirage. Il existe une vitesse seuil au delà de laquelle le front devient instable. Cette instabilité bien connue des métallurgistes a été analysée en détail par Mullins et Sekerka [1]. Elle existe dans les systèmes où la température du solidus est différente de la température du liquidus: mélange binaire dilué, voisinage d'un point eutectique ou d'un point azéotrope... Cette instabilité est très rarement observée en fusion. Bien que théoriquement possible, elle est dans la plupart des cas masquée par la nucléation de la phase liquide dans le solide en avant du front.

L'étude de l'instabilité permet également de connaître certaines propriétés du matériau étudié. Il est ainsi possible en théorie de déterminer les coefficients de diffusion (par exemple du soluté dans le cas d'un mélange à quatre phases à condition de pouvoir mesurer les vitesses critiques de déstabilisation en croissance et en fusion. Les résultats obtenus par cette méthode dans la phase colonnaire thermotrope du C<sub>8</sub>HET [2] sont en bon accord avec des mesures plus directes des coefficients de diffusion de colorants dans ce même matériau [3] (tant qu'il n'y a pas de convection). Ils montrent notamment que la diffusion est plus rapide le long des colonnes que perpendiculairement à celles-ci dans cette phase colonnaire hexagonale.

Le plan de ce chapitre est le suivant: nous allons d'abord établir précisément le diagramme de phase du mélange C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O au voisinage du point azéotrope, puis à la concentration azéotrope en présence d'impuretés. Nous déterminerons ensuite les coefficients de diffusion de ces impuretés dans les deux phases en étudiant l'instabilité de Mullins-Sekerka dans un mélange à la concentration azéotrope. Finalement, nous vérifierons les prédictions théoriques de Misbah [4] sur l'instabilité de Mullins-Sekerka d'un quasi-azéotrope (il s'agit ici d'un mélange de surfactant pur et d'eau). Nous verrons également que l'absence d'instabilité cellulaire dans un mélange pur à la concentration azéotrope permet de mesurer le coefficient cinétique d'attachement moléculaire à l'interface.

## 1) Diagrammes de phase.

Nous réalisons nos échantillons comme décrit au chapitre II, puis nous les observons au microscope polarisant dans le four de croissance libre immédiatement après les avoir fabriqués. Pour déterminer les températures du solidus et du liquidus, nous plaçons l'échantillon à une température telle que les deux phases coexistent puis nous diminuons (respectivement, nous augmentons) petit à petit la température pour n'avoir que la phase hexagonale (respectivement le liquide). A chaque saut de température, nous laissons le système s'équilibrer pendant environ vingt minutes. Nous avons répété ce processus pour plusieurs concentrations de part et d'autre de la concentration azéotrope (Fig. VI 1). Les erreurs sur les températures du

liquidus et du solidus sont estimées à  $\pm 0.02$  °C et proviennent de la sensibilité du thermomètre, de la juste appréciation de la monophasé, d'une attente insuffisamment longue de l'équilibre, d'une augmentation trop brutale de la température du bain thermostaté, etc...

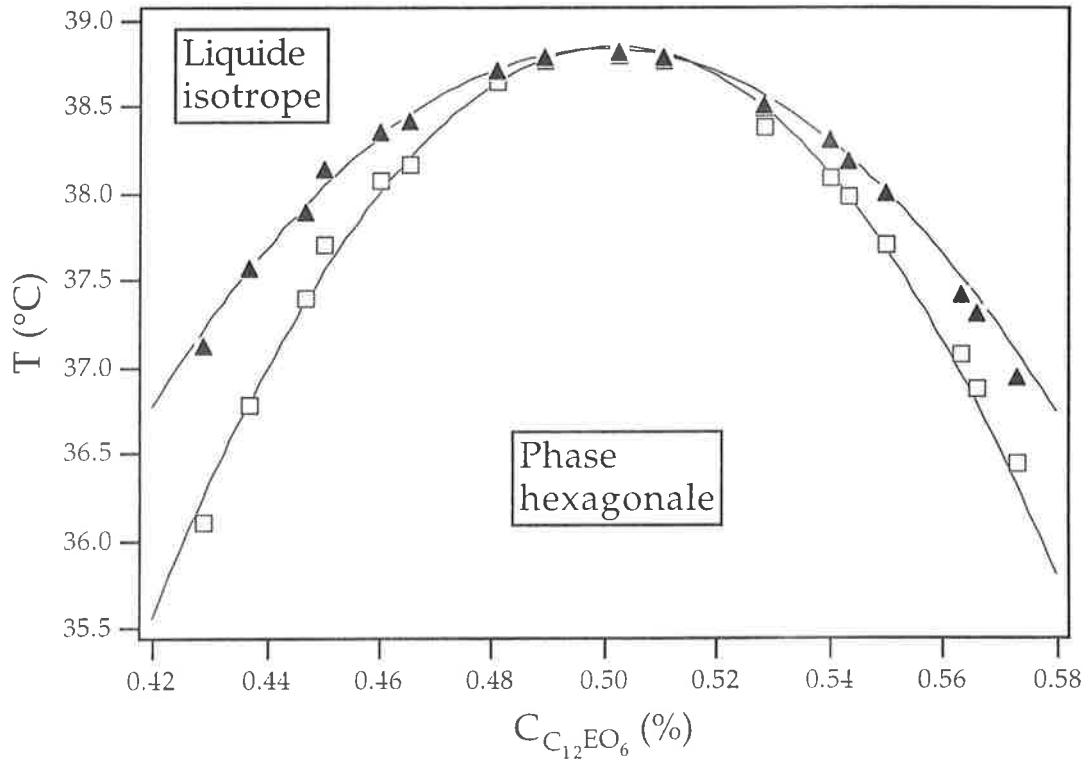


Figure VI 1: Diagramme de phase du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  au voisinage du point azéotrope. Les courbes continues décrivent une loi parabolique.

Nous voyons sur la figure VI 1 que les courbes du liquidus et du solidus sont assez bien décrites par une loi parabolique du type:

$$T_{L,S} - T_{0L,S} = \alpha_{L,S} (C_{L,S} - C_0)^2$$

où les indices L,s correspondent au liquidus et au solidus respectivement.

Nous trouvons:  $T_{0L} \approx T_{0S} \approx 38.85$  °C

$$C_0 \approx 50\%$$

$$\alpha_L = -325.7$$
 °C

$$\alpha_S = -496.7$$
 °C

Chose remarquable, nous voyons sur le diagramme de phase expérimental que le solidus et le liquidus se rejoignent au point azéotrope,

où le mélange se comporte comme un corps pur. Cela témoigne de la grande pureté et de la monodispersité excellente du polymère utilisé.

Pour tester la stabilité chimique du  $C_{12}EO_6$ , nous avons laissé vieillir nos échantillons (c'est-à-dire tous nos tubes aux diverses concentrations) à la température ambiante, après les avoir bouchés hermétiquement, mais sans les protéger de la lumière. Environ 2 mois plus tard, nous avons refait les mesures du solidus et du liquidus pour quelques tubes (Fig. VI 2).

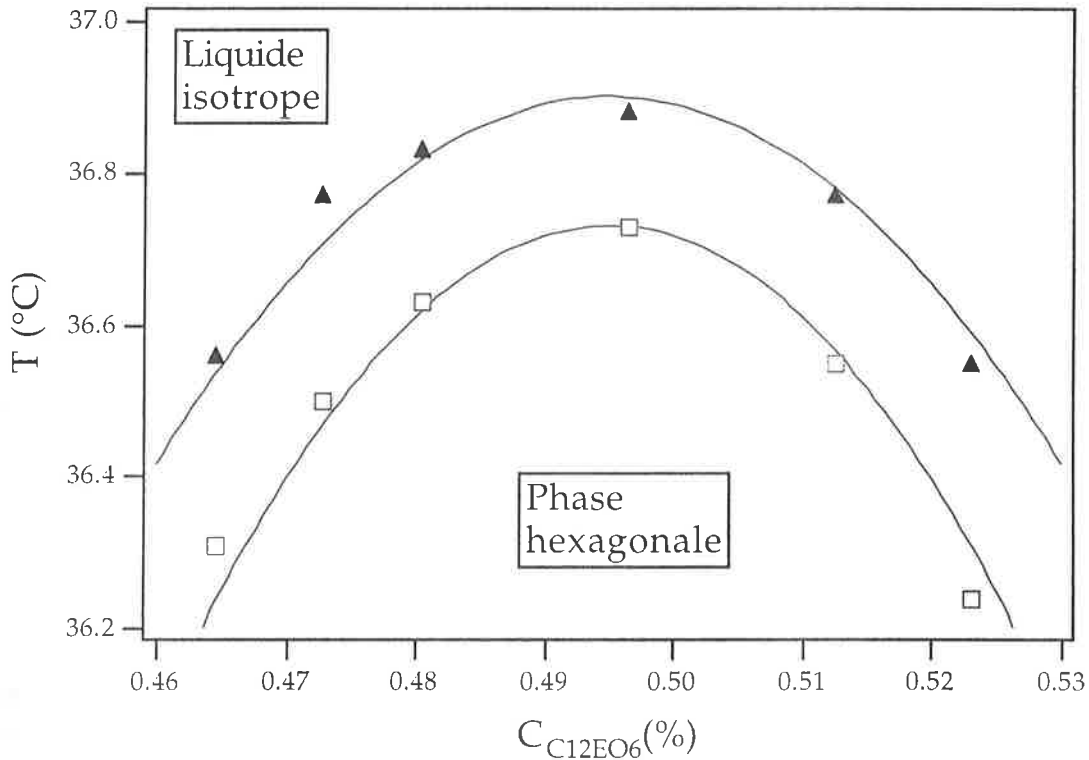


Figure VI 2: Diagramme de phase du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  au voisinage du point azéotrope environ 2 mois après la préparation des mélanges.

Nous avons constaté que si l'évaporation est inexistante, en revanche, des impuretés sont apparues dans les différents mélanges. En particulier un écart en température non nul,  $\Delta T = 0.17$  °C, existe maintenant à la concentration azéotrope  $C_0 = 50\%$ .

Donnons quelques indications sur les mécanismes probables de dégradation du surfactant. Le produit que nous utilisons,  $C_{12}EO_6$ , est composé d'un groupement alkyl avec 12 atomes de carbone, de 6 groupes éthyloxy notés EO ( $O-CH_2$ ) et d'un groupement hydroxyle OH. Sa formule chimique peut donc se mettre sous la forme:  $R-O-CH_2-R'$ , où R symbolise le groupement alkyl, plus éventuellement des groupements éthyloxy; R' représente un ou plusieurs groupements éthyloxy et le groupement hydroxyle.

Voici quelques possibilités de réactions de dégradation du surfactant par oxydation des têtes polaires [5].



Il semble que l'oxydation radicalaire par l'oxygène soit davantage initiée par la lumière que par la chaleur (à température ambiante). Nous pouvons donc "protéger" nos mélanges pour une période de quelques mois en enroulant une feuille de papier aluminium autour des tubes. Toutefois, dans le doute, nous avons préféré placer nos tubes dans le réfrigérateur (+4°C).

Pour mieux caractériser la dégradation du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$ , nous avons pris un mélange à la concentration azéotrope  $C_0$ , que nous pouvons au départ assimiler à un corps pur. Puis nous l'avons laissé vieillir sans le protéger de la lumière. Nous avons ensuite mesuré les températures du solidus et du liquidus à intervalles de temps réguliers, en prenant soin d'éviter le séchage (Fig. VI 3).

La valeur de la concentration en impuretés n'étant pas connue, nous avons affecté la valeur 1 à la première mesure réalisée au bout de deux mois (cela donnerait, en utilisant la loi de Van't Hoff, une concentration en impuretés d'environ  $10^{-6}$  mole/cm<sup>3</sup>). Nous avons déterminé ensuite la concentration correspondant à chaque couple de températures  $T_L$  et  $T_S$  mesuré, en supposant que le liquidus est une droite. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où nous trouvons que le solidus est aussi une droite (mélange dilué).

Le coefficient de partage  $K$ , rapport des pentes du liquidus et du solidus, vaut ici:

$$K=0.93$$

Dans le paragraphe suivant, nous étudions l'instabilité de Mullins-Sekerka dans un mélange impur à la concentration azéotrope ( $C_0 \approx 50\%$ ). Ce cas se traite comme celui, classique, d'un mélange binaire dilué, puisque le mélange surfactant+eau se comporte comme un corps pur à la concentration azéotrope.

Cette étude nous permettra de tirer des renseignements sur les coefficients de diffusion des impuretés dans les deux phases et de discuter la validité du schéma de dégradation proposé.

## **2) Croissance directionnelle dans le cas impur dilué à la concentration azéotrope.**

### a) Géométrie de l'expérience et flux de diffusion.

Les expériences ont été faites avec la cellule de croissance directionnelle (Cf. Chap II).

Les échantillons ont une épaisseur de 75  $\mu\text{m}$  dans la quasi totalité de nos expériences. Nous avons réalisé des échantillons de 50  $\mu\text{m}$  et de 100  $\mu\text{m}$ , et cela n'a pas changé les résultats sur les vitesses mesurées. Nous n'avons pas pu étudier des échantillons de très faible épaisseur ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) à cause des problèmes de remplissage.

Nous plaçons un échantillon réalisé selon le procédé décrit en II) 1) dans cette cellule. Nous avons préalablement déterminé la valeur de la concentration en impuretés  $C_\infty$  (en fait, nous mesurons  $\Delta T = T_L - T_S$ ).

Les coefficients de diffusion de l'impureté sont:

- $D_L$  dans la phase liquide.
- $D_{//}$  et  $D_\perp$  dans la phase hexagonale.

// et  $\perp$  se référant à la diffusion parallèlement et perpendiculairement à la direction des colonnes.

Dans nos expériences les colonnes font un angle  $\theta$  avec le front (ou encore, les stries font un angle  $\theta$  avec le gradient) (Fig. VI 4).

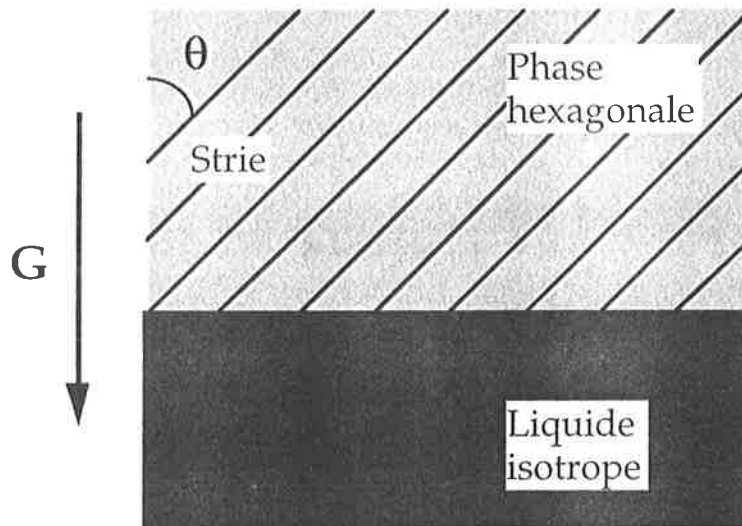


Figure VI 4: définition de l'angle  $\theta$  d'inclinaison des stries par rapport au gradient.

Dans le repère XZ lié à la phase hexagonale (colonnes et stries) (Fig. VI 5), le courant de diffusion dans la phase solide a pour expression:

$$\mathbf{J}^s_D = -D_{//} \frac{\partial C_s}{\partial X} \mathbf{I} - D_\perp \frac{\partial C_s}{\partial Z} \mathbf{K},$$

$C_s$  étant la concentration en impuretés dans la phase solide.

Sachant que

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= \cos\theta \mathbf{i} + \sin\theta \mathbf{k} & x &= X \cos\theta - Z \sin\theta \\ \mathbf{K} &= -\sin\theta \mathbf{i} + \cos\theta \mathbf{k} & z &= X \sin\theta + Z \cos\theta \end{aligned}$$



on peut encore écrire:

$$\mathbf{J}^s_{\mathbf{D}} = -D_{//} \left( \frac{\partial C_s}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial X} + \frac{\partial C_s}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial X} \right) (\cos\theta \mathbf{i} + \sin\theta \mathbf{k}) - D_{\perp} \left( \frac{\partial C_s}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial Z} + \frac{\partial C_s}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial Z} \right) (-\sin\theta \mathbf{i} + \cos\theta \mathbf{k})$$

ce qui donne,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^s_{\mathbf{D}} = & -([D_{//} \cos^2\theta + D_{\perp} \sin^2\theta] \frac{\partial C_s}{\partial x} + (D_{//} - D_{\perp}) \cos\theta \sin\theta \frac{\partial C_s}{\partial z}) \mathbf{i} \\ & -((D_{//} - D_{\perp}) \cos\theta \sin\theta \frac{\partial C_s}{\partial x} + [D_{//} \sin^2\theta + D_{\perp} \cos^2\theta] \frac{\partial C_s}{\partial z}) \mathbf{k}, \end{aligned}$$

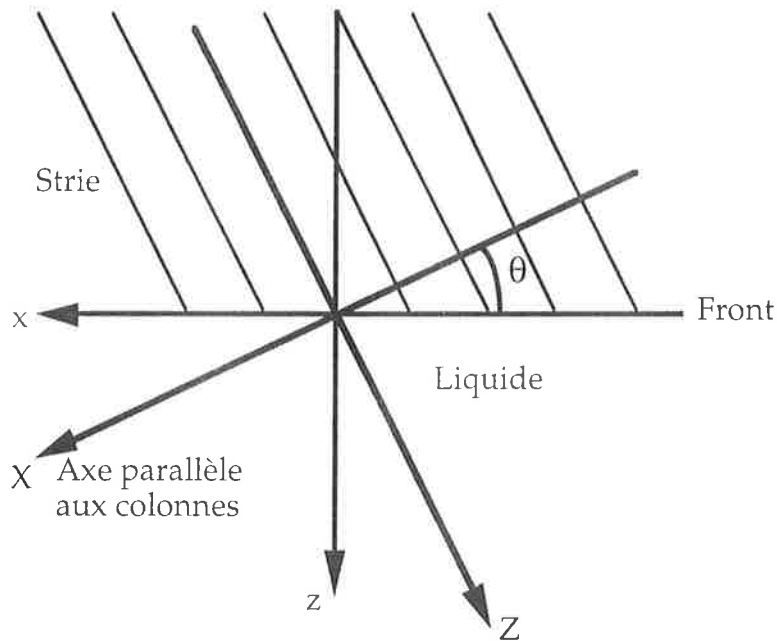


Figure VI 5: représentation du repère propre à la phase cristalline (XZ) et du repère de l'échantillon(xz). L'axe X est parallèle aux colonnes et l'axe Z est l'axe des stries. L'axe des x est celui du front séparant les 2 phases à V=0, et l'axe des z est celui du gradient de température G.

soit,  $\mathbf{J}^s_{\mathbf{D}} = -[\mathbf{D}] \nabla(C_s)$  avec  $\nabla = \text{grad}$  et  $[\mathbf{D}]$  le tenseur de diffusion de composantes

$$\begin{aligned} D_{11} &= D_{//} \cos^2\theta + D_{\perp} \sin^2\theta \\ D_{22} &= D_{//} \sin^2\theta + D_{\perp} \cos^2\theta \\ D_{12} &= D_{21} = (D_{//} - D_{\perp}) \cos\theta \sin\theta \end{aligned}$$

On posera par la suite:  $D_s = \sqrt{\det[\mathbf{D}]} = \sqrt{D_{//} D_{\perp}}$ .

Remarque: On pouvait également arriver au même résultat, en considérant que dans la base propre  $(\mathbf{I}, \mathbf{K})$ , la matrice des coefficients de diffusion de la phase solide a deux termes diagonaux  $D_{//}$  et  $D_{\perp}$ . Pour avoir son expression dans la base  $(\mathbf{i}, \mathbf{k})$ , il suffit ensuite de lui appliquer une rotation d'angle  $\theta$ .

Le courant de diffusion  $\mathbf{J}_D^L$  dans la phase liquide s'exprime de façon plus simple:

$$\mathbf{J}_D^L = -D_L \nabla C_L \text{ quelle que soit la base orthonormée.}$$

b) Equations.

Le repère choisi est un système d'axes orthogonaux (Fig. VI 6). On considère que le front est unidimensionnel (nous négligeons les effets d'épaisseur).

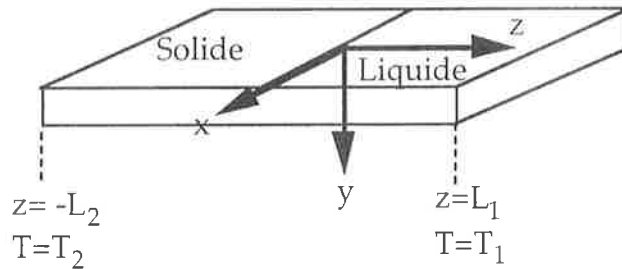


Figure VI 6: Système d'axes choisi.

Nous désignons par  $z_I = \varepsilon \zeta(x,t)$  la position de l'interface à l'instant  $t$  ( $\varepsilon$  est un petit paramètre tendant vers 0), par  $T_L$  et  $C_L$  la température et la concentration en impuretés dans la phase liquide, et par  $T_s$  et  $C_s$  la température et la concentration en impuretés dans la phase hexagonale.

Comme nous écrivons les équations dans le référentiel du laboratoire, la dérivation par rapport au temps  $t$  ( $\frac{\partial}{\partial t}$ ) dans le référentiel de l'échantillon devient  $\frac{\partial}{\partial t} - V \frac{\partial}{\partial z}$ .

La transition cristal liquide-liquide est du premier ordre. Elle s'accompagne d'un rejet d'impuretés et de chaleur.

Les équations de diffusion de l'impureté sont:

$$\nabla ([D] \nabla C_s) + V \frac{\partial C_s}{\partial z} = \frac{\partial C_s}{\partial t} \text{ pour } z < \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 1)$$

$$D_L \nabla^2 C_L + V \frac{\partial C_L}{\partial z} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad \text{pour } z > \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 2)$$

Considérant la diffusion de la chaleur comme instantanée puisque  $D_{\text{therm};L,S} \gg D_{L,S}$  où  $D_{\text{therm};L,S}$  sont les coefficients de diffusion de la chaleur dans la phase liquide et solide nous aurons pour les équations de diffusion de la chaleur (hypothèse quasi-stationnaire):

$$\Delta T_S = 0 \quad \text{pour } z < \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 3)$$

$$\Delta T_L = 0 \quad \text{pour } z > \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 4)$$

Les équations de continuité à l'interface liquide-cristal liquide ( $z_I = \varepsilon \zeta(x,t)$ ) sont:

- Pour la température:

$$T_L = T_S \quad (\text{VI } 5)$$

- Pour la chaleur:

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla T_S - \nabla T_L) = 0 \quad (\text{VI } 6)$$

où  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire normal à l'interface et dirigé du solide vers le liquide, par convention. Avec ce choix,  $\mathbf{n} = \left( \frac{-z_I'}{\sqrt{1+z_I'^2}}; \frac{1}{\sqrt{1+z_I'^2}} \right)$ , la dérivation se faisant par rapport à  $x$ .

- Pour les impuretés (conservation locale à l'interface):

$$(C_L - C_S) \mathbf{V} \cdot \mathbf{n} = ([D] \nabla C_S - D_L \nabla C_L) \cdot \mathbf{n} \quad (\text{VI } 7)$$

Nous supposons de plus que la cinétique est instantanée. Il en résulte qu'à chaque instant et en chaque point de l'interface, il y a équilibre thermodynamique local. Ceci entraîne l'égalité des potentiels chimiques:

$$\mu_L^i = \mu_S^i \quad \text{avec } i=1, 2,$$

les deux espèces (1) et (2) étant le solvant et le soluté (ici les impuretés).

On peut montrer que ces égalités (une pour chaque constituant), donnent dans la limite des faibles concentrations en soluté les 2 équations suivantes:

$$C_S = K C_L \quad (\text{VI } 8)$$

et

$$T_L = T_0 + m_L C_L - d_0 T_0 \kappa \quad (\text{VI } 9)$$

où  $m_L$  est la pente du liquidus,  $d_0 = \frac{\gamma_0}{L}$  la longueur capillaire,  $T_0$  la température de transition du corps pur (le mélange azéotrope), et

$\kappa = -\frac{z_1'''}{(1+z_1'^2)^{3/2}}$  la courbure de l'interface (comptée positivement dans un solide convexe).

L'équation VI 8, que nous avons déjà vue au chapitre III), est connue sous le nom de relation de Gibbs- Thomson.

Les conditions aux limites sont:

$$T(z=L_1) = T_1 \quad (\text{VI } 10)$$

$$T(z=-L_2) = T_2 \quad (\text{VI } 11)$$

$$C_L(z \rightarrow \infty) = C_\infty \quad (\text{VI } 12)$$

$C_\infty$  est la concentration du liquide loin de l'interface (plusieurs fois la longueur de diffusion) (Fig. VI 7).

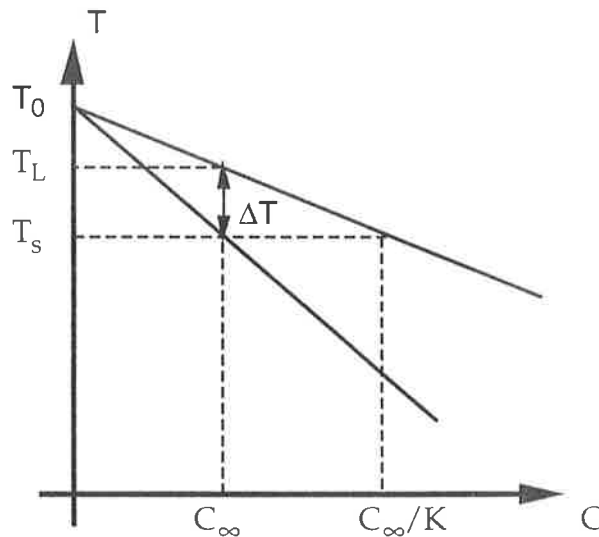


Figure VI 7: Diagramme de phase d'un mélange binaire dilué.

c) Front plan stationnaire.

Nous commençons par résoudre le système d'équations dans le cas simple où le front est plan et stationnaire dans le repère du laboratoire:  $z_I = z_0 = 0$ .

Etant donnée la symétrie du problème, on a  $\frac{\partial}{\partial x} = 0$ .

Les équations VI 1 à VI 4 s'écrivent alors (respectivement):

$$D_{22} \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} + V \frac{\partial C_s}{\partial z} = 0 \quad \text{pour } z < 0 \quad (\text{VI 13})$$

$$D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + V \frac{\partial C_L}{\partial z} = 0 \quad \text{pour } z > 0 \quad (\text{VI 14})$$

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = 0 \quad \text{pour } z < 0 \quad (\text{VI 15})$$

$$\frac{\partial^2 T_L}{\partial z^2} = 0 \quad \text{pour } z > 0 \quad (\text{VI 16})$$

La résolution des équations VI 13 et VI 14 avec les conditions de continuité et aux limites VI 8, VI 12 donne:

$$C_s = C_\infty \quad \text{pour } z < 0$$

$$C_L = C_\infty + C_\infty \frac{(1-K)}{K} \exp\left(-\frac{V z}{D_L}\right) \quad \text{pour } z > 0$$

tandis que les équations VI 15 et VI 16 ont pour solutions, en considérant VI 5, VI 6, VI 9, VI 10, VI 11:

$$T_s = T_i + G z \quad \text{pour } z < 0$$

$$T_L = T_i + G z \quad \text{pour } z > 0$$

avec  $T_i = T_0 + m_L \frac{C_\infty}{K}$ , la température à l'interface, et  $G = \frac{T_1 - T_2}{L_1 + L_2}$ , le gradient de température.

Les profils de température et de concentration sont donnés sur les figures VI 8 et VI 9.

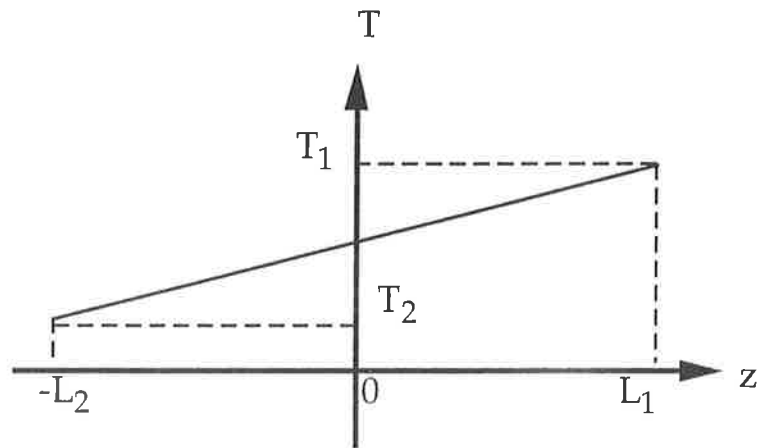


Figure VI 8: Profil de température pour un front plan stationnaire.

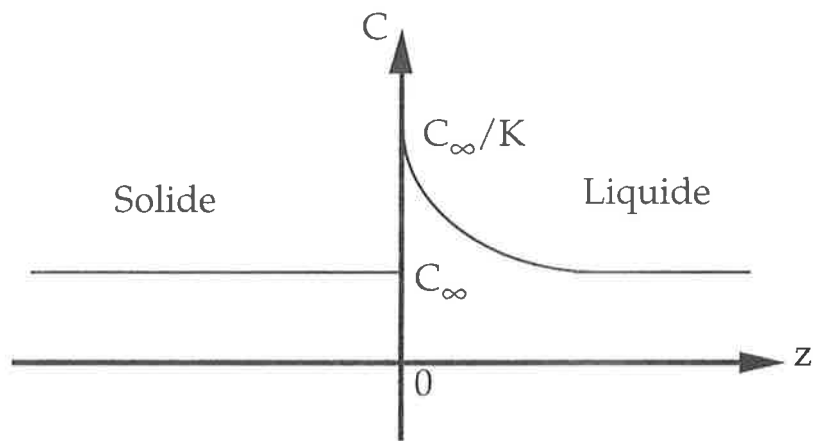


Figure VI 9: Profil de concentration en impuretés pour un front plan stationnaire.

d) Interprétation physique de l'instabilité.

Pour un front plan stationnaire, les lignes isoconcentration dans le liquide sont des droites  $z=c^{ste}$  (Fig. VI 10).

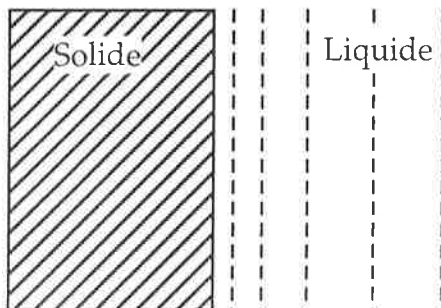


Figure VI 10: Lignes isoconcentration dans le liquide (en pointillés). Il y a le même écart en concentration entre deux lignes.

Supposons, pour commencer que seule la diffusion intervient (cinétique d'attachement et tension de surface négligeables). Imaginons qu'une bosse se développe sur l'interface liquide-solide (Fig. VI 11). Les lignes isoconcentration se resserrent au voisinage de cette bosse, augmentant le gradient de concentration d'impuretés dans le liquide. L'équation VI 7 traduisant la conservation locale d'impuretés près de l'interface, montre que la vitesse du front au sommet de cette bosse augmente. Le même raisonnement montre que la vitesse diminue près d'un creux.

Nous en concluons que le *champ de diffusion est déstabilisant*.

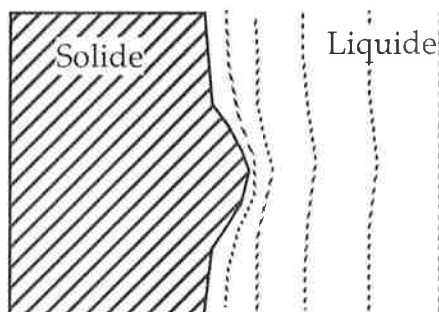


Figure VI 11: Lorsqu'une bosse se développe sur l'interface, les lignes isoconcentration en pointillés près de cette bosse vont se rapprocher, augmentant le gradient de concentration en impuretés dans la phase liquide.

Deux effets stabilisants s'y opposent:

- la capillarité, qui a tendance à diminuer l'aire de l'interface séparant le liquide du solide (Fig. VI 12), et donc à atténuer les bosses et les creux.

- le gradient de température, qui empêche par exemple que les bosses se développent, faisant fondre le solide s'aventurant dans des régions trop chaudes.

La stabilité du front est le résultat d'une compétition entre ces trois effets.

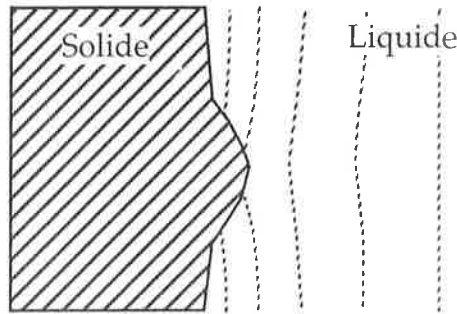


Figure VI 12: L'effet de la capillarité est d'abaisser la concentration au voisinage de la bosse (Eq. VI 19). Les lignes isoconcentration perçant l'interface, le gradient de concentration en impuretés diminue en avant de la bosse, donc la vitesse de croissance diminue (effet stabilisant).

Nous pouvons dès à présent donner un critère approché d'instabilité du front plan. Nous avons calculé dans le paragraphe précédent les valeurs des concentrations dans le solide et dans le liquide pour un front plan stationnaire:

$$C_S = C_\infty \quad \text{pour } z < 0$$

$$C_L = C_\infty + C_\infty \frac{(1-K)}{K} \exp\left(-\frac{V z}{D_L}\right) \quad \text{pour } z > 0$$

que nous pouvons réécrire sous la forme:

$$C_L = C_\infty + C_\infty \frac{(1-K)}{K} \exp\left(-\frac{V (T - T_i)}{G D_L}\right) \quad \text{pour } z > 0$$

En reportant les profils de concentration sur le diagramme de phase (Fig. VI 13), nous voyons se dessiner deux possibilités:

- soit le profil exponentiel n'entre pas dans la zone de coexistence des 2 phases. Le liquide devant le front est dans un état stable, donc le front est stable.

- soit le profil pénètre dans cette zone, auquel cas le liquide devant le front est dans un état métastable. Il peut y avoir nucléation de germes de solide devant le front ou même instabilité du front.



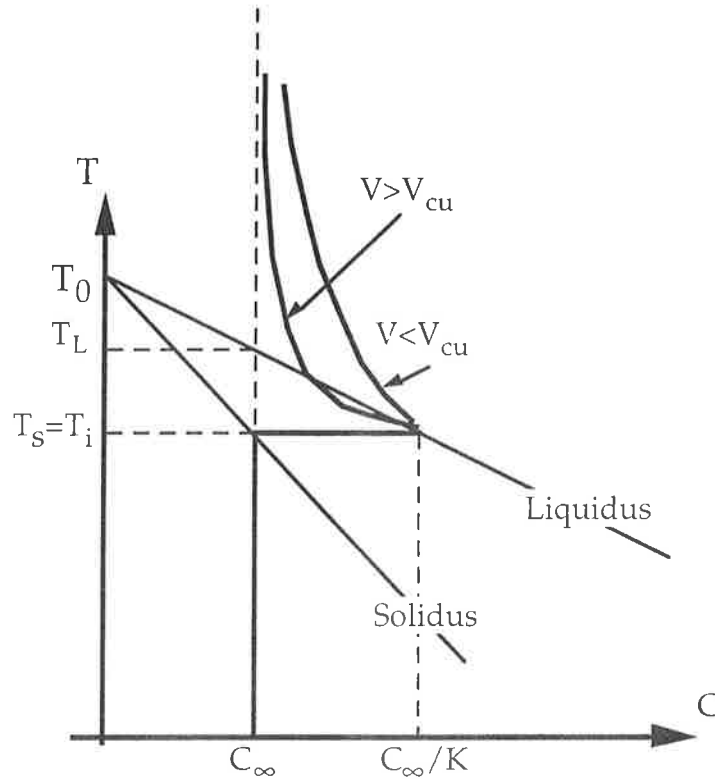


Figure VI 13: Détermination graphique du critère du sous-refroidissement constitutionnel. Si le profil exponentiel reste au dessus du liquidus, le front reste stable. Si le profil pénètre dans la zone biphasique, le front devient instable; le liquide en avant du front est sursaturé.

On peut donc choisir comme critère d'instabilité du front, le moment où le profil exponentiel est tangent au liquidus. C'est le critère du "*constitutional undercooling*" (sous-refroidissement constitutionnel) bien connu des métallurgistes.

Ce critère se traduit mathématiquement par l'égalité des pentes du liquidus et du profil de concentration:

$$\frac{D_L G K}{(K-1) C_\infty V_{cu}} = m_L$$

ce qui donne la *vitesse critique de "constitutional undercooling"*:

$$V_{cu} = \frac{D_L G}{\Delta T}$$

Ce critère ne tient pas compte de la capillarité, que l'on peut généralement oublier aux faibles vitesses, et de la diffusion dans le solide, négligeable dans les métaux mais pas dans les cristaux liquides. Nous allons tenir compte de ces deux effets dans la suite.

e) Etude de la stabilité linéaire du front plan.

Nous supposons maintenant que le front n'est plus plan, mais subit une petite perturbation sinusoïdale:

$$z_1 = \varepsilon \zeta_1(x,t) = \varepsilon e^{i k x} e^{\sigma t}$$

où  $\varepsilon$  est un infiniment petit,  $k$  le vecteur d'onde de la déformation et  $\sigma$  son taux de croissance.

Cette déformation induit une variation des champs de concentration et de température que l'on peut chercher sous la forme:

$$C_s = C_\infty + A_s z_1 \exp(-a_s z) \quad \text{avec } a_s < 0$$

$$C_L = C_\infty + C_\infty \frac{(1-K)}{K} \exp\left(-\frac{V z}{D_L}\right) + A_L z_1 \exp(-a_L z) \quad \text{avec } a_L > 0$$

$$T_s = T_i + G z + B_s z_1 \exp(-b_s z) \quad \text{avec } b_s < 0$$

$$T_L = T_i + G z + B_L z_1 \exp(-b_L z) \quad \text{avec } b_L > 0$$

L'équation VI 3 donne:  $\frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = 0$ , soit  $b_s = -k$ . De même, VI 4 implique  $b_L = k$ .

Les équations de continuité VI 5 et VI 6, à l'interface  $z_I = z_0 + z_1 = \varepsilon \zeta_1(x,t)$ , donnent respectivement, en ne considérant que les termes du premier ordre:

$$B_s = B_L \quad \text{et} \quad B_s = -B_L$$

d'où,  $B_s = B_L = 0$ : le profil de température n'est donc pas affecté par cette perturbation, ce qui était prévisible puisque la température est complètement découplée de la concentration et qu'elle est imposée par l'extérieur (fours de températures  $T_1$  et  $T_2$ ).

Les équations VI 1 et VI 2 permettent de trouver les expressions de  $a_L$  et  $a_s$ :

$$a_L = \frac{V + \sqrt{V^2 + 4 D_L^2 k^2 + 4 D_L \sigma}}{2 D_L}$$

$$a_s = \frac{V + 2 D_{12} i k - \sqrt{4 D_s^2 k^2 + V^2 + 4 D_{12} i k V + 4 D_{22} \sigma}}{2 D_{22}}$$

Les relations VI 8 et VI 9 donnent  $A_L$  et  $A_s$ , puis en utilisant l'équation de conservation des impuretés à l'interface VI 7, la relation de dispersion suivante:

$$2 \sigma \Delta T = (G + d_0 T_0 k^2 - \Delta T \frac{V}{D_L}) (V - \sqrt{V^2 + 4 D_L^2 k^2 + 4 D_L \sigma}) - K (G + d_0 T_0 k^2) (V + \sqrt{4 D_s^2 k^2 + V^2 + 4 D_{12} i k V + 4 D_{22} \sigma}) \tag{VI 17}$$

avec  $\sigma = \sigma_R + i \sigma_I$ , où  $\sigma_R$  et  $\sigma_I$  sont réels. Si, à vitesse  $V$  fixée,  $\sigma_R$  est négatif pour toutes valeurs de  $k$ , alors le front plan reste stable. Si, en revanche, il existe au moins une valeur de  $k$  telle que  $\sigma_R$  est positif, alors la perturbation va croître exponentiellement et le front plan va devenir instable.

Le terme  $\sigma_I$  indique que les cellules vont dériver sur le front. En effet, la perturbation  $z_1 = \varepsilon \zeta_1(x, t) = \varepsilon e^{i k x} e^{\sigma t}$  contient un terme du type:

$$e^{i(k x + \sigma_I t)}$$

montrant qu'une onde se propage sur le front. Soit  $V_{dc}$ , la vitesse de dérive au seuil en croissance. Nous avons:  $\sigma_I = -k_c V_{dc}$  où  $k_c$  est le vecteur d'onde au seuil.

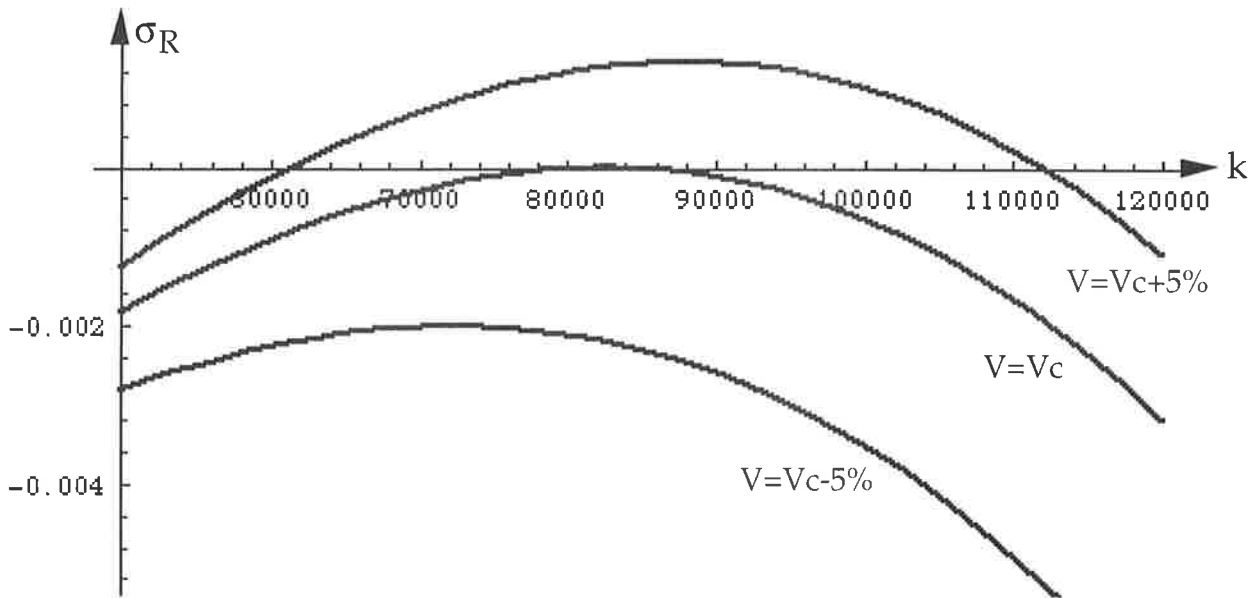


Figure VI 14: Exemples de courbes  $\sigma_R$  en fonction de  $k$  pour trois valeurs de la vitesse. Le seuil (limite de l'instabilité) a lieu pour  $V = V_c$ . Dans ce cas, une seule valeur de  $k$  annule  $\sigma_R$ :  $k_c$  ( $\approx 85\ 000$  graphiquement).

Pour toutes vitesses,  $\sigma_R$  tend vers une limite finie négative égale à  $-K G V/\Delta T$  pour  $k \rightarrow 0$ , et vers  $-\infty$  pour  $k \rightarrow +\infty$ . Si le système peut devenir instable alors il existe une valeur de la vitesse  $V=V_c$  pour laquelle une seule valeur de  $k$  annule  $\sigma_R$ . Le seuil de l'instabilité est donc atteint quand la courbe  $\sigma_R(k)$  est tangente à l'axe des  $k$  (Fig. VI 14).

Cela se traduit par les équations:

$$\sigma_R=0 \text{ et } \frac{\partial \sigma_R}{\partial k}=0$$

Ces relations et l'équation de dispersion VI 17, dans laquelle on sépare partie réelle et partie imaginaire, permettent de déterminer la vitesse critique  $V_c$ , la longueur d'onde critique  $\lambda_c$ , et la vitesse de dérive au seuil  $V_{dc}$ .

Nous pouvons remarquer sur la figure VI 14, qu'en dépassant de 5% la valeur du seuil, ce qui est courant dans les expériences de croissance directionnelle, la bande de vecteurs d'onde  $k$  instables est très large (ici,  $k \in \{60\ 000; 110\ 000\}$ ). Pour déterminer les valeurs des coefficients de diffusion, nous ne tiendrons donc compte que des mesures de vitesses critiques, puisque  $k$  peut à priori fortement changer au dessus du seuil d'instabilité.

#### f) Courbes de bifurcation.

Le but de ce paragraphe est de tracer la courbe de bifurcation  $V_c=f(G)$  aussi appelée *courbe de stabilité marginale* qui sépare la zone où le front est stable de celle où il est instable.

Afin d'en donner une expression analytique, nous allons faire quelques hypothèses hautement simplificatrices. En particulier nous allons tout d'abord supposer (ce qu'il faudra vérifier a posteriori), que:

$$k \gg \frac{V}{2 D_L} \text{ ainsi que } k \gg \frac{V}{2 D_S} .$$

Cela suppose que la longueur d'onde de l'ondulation est petite devant les longueurs de diffusion dans le liquide et dans le solide.

Cette approximation, assez bien vérifiée dans les expériences classiques de croissance directionnelle où la vitesse est relativement faible, nous permet d'exprimer de façon plus simple les 2 racines  $a_L$  et  $a_S$ . Dans ce cas, nous pouvons écrire:

$$\sqrt{V^2 + 4 D_L^2 k^2} + 4 D_L \sigma \approx 2 D_L k$$

ainsi que,

$$\sqrt{4 D_s^2 k^2 + V^2 + 4 D_{12} i k V + 4 D_{22} \sigma} \approx 2 D_s k + \frac{D_{12} i V}{D_s}$$

En remplaçant dans l'équation VI 17 et en séparant partie réelle et partie imaginaire, nous obtenons alors

$$\sigma_I 2 \Delta T = -K (G + d_0 T_0 k^2) V \frac{D_{12}}{D_s} \quad (\text{VI 18})$$

$$\sigma_R 2 \Delta T = G V (1-K) - \frac{V^2 \Delta T}{D_L} + 2 k [V \Delta T - G (D_L + K D_s)] + d_0 T_0 V k^2 (1-K) - 2 d_0 T_0 k^3 (D_L + K D_s) \quad (\text{VI 19})$$

Comme au seuil,  $\frac{\partial \sigma_R}{\partial k} = 0$ , nous trouvons:

$$[V_c \Delta T - G (D_L + K D_s)] + k_c d_0 T_0 V_c (1-K) - 3 k_c^2 d_0 T_0 (D_L + K D_s) = 0$$

Le second terme de cette expression est négligeable devant le troisième dans le cadre de notre approximation, ce qui donne la relation:

$$G = \frac{V_c \Delta T}{D_L + K D_s} - 3 d_0 T_0 k_c^2 \quad (\text{VI 20})$$

En remplaçant G par son expression dans l'équation VI 19 et en faisant  $\sigma_R = 0$ , nous obtenons:

$$k_c = \left( \frac{K \Delta T (D_L + D_s) V_c^2}{D_L (D_L + K D_s)^2 4 d_0 T_0} \right)^{1/3} \quad (\text{VI 21})$$

Les équations VI 20 et 21 montrent que la vitesse critique est solution de l'équation:

$$G = \frac{V_c \Delta T}{D_L + K D_s} \left( 1 - 3 \left( \frac{K}{4} \right)^{2/3} \left( \frac{d_0 T_0}{\Delta T} \right)^{1/3} \left( \frac{D_L + D_s}{D_L} \right)^{2/3} \frac{1}{(D_L + K D_s)^{1/3}} V_c^{1/3} \right) \quad (\text{VI 22})$$

En faisant ici une autre approximation consistant à négliger le terme capillaire dans l'équation VI 22, qui est justifiée si:

$$1 \gg 3 \left(\frac{K}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{d_0 T_0}{\Delta T}\right)^{1/3} \left(\frac{D_L + D_S}{D_L}\right)^{2/3} \frac{1}{(D_L + K D_S)^{1/3}} V_c^{1/3},$$

nous retrouvons une expression simple et bien connue de la vitesse au seuil ( $V_{c_{approx}}$ ) :

$$V_c = \frac{(D_L + K D_S) G}{\Delta T} \quad (\text{VI 23})$$

Dans le cadre de nos expériences, où  $\Delta T = 0.35 \text{ }^\circ\text{C}$ , et en prenant les valeurs que nous avons obtenues pour  $D_L$  et  $D_S$  (voir pages 168), cette approximation donne un résultat correct à 15% près (Fig. VI 15).

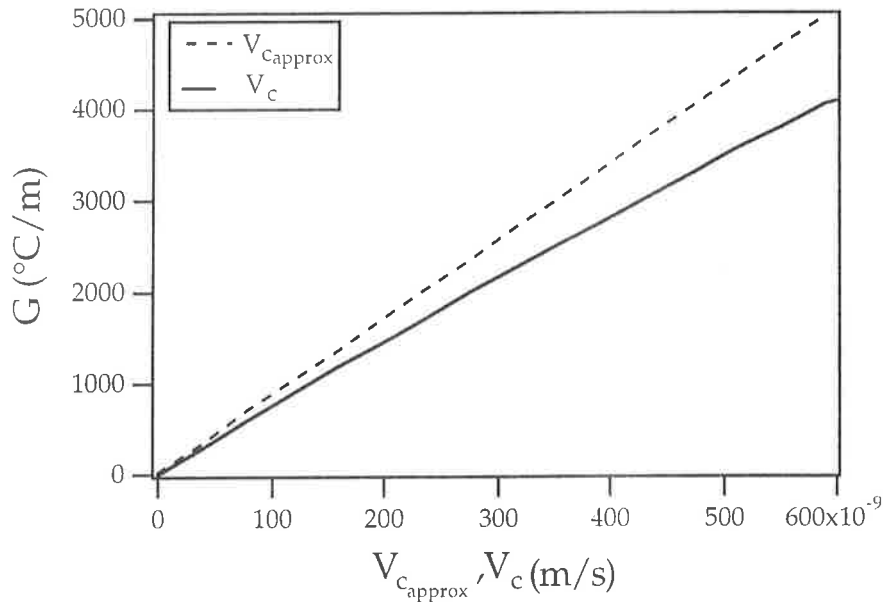


Figure VI 15: Connaissant  $D_L$  et  $D_S$ , et en prenant  $\Delta T = 0.35 \text{ }^\circ\text{C}$ , nous avons tracé  $V_{c_{approx}}$  donnée par l'équation VI 23 et  $V_c$  la vitesse obtenue en résolvant numériquement l'équation VI 22. Nous avons utilisé pour la grande majorité de nos expériences un gradient proche de  $4\,000 \text{ }^\circ\text{C/m}$ . La différence entre les deux courbes est inférieure à 15%.

On peut calculer de même, la valeur du vecteur d'onde à partir des équations VI 21 et VI 23:

$$k_c = \left( \frac{K (D_L + D_S) G^2}{\Delta T D_L 4 d_0 T_0} \right)^{1/3} \quad (\text{VI 24})$$

Nous notons qu'à ce degré d'approximation, la vitesse critique et la longueur d'onde au seuil ne dépendent pas de l'inclinaison des stries  $\theta$ .

Enfin en écrivant  $\sigma_I = -k_c V_{dc}$ , nous trouvons à partir de l'Eq. VI 18, la vitesse de dérive au seuil:

$$V_{dc} = \frac{K G V_c (D_{//} - D_{\perp}) \cos\theta \sin\theta}{2 D_s k_c \Delta T} \quad (\text{VI 25})$$

Nous utiliserons ces formules simplifiées pour déterminer les valeurs des 3 coefficients de diffusion. L'expression de la vitesse critique (Eq. VI 23) diffère de celle donnée par le critère du sous-refroidissement constitutionnel à cause de l'effet stabilisant de la diffusion dans le cristal liquide.

Pour conclure ce paragraphe, donnons quelques indications sur la restabilisation du front à grande vitesse lorsque:

$$k \ll \frac{V}{2 D_L} \text{ ainsi que } k \ll \frac{V}{2 D_s} .$$

Dans ce cas:

$$\sqrt{V^2 + 4 D_L^2 k^2 + 4 D_L \sigma} \approx V + \frac{2 D_L^2 k^2}{V} - 2 \frac{D_L^4 k^4}{V^3}$$

$$\text{et } \text{Re}(\sqrt{4 D_s^2 k^2 + V^2 + 4 D_{12} i k V + 4 D_{12} \sigma}) \approx V + \frac{2 D_s^2 k^2}{V} - 2 \frac{D_s^4 k^4}{V^3} .$$

En remplaçant dans l'équation VI 17, nous obtenons près du seuil de restabilisation absolue

$$\begin{aligned} \sigma_R \Delta T \approx & -K G V + k^2 \left[ \Delta T D_L - \frac{G}{V} (D_L^2 + K D_s^2) - K V d_0 T_0 \right] + k^4 \left[ \frac{G}{V^3} (D_L^4 + K D_s^4) - \right. \\ & \left. \frac{\Delta T D_L^3}{V^2} - \frac{d_0 T_0}{V} (D_L^2 + K D_s^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{VI 26})$$

Les conditions au seuil de restabilisation,  $\sigma_R = 0$  et  $\frac{\partial \sigma_R}{\partial k^2} = 0$  permettent d'éliminer  $k$  et de trouver une relation entre  $V$  et  $G$ . Nous avons tracé en pointillés sur la figure VI 26 la partie de la courbe de stabilité marginale correspondant à la restabilisation absolue à grande vitesse. Nous avons également reporté en trait plein la prédiction théorique (VI 23) donnant la vitesse critique au seuil de déstabilisation.

Les deux courbes se croisent, montrant qu'il existe un gradient de température maximal au delà duquel le front est toujours stable. Avec les valeurs que nous avons obtenues (voir plus loin),  $G_{\max} \approx 300\,000^\circ\text{C/m}$  et  $V(G_{\max}) \approx 40 \mu\text{m/s}$ . La région que nous avons pu explorer expérimentalement est donc très proche de l'origine.

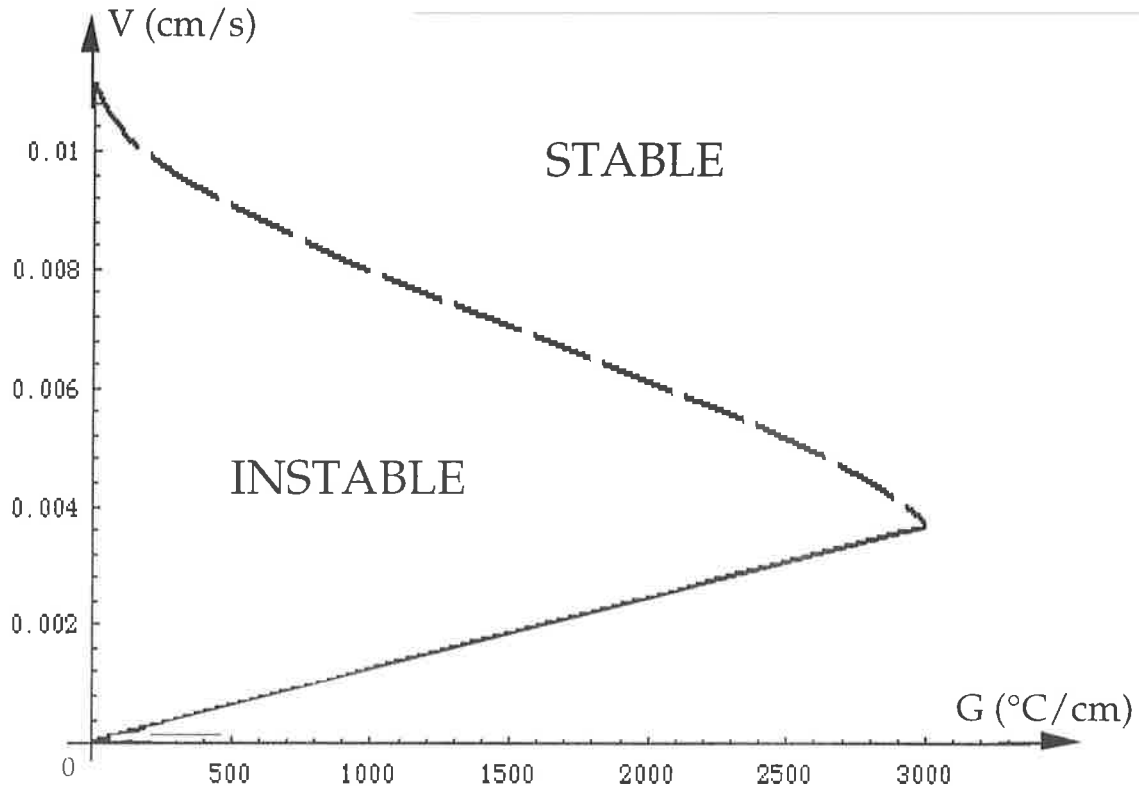


Figure VI 16: Courbe de stabilité marginale dans le plan  $(V,G)$  pour  $\Delta T=0.3$  °C. Aux faibles vitesses, la courbe est linéaire (Eq. VI 23).

### g) Nature de la bifurcation.

Pour des gradients de température pas trop élevés, c'est-à-dire inférieurs à  $G_{\max}$ , le front devient instable au dessus d'une vitesse critique  $V_c$ .

Dans l'analyse de stabilité linéaire que nous venons de faire, l'amplitude  $A_k$  du vecteur d'onde  $k$  obéit à la loi d'évolution:

$$\frac{dA_k}{dt} = \sigma_R(k) A_k$$

Si le front est instable, alors  $\sigma_R(k)$  est positif et l'amplitude augmente de façon exponentielle. L'approximation linéaire est suffisante pour connaître l'évolution initiale de la perturbation, mais insuffisante pour rendre compte de la saturation de l'amplitude. Il faut donc tenir compte des non-linéarités.



Nous pouvons faire un calcul en perturbation aux ordres supérieurs. Comme  $A_k$  est identique à  $-A_k$  (cela revient à translater le système d'une demi-longueur d'onde), nous avons une équation du type:

$$\frac{dA_k}{dt} = \sigma_R(V, k) A_k - \alpha_1 A_k^3 + O(A_k^5) \quad (\text{VI } 27)$$

Cette équation est valable près du seuil, lorsque  $\frac{V-V_c}{V_c} \ll 1$  et  $\frac{k-k_c}{k_c} \ll 1$ .

Au seuil  $\sigma_R(V_c, k_c) = 0$ , tandis qu'au voisinage de ce point,  $\sigma_R$  varie linéairement avec la vitesse. Dans la suite, nous garderons  $k = k_c$ , et nous regarderons l'évolution de l'amplitude avec la vitesse  $V$ . Comme  $\alpha_1$  est en général fini à la bifurcation, nous négligerons ses variations autour du point  $(V_c, k_c)$  et le remplacerons par  $\alpha_1(V_c, k_c)$ .

Cherchons les solutions stationnaires de l'équation VI 27. Il y a deux solutions possibles:

-  $A_k = 0$ . C'est la solution du front plan, qui n'est stable que si  $\sigma_R(V, k_c) < 0$ .

-  $A_k = A_0 = \left( \frac{\sigma_R(V, k_c)}{\alpha_1} \right)^{1/2}$  n'est possible que si  $\sigma_R(V, k_c)$  et  $\alpha_1$  sont de même signe.

Pour étudier la stabilité de cette solution, posons  $\varepsilon = A_k - A_0$ . L'équation VI 27 s'écrit alors pour  $\varepsilon$  petit:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -2 \sigma_R(V, k_c) \varepsilon$$

La solution non triviale  $A_0$  n'est donc stable que pour  $\sigma_R(V, k_c) > 0$ . Nous pouvons maintenant distinguer deux cas:

1<sup>er</sup> cas:  $\alpha_1 > 0$ . Le front plan est stable tant que  $V < V_c$  puis devient instable au dessus de  $V_c$ .

Au voisinage de la bifurcation, il est possible de montrer que:

$$\sigma_R(k_c) \approx k_c (V - V_c)$$

au premier ordre. Par conséquent l'amplitude  $A(k_c)$  du mode critique varie avec la vitesse comme  $(V - V_c)^{1/2}$  (Fig. VI 17).

Dans ce cas la bifurcation est dite *normale ou supracritique*.

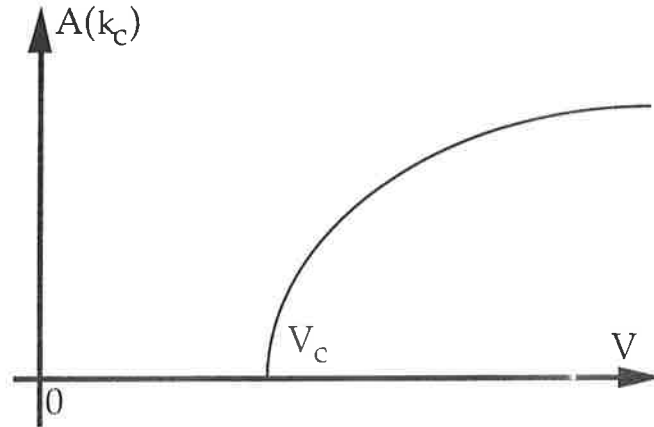


Fig. VI 17: Evolution de l'amplitude du mode de déformation de vecteur d'onde critique  $k_c$  en fonction de la vitesse de tirage  $V$  dans le cas d'une bifurcation normale.

2<sup>ème</sup> cas:  $\alpha_1 < 0$ . Dans ce cas le front plan est instable pour  $V > V_c$  et stable autrement. La solution  $A_0$  trouvée est instable pour  $V^- < V < V_c$  (branche en pointillés sur la Fig. VI 18). Une analyse non-linéaire à un ordre plus élevé montrerait qu'il existe, en revanche, une branche stable pour  $V > V^+$ .

En conclusion, quand on augmente la vitesse de tirage, le front plan reste stable jusqu'à ce qu'une perturbation d'amplitude supérieure à  $A_0$  le rende instable. La nouvelle structure du front n'est pas calculable à partir de l'équation VI 27. En pratique, la vitesse  $V^+$  à partir de laquelle le front devient instable est en général inférieure à  $V_c$ . Inversement en diminuant la vitesse, le front reste instable puis redevient stable en dessous d'une vitesse  $V^-$  inférieure à  $V^+$  (Fig. VI 18). Le système présente donc un hystérésis.

Une telle bifurcation est dite *inversée ou sous-critique*.

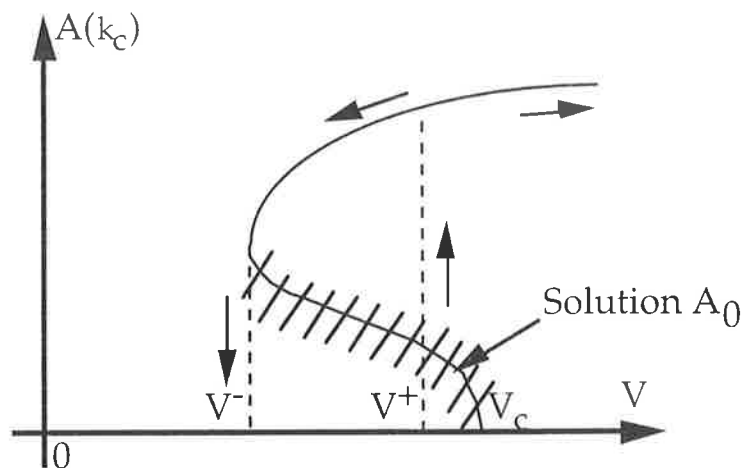


Fig. VI 18: Cas d'une bifurcation sous-critique.

Il apparaît que la connaissance du signe de  $\alpha_1$  est nécessaire pour déterminer la nature de la bifurcation. Caroli et Coll. [6] ont calculé  $\alpha_1$  dans le cas où la diffusion dans le solide est négligeable. Ils ont montré que  $\alpha_1$  est du même signe que  $K^2 + 4K - 2$ : si  $K > 0.45$  (resp.  $< 0.45$ ) alors  $\alpha_1$  est positif (resp. négatif) et la bifurcation est normale (resp. inversée). Mais la diffusion dans le "solide" n'est pas négligeable en général dans les cristaux liquides. Langer et Coll. [7] ont fait le calcul pour le modèle symétrique,  $K=1$  et  $D_s = D_L$ , plus proche de nos expériences. Dans ce cas, la bifurcation est trouvée normale, sans hystérésis.

Nous nous attendons donc à ce que la bifurcation cellulaire soit normale dans notre expérience.

### 3) Fusion directionnelle dans le cas impur dilué à la concentration azéotrope.

Ce cas est beaucoup moins étudié que celui de la croissance. Souvent l'instabilité n'est pas observée en fusion, à cause notamment de la nucléation (Voir paragraphe 6 de ce même chapitre).

#### a) Equations en fusion et solution stationnaire pour un front plan.

La seule différence par rapport au paragraphe 2) est que maintenant la vitesse  $V$  est négative. Nous tirons l'échantillon dans les régions chaudes pour que le cristal liquide fonde.

Les équations VI 1 à VI 11 restent valables. Nous imposons de plus que la concentration dans le solide loin de l'interface est  $C_\infty$ .

Comme en croissance, commençons par résoudre le cas du front plan stationnaire.

Nous obtenons le profil de température:

$$T_L = T_0 + m_L C_\infty + G z$$

$$T_S = T_0 + m_L C_\infty + G z$$

en prenant l'origine des  $z$  sur l'interface. La température de l'interface est maintenant  $T_i = T_0 + m_L C_\infty$  (c'était  $T_0 + m_L C_\infty / K$  en croissance).

Les équations de diffusion donnent le profil de concentration en impureté (Fig. VI 19):

$$C_L = C_\infty$$

$$C_S = C_\infty + C_\infty (K-1) \exp\left(-\frac{Vz}{D_{22}}\right).$$

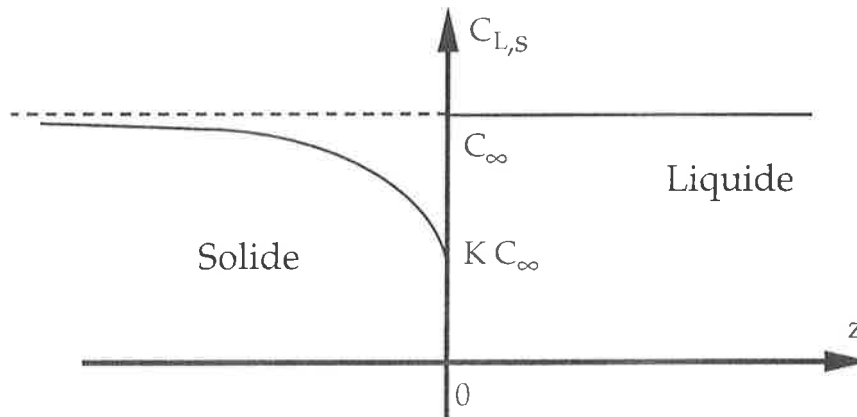


Figure VI 19: Profil de concentration en impuretés dans l'échantillon dans le cas du front plan stationnaire en fusion.

### b) Etude de la stabilité linéaire du front plan.

Nous procédons comme dans le paragraphe 2). Nous supposons que l'interface subit une perturbation :

$$z_1 = \varepsilon \zeta_1(x,t) = \varepsilon e^{i k x} e^{\sigma t}$$

Nous cherchons alors la perturbation que cela induit sur les concentrations (car pour les températures rien ne change) sous la forme:

$$C_L = C_\infty + A_L z_1 \exp(-a_L z) \quad \text{avec } a_L > 0$$

$$C_S = C_\infty + C_\infty (K-1) \exp\left(-\frac{Vz}{D_{22}}\right) + A_S z_1 \exp(-a_S z) \quad \text{avec } a_S < 0.$$

Il est facile de vérifier que  $a_L$  et  $a_S$  ont les mêmes expressions qu'au §2 et de la même façon nous obtenons l'équation de dispersion:

$$\begin{aligned} \sigma &= K \Delta T \left( (G+d_0 T_0 k^2) \left( V - \sqrt{V^2 + 4 D_L^2 k^2 + 4 D_L \sigma} \right) - \right. \\ & K \left( G+d_0 T_0 k^2 + \frac{\Delta T V}{D_{22}} \right) \left( V + \sqrt{4 D_S^2 k^2 + V^2 + 4 D_{12} i k V + 4 D_{22} \sigma} \right) - \\ & \left. i k^2 V K \Delta T \frac{D_{12}}{D_{22}} \right) \end{aligned} \quad (VI 27)$$

Le seuil de l'instabilité a lieu pour  $\sigma_R=0$  et  $\frac{\partial \sigma_R}{\partial k}=0$ .

c) Solution dans le cas des faibles vitesses.

Dans le cas des faibles vitesses, nous ferons les hypothèses:

$$k \gg \frac{V}{2 D_L} \text{ et } k \gg \frac{V}{2 D_S}.$$

Nous pouvons réécrire l'équation de dispersion (Eq. VI 27) en séparant partie réelle et partie imaginaire.

$$\sigma_I K \Delta T = -K \left( G+d_0 T_0 k^2 + \frac{\Delta T V}{D_{22}} \right) \frac{D_{12} V}{2 D_S} + k \frac{D_{12}}{D_{22}} V K \Delta T \quad (VI 28)$$

$$\begin{aligned} \sigma_R K \Delta T = & G V \frac{(1-K)}{2} - \frac{K \Delta T V^2}{2 D_{22}} - k \left[ G(D_L+K D_S) + K \Delta T V \frac{D_S}{D_{22}} \right] + \\ & d_0 T_0 V \frac{(1-K)}{2} k^2 - k^3 d_0 T_0 (D_L+K D_S) \end{aligned} \quad (VI 29)$$

Dans le cadre des approximations de ce calcul, le terme en  $k^2$  est négligeable par rapport au terme en  $k^3$  dans l'équation VI 29.

La condition  $\frac{\partial \sigma_R}{\partial k}=0$  donne la relation:

$$G = - \frac{K \Delta T V_f D_S}{D_{22} (D_L+K D_S)} - 3 d_0 T_0 k_f^2 \quad (VI 30)$$

En remplaçant G par son expression dans l'équation VI 29 et en utilisant la condition  $\sigma_R=0$ , nous obtenons une relation liant  $V_f$  et  $k_f$ :

$$k_f = \left( \frac{K \Delta T (D_S + D_L) V_f^2}{4 d_0 T_0 D_{22} (D_L + K D_S)^2} \right)^{1/3}$$

ce qui donne à l'aide de l'équation VI 30:

$$G = - \frac{K \Delta T V_f D_S}{D_{22} (D_L + K D_S)} - 3 d_0 T_0 \left( \frac{K \Delta T (D_S + D_L)}{4 d_0 T_0 D_{22} (D_L + K D_S)^2} \right)^{2/3} V_f^{4/3}$$

Comme précédemment, nous cherchons si la capillarité peut être négligée dans ce régime de vitesses. Cela revient à négliger :

$$\frac{3}{4^{2/3}} \left[ \frac{d_0 T_0 D_{22} (D_L + D_S)^2}{K \Delta T (D_L + K D_S)} \right]^{1/3} \frac{V_f^{1/3}}{D_S} \text{ devant } 1.$$

Pour des valeurs de  $\Delta T$  et de  $V_f$  proches de celles mesurées dans nos expériences et les valeurs des coefficients de diffusion que nous avons obtenues, l'application numérique montre que l'on fait une erreur inférieure à 20% en négligeant le terme capillaire, ce qui reste acceptable, vu les incertitudes expérimentales.

Nous obtenons ainsi des expressions simples pour la vitesse critique en fusion et le vecteur d'onde au seuil:

$$V_f = - \frac{(D_{//} \sin^2 \theta + D_{\perp} \cos^2 \theta) G}{\Delta T} \frac{D_L + K D_S}{K D_S} \quad (\text{VI } 31)$$

$$k_f = \left( \frac{(D_{//} \sin^2 \theta + D_{\perp} \cos^2 \theta) (D_S + D_L) G^2}{D_S^2 4 K d_0 T_0 \Delta T} \right)^{1/3} \quad (\text{VI } 32)$$

Quelques manipulations de l'équation VI 28, donne l'expression de la vitesse de dérive en fusion au seuil:

$$V_{df} = - \frac{G (D_L + K D_S) (D_{//} - D_{\perp}) \cos \theta \sin \theta}{\Delta T K D_S} \quad (\text{VI } 33)$$

## 4) Résultats expérimentaux dans le cas impur dilué à la concentration azéotrope.

### a) Précision des mesures; Hystérésis.

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous avons dit que les impuretés provenaient de la dégradation du surfactant, due à l'action conjointe de la lumière et de la chaleur. Par conséquent, il faut faire les expériences relativement vite (en un jour, maximum deux) car  $\Delta T$  augmente d'environ  $0.03^\circ\text{C}$  par jour de manipulation. Il faudrait ensuite recommencer la mesure du  $\Delta T$  avant de continuer les expériences avec le même échantillon. En général, nous ne le faisons pas car la concentration en impuretés est inhomogène et mal définie après passage dans la cellule de croissance directionnelle (présence d'un gradient). Pour ces raisons, nous préférons fabriquer un nouvel échantillon. Grâce à cette procédure, notre imprécision sur  $\Delta T$  est d'environ  $\pm 10\%$  étant entendu que  $\Delta T \sim 0.3^\circ\text{C}$  (ou plus grand) dans la majorité de nos expériences. Une autre source d'erreur provient de la mesure elle-même du  $\Delta T$ , connu à  $\pm 0.03^\circ\text{C}$  au mieux.

Avant de faire la mesure précise de la vitesse critique, nous commençons par déterminer approximativement la vitesse critique. Puis nous stoppons et nous attendons que le front soit complètement stable de nouveau. Nous repartons ensuite en choisissant une vitesse de départ 20 à 30% plus petite que la vitesse critique, que nous augmentons petit à petit tous les  $1/4$  d'heure (plusieurs fois le temps de diffusion) afin que le système ne s'écarte pas trop de son régime stationnaire.

Plusieurs facteurs influencent la précision de la mesure de la vitesse au seuil:

- le choix des incréments de vitesse, qu'on ne peut choisir aussi petits que l'on veut au risque de voir l'échantillon se dégrader durant la mesure devenue trop longue. Cela conduit à une imprécision de 5%;

- les problèmes de transitoire, inhérents à la méthode de saut utilisée, qui conduisent à sous-estimer la vitesse critique si l'on s'écarte trop du régime stationnaire [8];

- la nature de la bifurcation. L'appréciation du seuil est toujours délicate lorsque la bifurcation est supracritique (amplitude nulle au seuil théoriquement). Le problème se pose aussi pour une bifurcation sous-critique, puisqu'il existe une légère différence entre la vitesse mesurée ( $V^+$ ) et la vitesse critique théorique ( $V_c$ ).

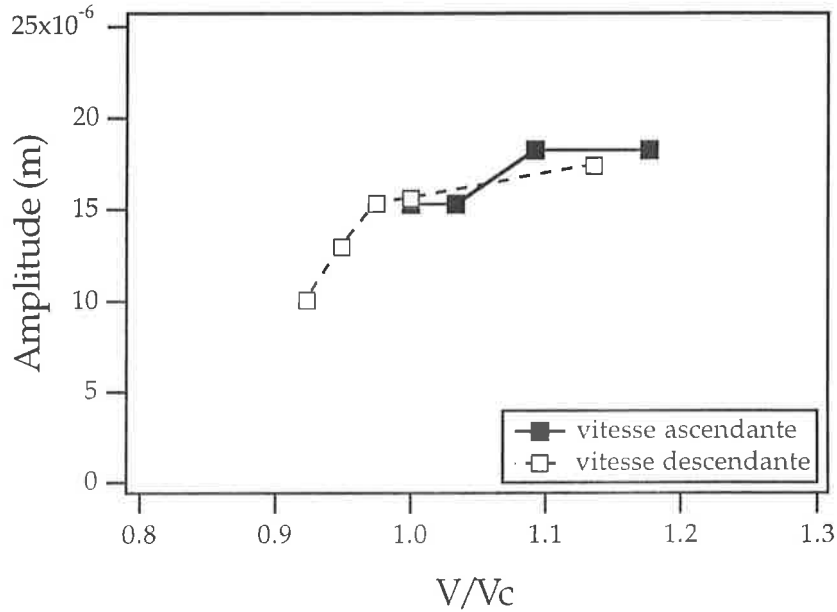


Figure VI 20: Amplitude de l'oscillation en fonction de la vitesse, autour du seuil en croissance. Ces expériences ont été réalisées dans un gradient  $G=4000^{\circ}\text{C}/\text{m}$  avec un échantillon de  $\Delta T=0.41^{\circ}\text{C}$ . La vitesse critique  $V_C$  est égale à  $0.32 \mu\text{m}/\text{s}$ . L'écart entre la vitesse où l'instabilité apparaît (en augmentant la vitesse) et la vitesse où elle disparaît (en la diminuant) est de 7%.

Pour tester ce dernier point, nous avons cherché à déterminer la nature de la bifurcation en croissance. Pour cela, nous augmentons la vitesse jusqu'au seuil, comme pour mesurer la vitesse critique. Puis nous mesurons l'amplitude de l'oscillation de l'interface. Enfin, nous faisons la même manipulation en diminuant la vitesse par petits sauts jusqu'à disparition totale de l'instabilité. Bien sûr, il faut attendre environ vingt minutes entre chaque saut de vitesse avant de faire la mesure.

La figure VI 20 montre l'existence d'un petit hystérésis au seuil ( $V \approx 0.93 V^+$ ) et d'un saut d'amplitude. Nous en concluons que *la bifurcation est légèrement sous-critique*. Ceci est confirmé par la forme des cellules en croissance au seuil, qui ne sont pas parfaitement sinusoïdales. Ce résultat est un peu surprenant si l'on se réfère aux travaux théoriques sur la nature de la bifurcation lorsque  $K$  est proche de 1 et  $D_L \sim D_S$ . Les effets de ménisque dans l'épaisseur, visibles sur la figure VI 21 sont peut-être à l'origine de ce léger désaccord théorie-expérience.

Nous pensons toutefois que l'hystérésis étant faible, **les vitesses critiques mesurées sont suffisamment fiables** pour permettre la détermination des coefficients de diffusion. En revanche, ce n'est pas le cas des longueurs d'ondes. Nous avons déjà remarqué que la courbe reliant le taux de croissance à la longueur d'onde est très plate (Fig. VI 14). Un dépassement de 10% de la vitesse critique peut donc conduire à une différence importante entre la longueur d'onde mesurée et la longueur d'onde théorique. L'accord théorie-expérience sur les mesures de longueurs



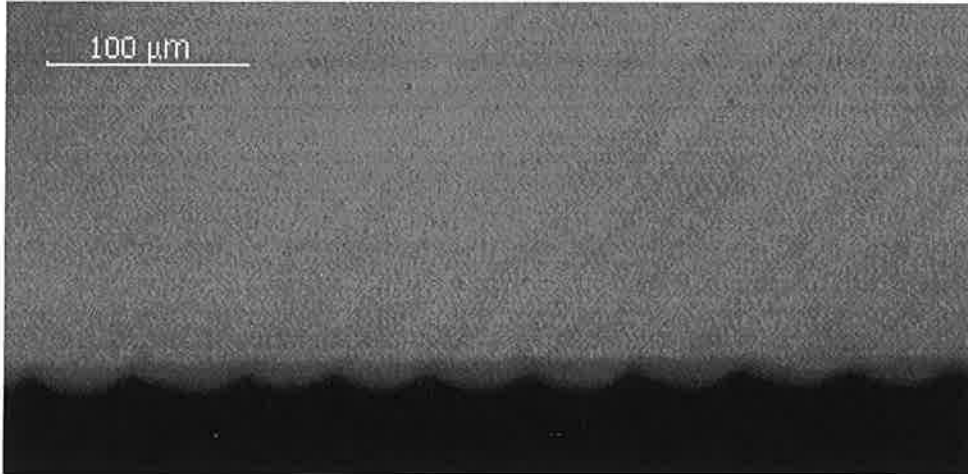


Figure VI 21: Instabilité de Mullins-Sekerka en croissance. Les paramètres expérimentaux sont  $\Delta T=0.33^\circ\text{C}$ ,  $G=4000^\circ\text{C}/\text{m}$ ,  $\theta=40^\circ$ , et  $V_c=0.45 \mu\text{m}/\text{s}$ .

d'ondes a d'ailleurs été discutée dans un article récent de De Cheveigné et Coll. [9] selon la nature de la bifurcation. Ces auteurs ont montré en étudiant une série de résultats expérimentaux sur l'instabilité de Mullins-Sekerka, que dans le cas d'une bifurcation normale, l'écart sur les longueurs d'ondes était de 30%, tandis que dans le cas d'une bifurcation sous-critique, les longueurs d'ondes mesurées et calculées diffèrent d'un facteur 2 à 6. Nous verrons plus tard que dans notre cas, la différence est proche de 50%.

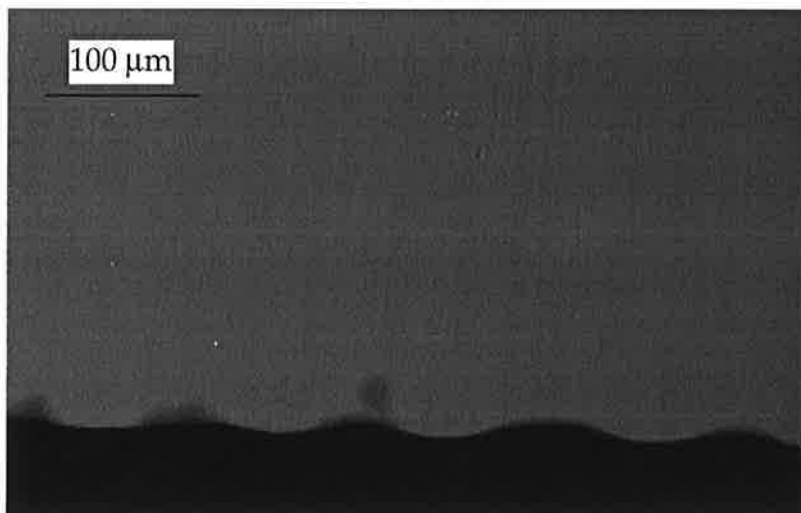


Figure VI 22: Instabilité de Mullins-Sekerka en fusion pour l'interface Liquide isotrope-phase hexagonale en orientation planaire. Les paramètres de l'expérience sont:  $G=4\ 000^\circ\text{C}/\text{m}$ ,  $\theta=0^\circ$ ,  $\Delta T=0.33^\circ\text{C}$  et  $V_f=-0.134 \mu\text{m}/\text{s}$ .

Remarquons qu'il en est tout autrement en fusion dans nos expériences. La forme des cellules est bien sinusoïdale (Fig. VI 22), et les longueurs d'onde mesurées sont très proches des longueurs d'ondes théoriques. Il semble donc, *qu'en fusion, la bifurcation soit vraiment normale.*

Globalement, nous faisons une erreur de 10 à 15 % dans la mesure de la vitesse au seuil, en tenant compte de l'erreur sur la mesure de la vitesse elle-même (de l'ordre de 1%).

Le gradient de température a été également calibré (voir chapitre II). Sa valeur est connue avec une erreur inférieure à 5%.

Enfin, rappelons que nous faisons une erreur inférieure à 20% en utilisant les formules simplifiées qui supposent:

- 1) que les longueurs d'onde sont plus petites que les longueurs de diffusion dans le liquide et dans le solide.
- 2) que la capillarité est négligeable.

En conclusion, nous estimons que nos valeurs des coefficients de diffusion sont obtenues avec une incertitude de  $\pm 40$  %.

### b) Résultats en orientation homéotrope.

Comme nous l'avons déjà remarqué, les échantillons adoptent spontanément l'orientation planaire. Une fois cependant, et pour des raisons inconnues, l'échantillon s'est orienté de façon homéotrope. Cet échantillon a été largement utilisé: nous avons déterminé sa forme d'équilibre (Chapitre III c)), mesuré la tension de surface par la méthode du joint de grains (Chapitre III f)), et observé l'instabilité de Mullins-Sekerka.

En orientation homéotrope, le problème est considérablement simplifié puisque seule intervient la diffusion perpendiculairement aux colonnes dans la phase hexagonale (diffusion isotrope).

#### $\alpha$ ) Croissance.

Les formules données au §2 sont utilisables à condition de faire:  $D_S = D_{\parallel} = D_{\perp}$ . Les vitesses et longueurs d'onde critiques (Eq. VI 23 et 24) deviennent:

$$V_c = \frac{(D_L + K D_{\perp}) G}{\Delta T} \quad (\text{VI 34})$$

$$k_c = \left( \frac{K (D_L + D_{\perp}) G^2}{\Delta T D_L 4 d_0 T_0} \right)^{1/3} \quad (\text{VI 35})$$

La vitesse de dérive est nulle, par symétrie.

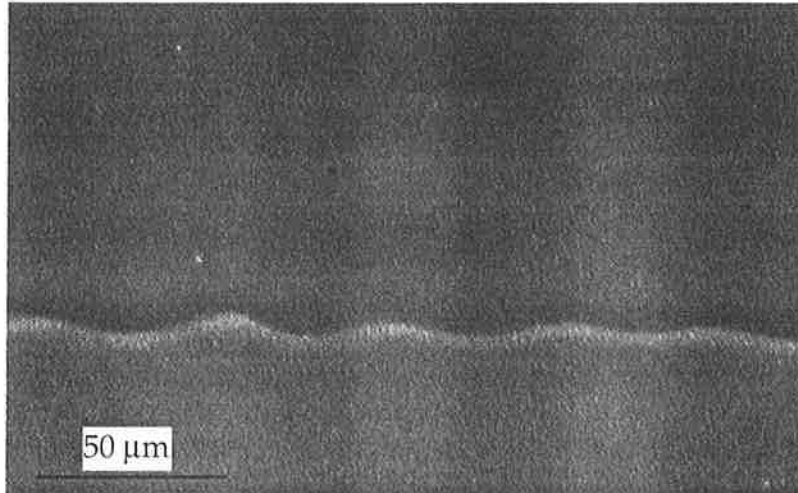


Figure VI 23: Observation en contraste de phase de l'instabilité de Mullins- Sekerka de l'interface liquide isotrope (en bas de la photo)- phase hexagonale en orientation homéotrope (en haut de la photo). Le  $\Delta T$  est égal à  $0.26^\circ\text{C}$ , le gradient vaut  $4000^\circ\text{C}/\text{m}$ , et la vitesse critique est de  $0.534 \mu\text{m}/\text{s}$ .

Contrairement aux expériences en échantillons planaires, les observations ne sont pas faites entre polariseurs croisés mais en contraste de phase. Le front devient alors bien visible comme on peut le constater sur la figure VI 23.

Nous avons réalisé ces expériences avec un échantillon ayant un  $\Delta T=0.26^\circ\text{C}$ . Nous avons mesuré la vitesse critique de l'instabilité de Mullins- Sekerka pour différents gradients de température (Fig.VI 24).

La courbe  $V_c=f(G)$  obtenue (Fig. VI 24) donne une première relation entre  $D_L$  et  $D_\perp$  qui s'écrit:

$$D_L + 0.93 D_\perp \approx 3.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{VI } 35)$$

La courbe de la longueur d'onde au seuil en fonction du gradient est donnée sur la figure VI 25.

Comme on pouvait s'y attendre, l'accord entre les longueurs d'ondes mesurées et leurs valeurs théoriques n'est pas très bon. Le fait que la bifurcation soit (légèrement) sous-critique se trouve confirmée puisqu'environ 1/4 d'heure après l'apparition de l'instabilité, l'amplitude des cellules a beaucoup augmenté (Fig. VI 26).

## Instabilité de Mullins-Sekerka

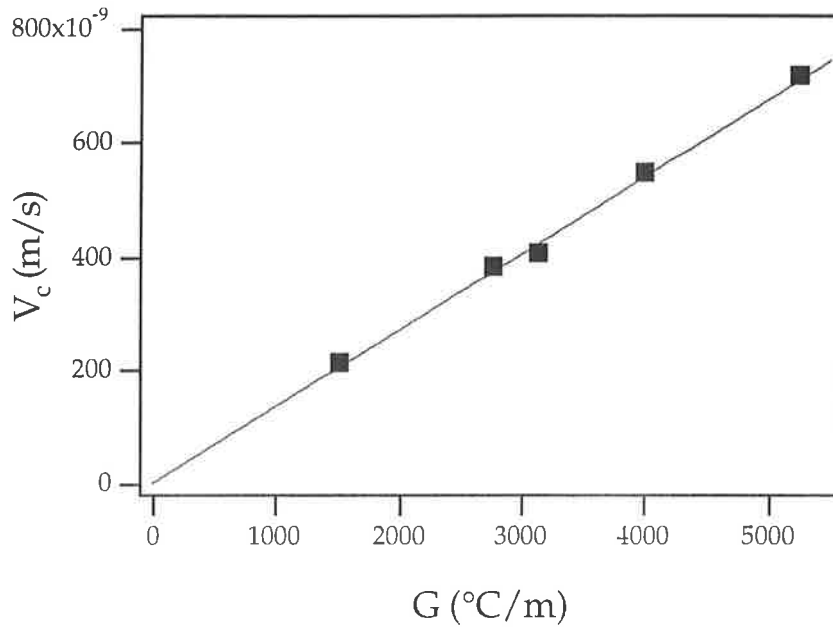


Figure VI 24: Vitesse critique en fonction du gradient de température.  $\Delta T$  est toujours égal à  $0.26^\circ\text{C}$ . En trait continu, nous avons tracé la loi VI 34 la plus proche des points expérimentaux.

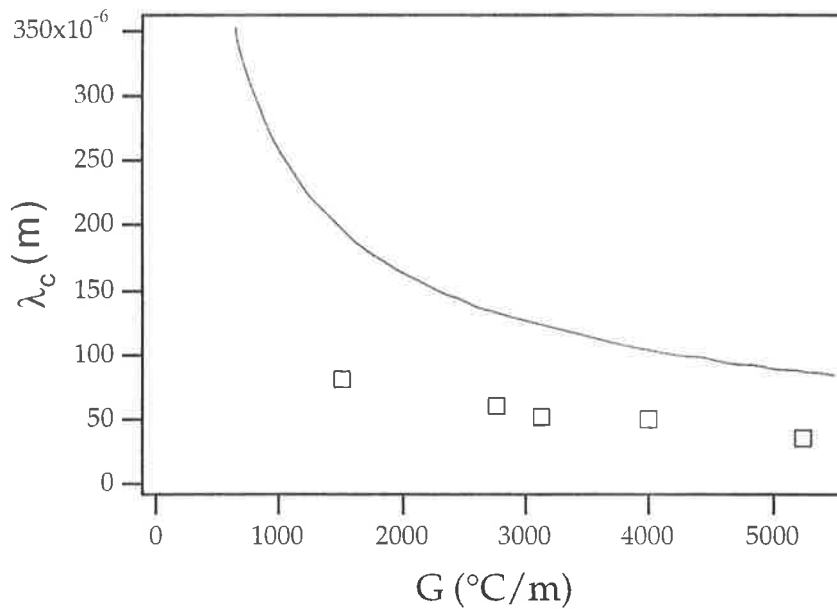


Figure VI 25: Longueur d'onde au seuil en fonction du gradient de température.  $\Delta T = 0.26^\circ\text{C}$ . En trait plein est tracée la courbe calculée à partir de l'Eq. VI 35 avec la valeur trouvée pour  $D_L + 0.93 D_\perp$ .

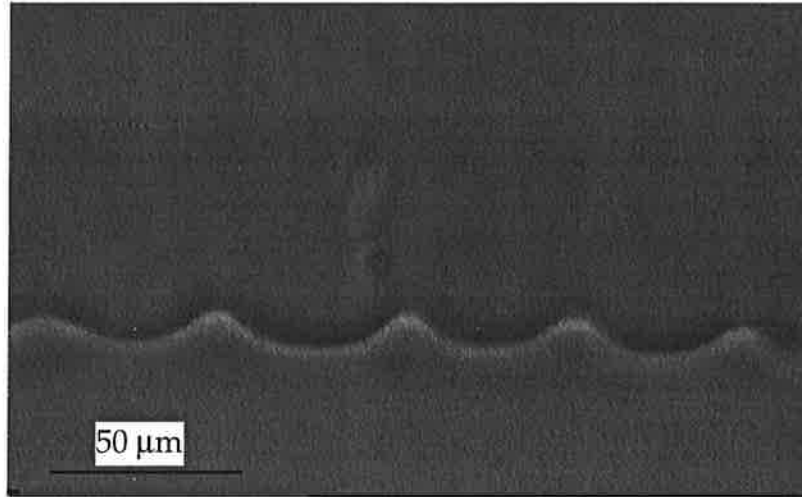


Figure VI 26: Après un petit temps d'attente, l'ondulation sinusoïdale se transforme en succession de cellules. Comparativement à la figure VI 18, la longueur d'onde est un peu plus petite (même échelle).  $G=4000\text{ °C/m}$  et  $V=0.534\text{ μm/s}$ .

Pour conclure, nous montrons l'aspect du réseau de cellules lorsque la vitesse vaut 1.2 fois la vitesse critique (régime non linéaire) (Fig. VI 27).

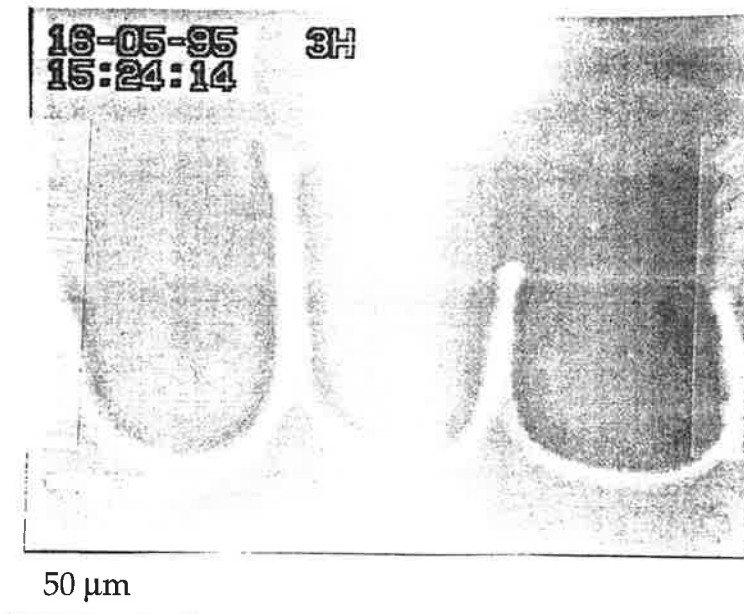


Figure VI 27: En s'éloignant davantage du seuil, les cellules s'allongent. Nous sommes dans un régime fortement non linéaire. L'expérience est réalisée avec un gradient  $G=1500\text{ °C/m}$  et l'augmentation de vitesse par rapport à la vitesse critique est d'environ 20 %.

β) Fusion.

Nous avons également essayé d'observer l'instabilité de Mullins-Sekerka en fusion: nous n'avons rien vu!

En fait en augmentant la vitesse petit à petit, nous voyons de moins en moins le front liquide-phase hexagonale en orientation homéotrope, jusqu'à sa disparition. Cela est sans doute dû à des effets de ménisque. Ce dernier s'étirant de plus en plus avec la vitesse, le front semble disparaître.

c) Résultats en orientation planaire.

C'est l'orientation préférée de la phase hexagonale. Etant systématique, nous avons pu faire des expériences à différentes concentrations: il suffit pour cela d'attendre que le mélange dans le tube se dégrade avec le temps.

α) Croissance.

Deux séries de courbes peuvent nous donner les renseignements que nous cherchons. On peut faire varier le gradient et mesurer les différentes vitesses critiques. Comme la vitesse critique a une dépendance en  $1/\Delta T$ , nous avons tracé sur un même graphe,  $V_c$  en fonction de  $G/\Delta T$  (Fig. VI 28).

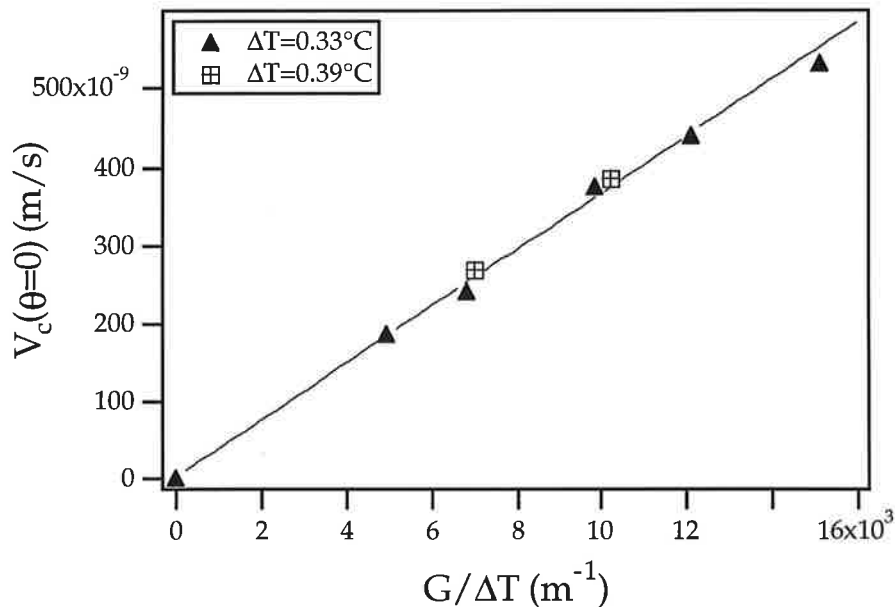


Figure VI 28: Vitesse critique en fonction de  $G/\Delta T$ . Les expériences ont été réalisées pour un angle d'inclinaison des stries constant et égal à  $0^\circ$ . La droite en trait continu représente le meilleur ajustement avec la loi VI 23.

Cela nous permet d'obtenir une relation liant  $D_L$  et  $D_S$ . Comme dans la suite plusieurs courbes vont nous donner plusieurs fois (avec des valeurs différentes, mais pas trop dispersées comme nous l'espérons) les mêmes relations, nous donnerons à chaque fois la relation obtenue et nous ne tirerons les valeurs des coefficients de diffusion qu'en conclusion.

Ici, nous trouvons:

$$D_L + 0.93 \sqrt{D_{//} D_{\perp}} \approx 3.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{VI } 36)$$

Nous avons également tracé les longueurs d'onde de l'instabilité en fonction du gradient (Fig. VI 29). Là encore existe un écart notable entre la théorie et l'expérience que nous attribuons au fait que la bifurcation est sous-critique.

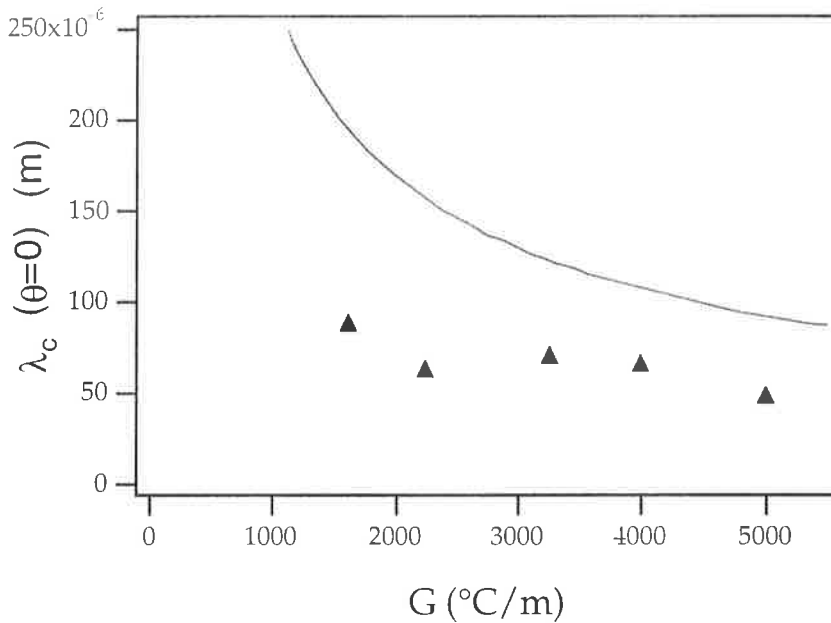


Figure VI 29: Longueur d'onde au seuil, en fonction du gradient de température imposé  $G$ . Pour cette expérience,  $\Delta T = 0.33^{\circ}\text{C}$ . L'erreur commise avec la courbe théorique, en trait continu, est comme pour le cas homéotrope voisine de 50%.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'angle d'inclinaison des stries  $\theta$  à gradient fixé, sur:

- la vitesse critique. Nous l'avons trouvé constante ce qui est tout à fait compatible avec l'équation VI 23.

- la longueur d'onde. Nous l'avons trouvé constante elle aussi dans la limite des erreurs expérimentales (Fig. VI 30). Comme pour la vitesse, nous avons éliminé la dépendance en  $\Delta T$  en traçant  $\lambda_c / \Delta T^{1/3}$  en

fonction de  $\theta$ . Nous trouvons une valeur constante comme le prévoit la théorie (Eq. VI 24).

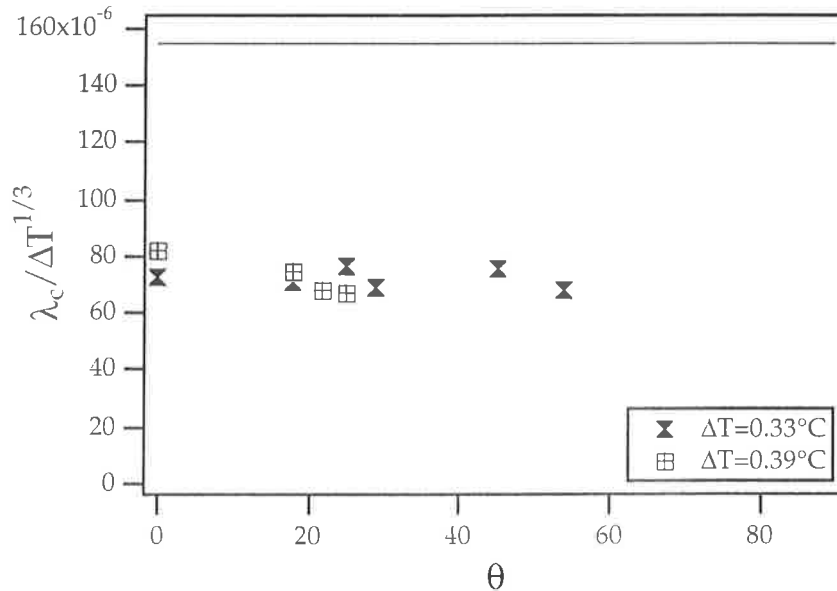


Figure VI 30: Longueur d'onde "corrigée" en fonction de l'angle d'inclinaison des stries  $\theta$ . Aucune dépendance avec l'angle  $\theta$  n'est observable dans le limite des imprécisions expérimentales. La courbe en trait plein est la valeur théorique.

- la vitesse de dérive (Fig. VI 31). Celle-ci est assez difficile à mesurer avec précision, car la dérive est très lente et nous ne pouvons pas attendre une heure de façon à ce que le déplacement soit suffisamment important. En effet, l'échantillon est rarement parfaitement homogène en concentration en impureté. Si nous observons le front sur des temps longs (une heure et plus), l'interface, qui va balayer une surface importante de l'échantillon, risque d'être perturbée par des gradients de concentration.

En toute rigueur, ces mesures donnent une troisième relation indépendante liant les coefficients de diffusion, permettant ainsi de déterminer leurs valeurs. En pratique, la dispersion expérimentale est tellement importante qu'il vaut mieux attendre les expériences de fusion.

Nous avons néanmoins tracé la courbe théorique, en prenant les valeurs des trois coefficients de diffusion trouvées plus tard en utilisant les expériences de fusion. L'accord est bon.

Notons que pour nous affranchir de la dépendance en  $\Delta T$ , nous avons tracé  $V_{dc} \Delta T^{5/3}$  en fonction de  $\theta$  (Fig. VI 32).



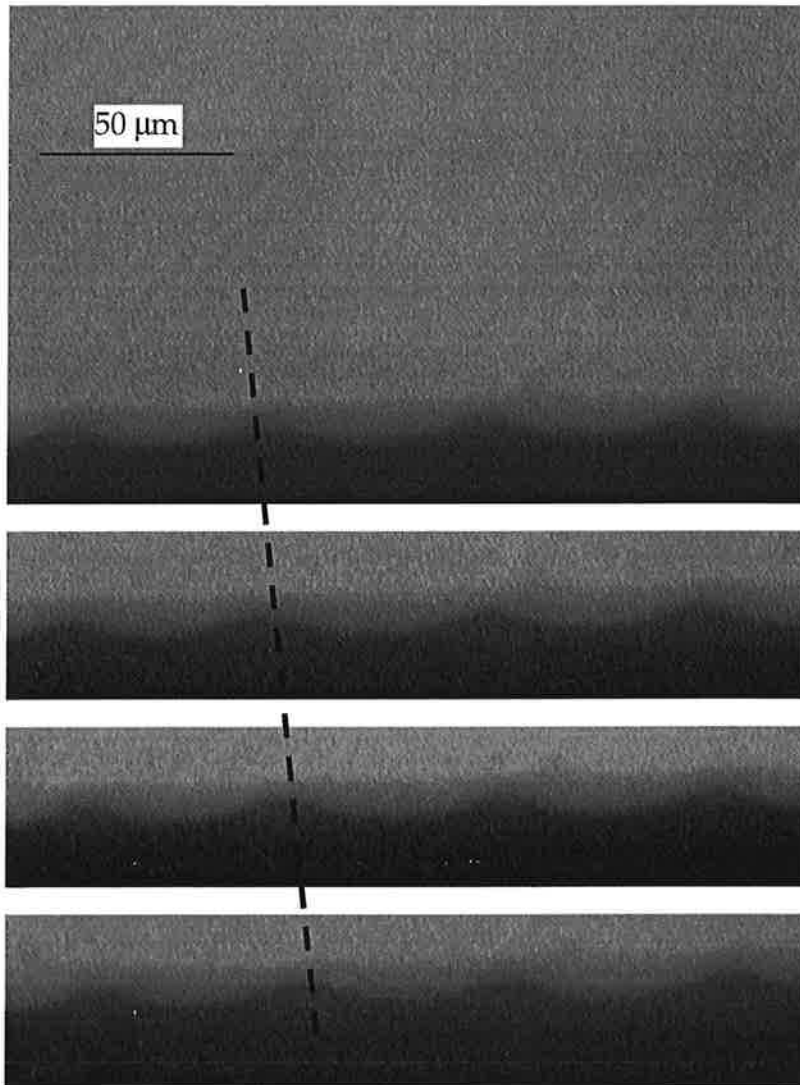


Figure VI 31: Montage montrant la dérive des cellules. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la Fig. VI 21. Les photographies ont été prises toutes les 3 minutes.

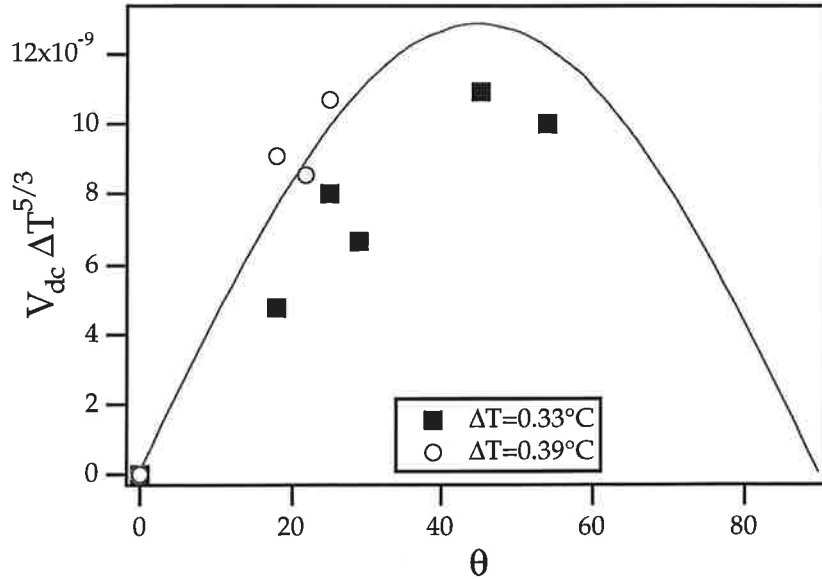


Figure VI 32: Vitesse de dérive au seuil "corrigée" en fonction de l'angle d'inclinaison des stries  $\theta$ . En trait plein, la courbe calculée à l'aide des valeurs des coefficients de diffusion que nous avons mesurées.

$\beta$ ) Fusion.

Souvent, l'instabilité de Mullins-Sekerka en fusion est masquée par la nucléation. Ce ne fut pas le cas ici, et nous avons pu faire une étude complète de l'instabilité.

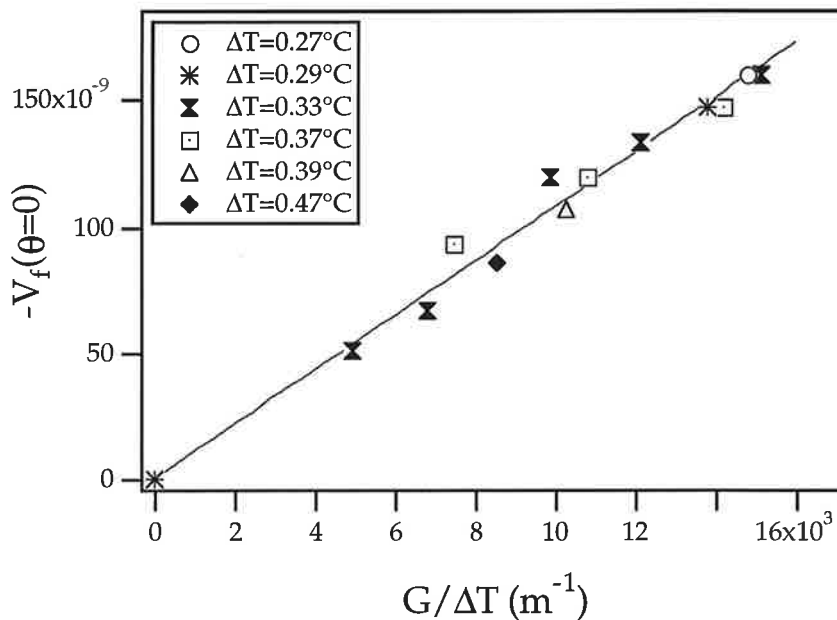


Figure VI 33: Vitesse critique en fusion à  $\theta=0$ , en fonction de  $G/\Delta T$ . La courbe en trait plein est le meilleur ajustement avec la loi VI 31.

Comme pour la croissance, nous allons tout d'abord étudier l'influence du gradient sur la vitesse critique. Pour cette étude, nous avons d'abord choisi  $\theta=0$ . Pour cette orientation, la vitesse critique s'écrit d'après l'équation VI 31:

$$V_f = - \sqrt{\frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}} \frac{(D_L + K D_S) G}{K \Delta T}$$

Sur la figure VI 33 sont présentés nos résultats expérimentaux. Le meilleur ajustement théorique avec la loi précédente, nous donne le rapport d'anisotropie:

$$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \approx 14.4 \quad (\text{VI 37})$$

puisque nous connaissons  $D_L + K D_S$  d'après (VI 36).

Pour  $\Delta T = 0.33^{\circ}\text{C}$ , nous avons également tracé la longueur d'onde au seuil en fonction du gradient de température (Fig. VI 34).

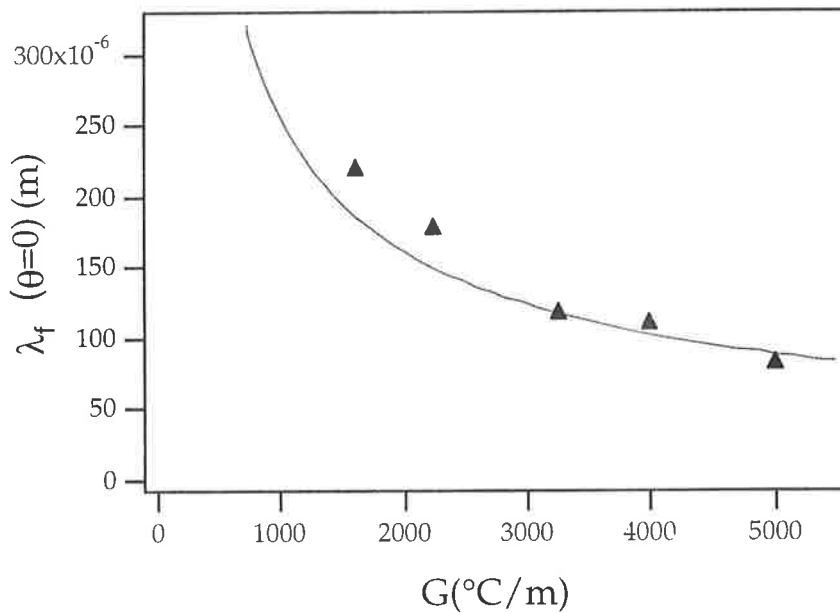


Figure VI 34: Longueur d'onde au seuil en fonction du gradient de température. Pour ces mesures,  $\Delta T = 0.33^{\circ}\text{C}$ . En trait continu, la courbe représentant la longueur d'onde au seuil d'instabilité (Eq. VI 32).

Contrairement aux expériences réalisées en croissance, la longueur d'onde expérimentale en fusion est très proche de sa valeur théorique. Un bon accord avec la théorie est également constaté sur l'évolution de la

longueur d'onde critique en fonction de l'angle d'inclinaison des stries  $\theta$  à gradient fixé (Fig. VI 35).

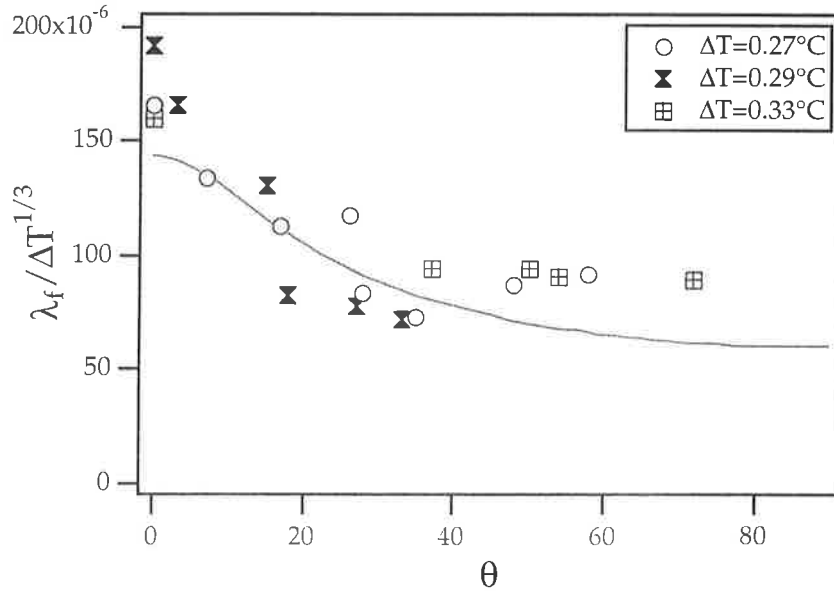


Figure VI 35: Longueur d'onde "corrigée" en fonction de l'angle d'inclinaison des stries. Le gradient de température est maintenu constant et égal à 4 000°C/m. La courbe en trait plein est la courbe théorique donnée par l'équation VI 32.

Etudions maintenant l'influence de  $\theta$  sur la vitesse critique. Son expression en fusion, donnée par l'équation (VI 32):

$$V_f = - \frac{(D_{//} \sin^2\theta + D_{\perp} \cos^2\theta) G}{\Delta T} \frac{D_L + K D_S}{K D_S}$$

peut encore s'écrire:

$$V_f = - \left[ \sqrt{\frac{D_{\perp}}{D_{//}}} + \left( \sqrt{\frac{D_{//}}{D_{\perp}}} - \sqrt{\frac{D_{\perp}}{D_{//}}} \right) \sin^2\theta \right] \frac{(D_L + K D_S) G}{K \Delta T} \quad (\text{VI } 38)$$

Sur la figure VI 36, nous avons tracé  $-V_f \Delta T$  en fonction de  $\theta$  et cherché le meilleur ajustement des points expérimentaux avec une loi en  $\alpha + \beta \sin^2\theta$ . De cette façon, nous obtenons à nouveau, mais de façon indépendante par rapport aux résultats précédents, la valeur du rapport des coefficients de diffusion dans le solide, ainsi que  $D_L + K D_S$ :

$$D_L + 0.93 \sqrt{D_{//} D_{\perp}} \approx 3.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{VI } 39)$$

et

$$\frac{D_{//}}{D_{\perp}} \approx 15.3 \quad (\text{VI } 40)$$

L'accord avec les relations précédentes (VI 36 et VI 37) est excellent.

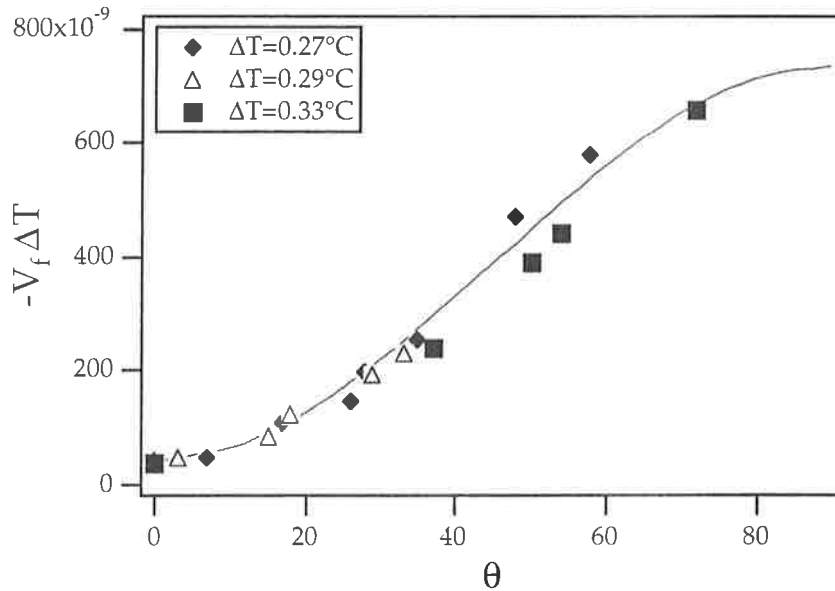


Figure VI 36: Vitesse critique de fusion "corrigée" en fonction de  $\theta$ . Le gradient de température est fixe et égal à  $4\ 000^\circ\text{C}/\text{m}$ . La courbe continue est le meilleur ajustement en utilisant la loi VI 38.

Comme en croissance, nous avons également observé une dérive des cellules (Fig. VI 37), dont la vitesse au seuil est donnée par la relation VI 33:

$$V_{df} = -\frac{G (D_L + K D_S)}{\Delta T \ 2 \ K} \left( \sqrt{\frac{D_{//}}{D_{\perp}}} - \sqrt{\frac{D_{\perp}}{D_{//}}} \right) \sin(2\theta) \quad (\text{VI } 41)$$

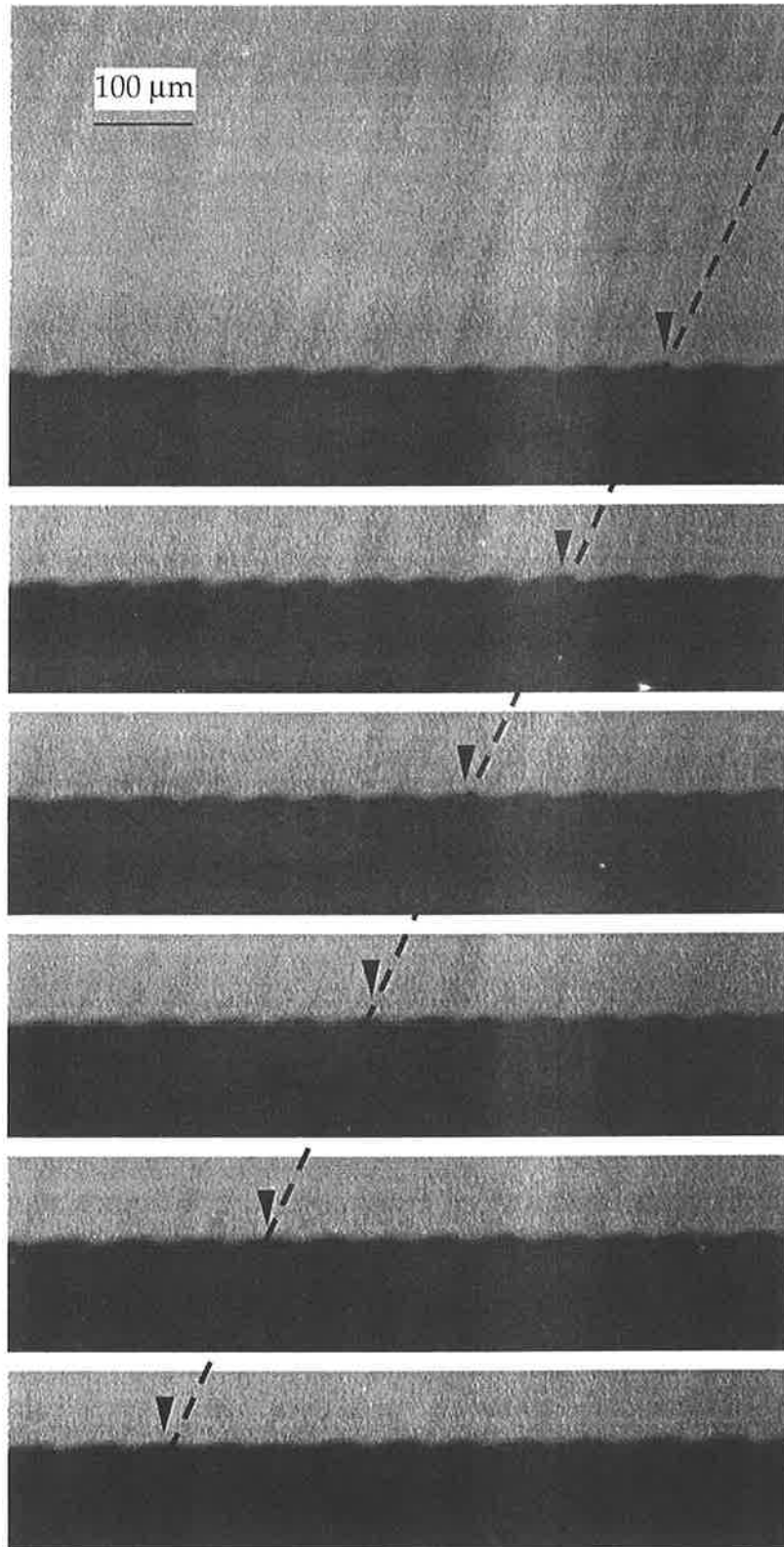


Figure VI 37: Montage de photographies prises toutes les 4 minutes.  
 $G=4\ 000^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T=0.27^{\circ}\text{C}$ ,  $V_f=-0.45\ \mu\text{m/s}$ ,  $\theta=18^{\circ}$ .

Nous pouvons donc en cherchant la vitesse de dérive sous la forme  $V_{df} = c^{ste} \sin(2\theta)$  trouver une nouvelle relation entre les coefficients de diffusion (Fig. VI 38).

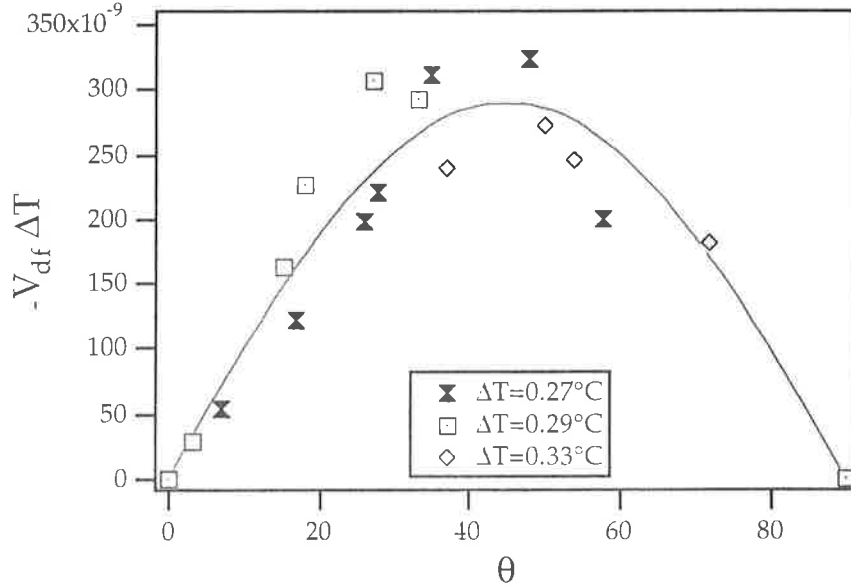


Figure VI 38: Vitesse de dérive "corrigée" en fonction de l'angle  $\theta$ . Le gradient de température est de  $4\ 000^\circ\text{C}/\text{m}$ . La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement possible en utilisant la relation Eq. VI 41.

Le meilleur ajustement avec les points expérimentaux donne:

$$\left( \sqrt{\frac{D_{//}}{D_{\perp}}} - \sqrt{\frac{D_{\perp}}{D_{//}}} \right) (D_L + K D_S) \approx 1.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{VI 42})$$

Compte tenu des précédentes relations (Eq. VI 36, 37, 39 et 40), nous trouvons que la quantité  $\left( \sqrt{\frac{D_{//}}{D_{\perp}}} - \sqrt{\frac{D_{\perp}}{D_{//}}} \right) (D_L + K D_S)$  est comprise entre  $1.33 \cdot 10^{-10}$  et  $1.42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Le résultat VI 42 est par conséquent tout à fait compatible avec les résultats déjà obtenus.

Faisons une dernière remarque avant de conclure cette partie. Coriell et Coll. [10] ont en effet montré que l'anisotropie de la cinétique (voir le paragraphe 7a) provoquait également une dérive des cellules. Or, nous venons d'interpréter l'ensemble de nos résultats sans tenir compte de cet effet, ce qui suggère qu'il est négligeable. Nous le montrerons plus tard de façon plus convaincante dans le paragraphe consacré aux effets cinétiques.

d) Conclusion: valeurs des trois coefficients de diffusion.

Il s'agit maintenant de donner les valeurs des coefficients de diffusion. Les équations VI 36, 37, 39, 40 et 42 étant compatibles, nous garderons:

$$\frac{D_{//}}{D_{\perp}} \approx 15 \pm 0.5$$

et

$$D_L + 0.93 \sqrt{D_{//} D_{\perp}} \approx 3.9 \pm 0.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} .$$

Enfin les expériences menées en orientation homéotrope donnent:

$$D_L + 0.93 D_{\perp} \approx 3.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

La résolution de ces équations donnent:

$D_L = 3.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{//} = 2.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{\perp} = 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

Nous retiendrons pour l'instant que:

- pour la diffusion de "grosses molécules" (dans le cas présent, les impuretés), l'anisotropie de diffusion dans la phase hexagonale est élevée.
- la diffusion de l'impureté dans la phase micellaire se fait à peu près aussi vite que parallèlement aux colonnes dans la phase hexagonale.

Nous avons réalisé des mesures en RMN du coefficient de diffusion de la molécule de C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> en phase micellaire (Cf. Annexe ), et trouvé une valeur comparable à celle obtenue pour l'impureté. Cela suggère, comme nous le pensions dans notre schéma de dégradation, que l'impureté a une structure moléculaire proche du surfactant.

Enfin, vérifions les hypothèses:

$$k \gg \frac{V}{2 D_L} \text{ et } k \gg \frac{V}{2 D_s}$$



En croissance, sachant que  $V_c = (D_L + K D_S) \frac{G}{\Delta T}$ , cela revient à montrer que

$$k \gg 0.6 G/\Delta T \text{ et } k \gg 2.7 G/\Delta T.$$

Dans nos expériences,  $G \approx 4000^\circ\text{C}/\text{m}$  et  $\Delta T \approx 0.3^\circ\text{C}$ . Nous avons mesuré  $k_c \approx 100\,000 \text{ m}^{-1}$ , ce qui donne:

$$100\,000 \gg 2.7 \times 4000 / 0.3 \approx 35\,000.$$

Les approximations faites sont donc raisonnablement vérifiées.

Remarquons qu'en orientation homéotrope, il faut remplacer  $D_S$  par  $D_\perp$ . Comme  $D_\perp \sim D_S/4$ , l'approximation  $k \gg \frac{V}{2 D_\perp}$  n'est plus vérifiée. Ce n'est pas grave puisque la diffusion dans la phase solide est dans ce cas négligeable ( $D_L \gg D_\perp$  ce qui est vérifié a posteriori). On peut d'ailleurs aller plus loin dans la discussion des approximations faites car dans ce cas simple, seule compte la diffusion dans le liquide. Par exemple, nous avons recalculé le coefficient de diffusion, d'abord sans aucune approximation, puis avec la seule approximation que  $k \gg \frac{V}{2 D_L}$  sans négliger la capillarité. Nous avons fait ce calcul numérique avec l'aide du logiciel Mathematica sur Macintosh. Nous avons trouvé que par rapport à notre double approximation (vecteur d'onde très grand devant l'inverse de la demi-longueur de diffusion [dans le liquide et dans le cristal liquide] et capillarité négligeable), la valeur de  $D_L$  ainsi trouvée est plus petite d'environ 25% dans le premier cas et de 15% dans le second.

Nous en déduisons qu'en croissance directionnelle l'approximation habituelle  $k \gg \frac{V}{2 D_L}$  (et  $k \gg \frac{V}{2 D_S}$ ) est très souvent applicable et que le signe " $\gg$ " ne signifie pas supérieur d'un facteur dix, mais plutôt deux ou trois.

Suite à ces remarques, on peut faire deux objections:

- Pourquoi ne pas avoir fait aussi un calcul "exact" en orientation planaire pour s'affranchir des erreurs dues aux différentes approximations?

Parce que, dans le cas général où les racines  $a_L$  et  $a_S$  ne sont pas simplifiées, les équations à résoudre deviennent rapidement inextricables. D'autre part, nous l'avons vu, il y a beaucoup d'incertitudes expérimentales (Paragraphe 4 a de ce chapitre), ce qui rend superflu un traitement numérique "exact".

- Pourquoi ne pas avoir pris les valeurs calculées dans le cas homéotrope sans approximation avant d'en déduire les autres coefficients en utilisant les formules approchées?

Parce que l'on fait globalement moins d'erreurs en restant au même niveau d'approximation tout au long d'une étude, plutôt qu'en utilisant divers degrés d'approximation selon les cas.

Soulignons enfin qu'en fusion, les approximations faites sont meilleures puisque les vitesses sont plus petites qu'en croissance.

e) Effets non linéaires en croissance et en fusion.

A partir du seuil de l'instabilité en croissance, nous avons augmenté la vitesse (jusqu'à 10 fois la vitesse critique), et constaté que la longueur d'onde diminue fortement (Fig. VI 39).

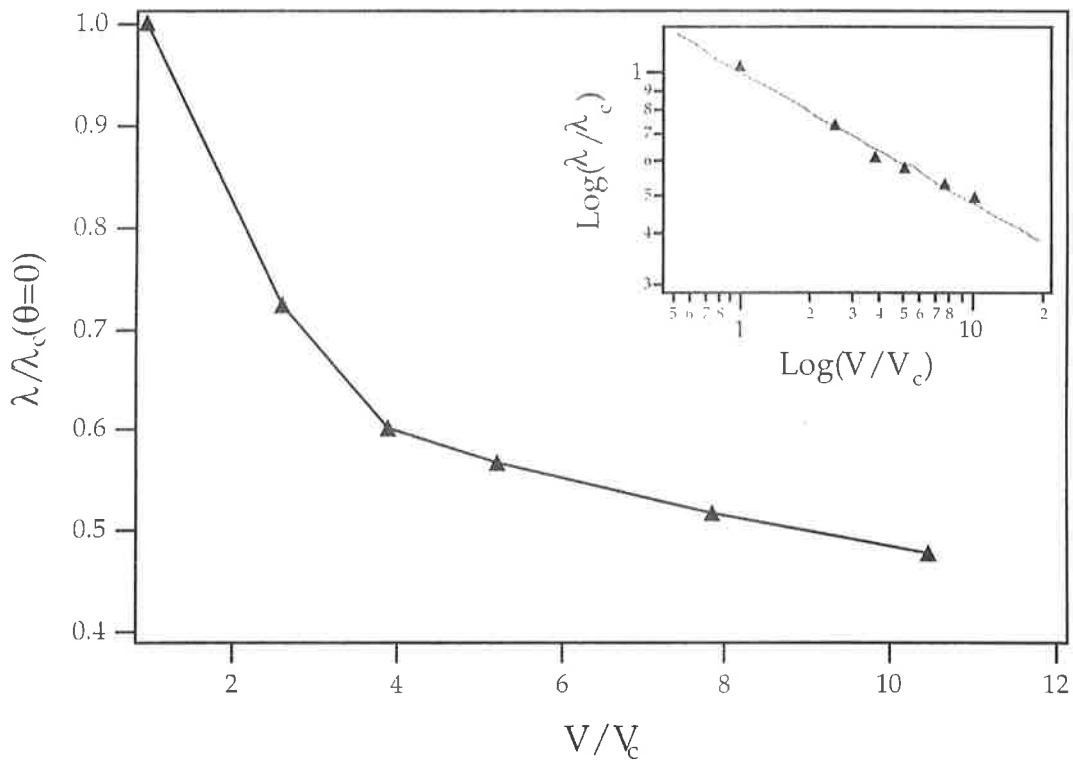
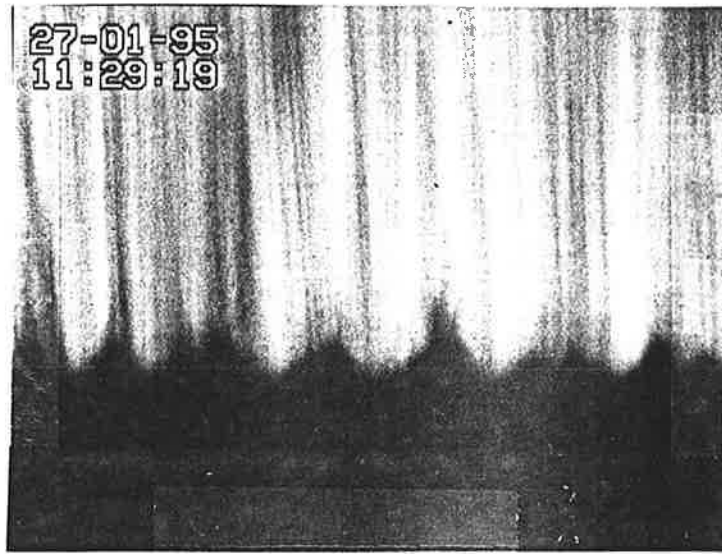


Figure VI 39: Variation de longueur d'onde en fonction de la vitesse de tirage. La longueur d'onde chute d'un facteur 2 pour une vitesse d'environ 5 fois la vitesse critique. En petit, nous avons tracé le graphe en coordonnées logarithmiques. Le meilleur ajustement par une loi puissance donne  $\lambda \sim V^{-0.32}$ .

Nous avons trouvé une loi de la forme:  $\lambda \sim V^{-0.32}$ . Différentes études réalisées en croissance sur d'autres produits ont montré que l'exposant était compris entre -0.25 et -0.5.

A ces grandes vitesses, l'ondulation n'est plus sinusoïdale et des cellules profondes se développent (Fig. VI 40).



100  $\mu\text{m}$

Figure VI 40: Interface liquide isotrope-phase hexagonale en orientation planaire, largement au dessus du seuil en croissance ( $V \approx 10 V_c$ ).

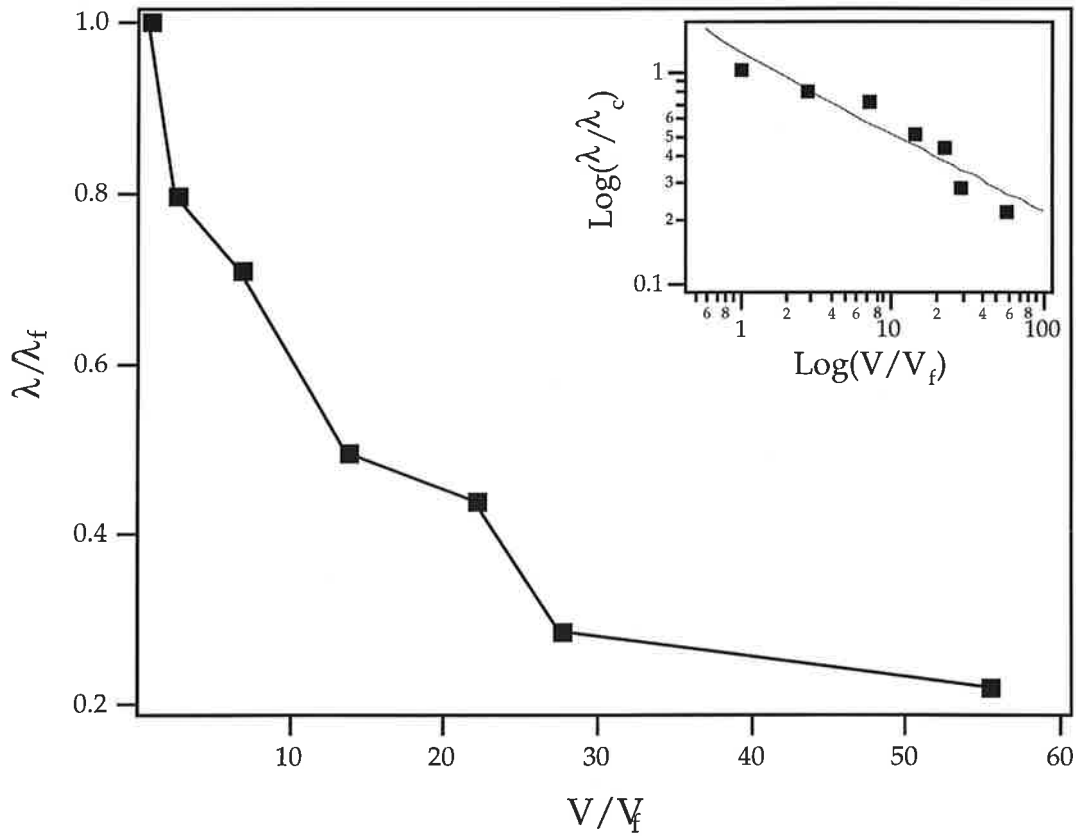


Figure VI 41: Evolution de la longueur d'onde avec la vitesse. Les stries font avec le gradient un angle  $\theta$  constant, égal à 0. Dans l'encadré, nous avons tracé le même graphe en coordonnées logarithmiques. Le meilleur ajustement par une loi puissance donne  $\lambda \sim V^{-0.37}$ .

Nous avons refait la même chose en fusion et observé l'évolution de la sinusoïde initiale avec l'augmentation de la vitesse et en particulier la variation de la longueur d'onde (Fig. VI 41). Jusqu'à environ  $V \approx 10 V_f$ , bien que la nucléation gêne l'observation de l'interface, nous pouvons mesurer une longueur d'onde moyenne des cellules. Au delà, des structures plus nettes apparaissent. Le comportement trouvé est de la forme:  $\lambda \sim V^{-0.37}$ , du même type qu'en croissance. Les cellules sont de plus en plus profondes, la longueur d'onde dépendant bien sûr de l'orientation de stries. Nous avons aussi noté que les cellules avaient tendance à s'étirer le long d'une direction parallèle aux stries (Fig. VI 42).

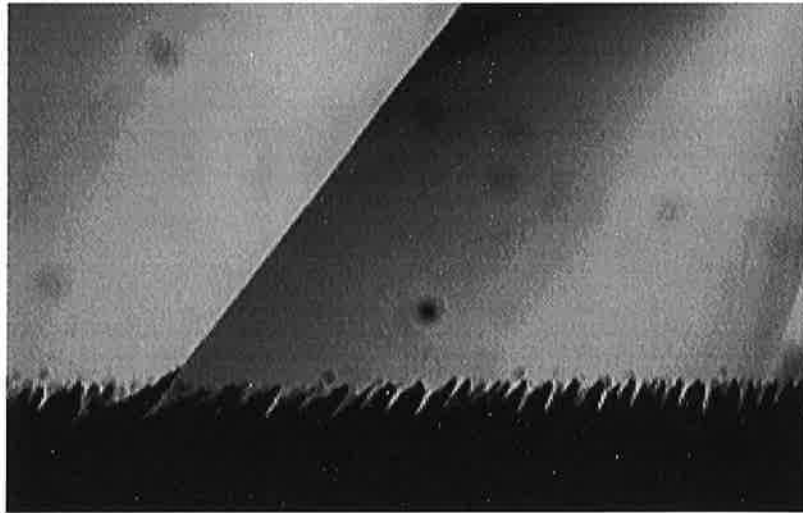


Figure VI 42: Aspect du front pour une vitesse proche de  $60 V_c$  en fusion. Celles-ci n'ont pas la même orientation selon l'angle d'inclinaison des stries  $\theta$ .

## 5) Croissance directionnelle: effet azéotrope.

Misbah [4] a étudié l'instabilité de Mullins-Sekerka au voisinage d'un point azéotrope. Sa motivation était de trouver de nouveaux systèmes permettant d'explorer, dans des expériences de croissance directionnelle usuelles, la courbe de stabilité marginale (Fig. VI 16) dans son ensemble. En effet, il prévoit que la forme du diagramme de phase près du point azéotrope donne lieu à une forte réduction d'échelle de la courbe de bifurcation. Toutefois, nous n'avons pas réellement pu tester cet effet, notamment sur le  $G_{\max}$  qui reste inaccessible à notre expérience puisqu'en dessous de  $0^\circ\text{C}$  ou au dessus de  $70^\circ\text{C}$ , notre mélange change de structure ou se détériore. L'exploration de la courbe de bifurcation dans son ensemble n'est pas donc réalisable, même près de ce point particulier.

Le calcul de Misbah a été réalisé avec une approximation raisonnable pour des métaux, à savoir que la diffusion dans le solide est négligeable. Mais nous avons pu nous en apercevoir dans l'étude précédente, cette hypothèse n'est pas réaliste dans notre mélange lyotrope. Nous avons donc complété son calcul en considérant la diffusion dans le solide ainsi que son anisotropie (diffusion parallèle et perpendiculaire aux colonnes).

Nous avons bien observé l'instabilité annoncée par Misbah dans le mélange lyotrope. De la confrontation avec le modèle théorique, nous en avons déduit des renseignements sur la diffusion du champ de concentration dans la phase hexagonale et dans la phase liquide.

### a) Equations de base.

Nous considérons un mélange binaire de  $C_{12}EO_6/H_2O$  de concentration massique en surfactant  $C (=C_{C_{12}EO_6})$ .

Les tubes de concentrations différentes sont maintenus au réfrigérateur afin d'éviter la dégradation du surfactant, et de pouvoir négliger les impuretés.

Au point azéotrope, la concentration est  $C_0$  et la température  $T_0$ . La concentration du mélange choisi est  $C_\infty$ . Nous posons

$$u=C-C_0$$

(et  $u_\infty=C_\infty-C_0$ ), l'écart en concentration par rapport à l'azéotrope.

Dans le cas d'un mélange binaire dilué, le liquidus et le solidus sont des droites de pentes  $m_L$  et  $m_s$ . Dans le cas d'un quasi-azéotrope auquel nous nous intéressons maintenant, le solidus et le liquidus sont des paraboles de courbures au point azéotrope:

$$\alpha_{L,s} = \frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 T_{L,s}}{dC_{L,s}^2} \right]_{C=C_0}$$

L se réfère au liquidus, s au solidus.

Par analogie avec le cas dilué, nous définissons le coefficient de partage:

$$K' = \sqrt{\frac{\alpha_L}{\alpha_s}}$$

Pour le système  $C_{12}EO_6/H_2O$ , nous trouvons:

$$K' = 0.81$$

Dans la suite, et sauf mention contraire, les notations sont identiques au cas du mélange binaire dilué.

Les équations de diffusion du champ de concentration  $u=C-C_0$  sont:

$$\nabla ([\mathbf{D}] \nabla u_s) + V \frac{\partial u_s}{\partial z} = \frac{\partial u_s}{\partial t} \quad \text{pour } z < \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 43)$$

$$D_L \nabla^2 u_L + V \frac{\partial u_L}{\partial z} = \frac{\partial u_L}{\partial t} \quad \text{pour } z > \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 44)$$

Les équations de diffusion de la chaleur se réduisent à:

$$\Delta T_s = 0 \quad \text{pour } z < \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 45)$$

$$\Delta T_L = 0 \quad \text{pour } z > \varepsilon \zeta(x,t). \quad (\text{VI } 46)$$

Les conditions aux limites à l'interface liquide-cristal liquide ( $z_I = \varepsilon \zeta(x,t)$ ) sont:

- pour la température:

$$T_L = T_s \quad (\text{VI } 47)$$

- pour la chaleur:

$$\mathbf{n} \cdot (\nabla T_s - \nabla T_L) = 0 \quad (\text{VI } 48)$$

- pour les impuretés (conservation locale à l'interface):

$$(u_L - u_s) \mathbf{V} \cdot \mathbf{n} = ([\mathbf{D}] \nabla u_s - D_L \nabla u_L) \cdot \mathbf{n} \quad (\text{VI } 49)$$

Nous supposons, comme dans la partie précédente, que la cinétique est instantanée. Il y a donc équilibre thermodynamique local, soit:

$$\mu_L^i = \mu_s^i \quad \text{avec } i = C_{12}EO_6, H_2O.$$

Misbah montre qu'en faisant un développement limité des potentiels chimiques autour du point azéotrope, on obtient de la même façon que dans le cas dilué:

$$u_s = K' u_L - \frac{d_0^c u_\infty \kappa}{K'} \quad (\text{VI } 50)$$

et

$$T_L = T_0 + \alpha_L u_L^2 - d_0 T_0 \kappa \quad (\text{VI 51})$$

où  $\kappa$  est la courbure de l'interface et  $d_0^c$  une longueur capillaire chimique d'expression générale:

$$d_0^c = \frac{K' (1 - C_0) d_0 \kappa}{u_\infty \left( \frac{\partial \mu_s^A}{\partial C} \right)} \left[ T_0 (\Delta S^B - \Delta S^A) - \frac{L}{\rho_s^2} \frac{\partial \rho_s}{\partial C_s} \right]$$

avec  $\rho_s$  la densité du solide,  $\Delta S^i = S_L^i - S_s^i$  où  $S_L^i$  et  $S_s^i$  sont les entropies partielles de l'espèce  $i$  dans le liquide et dans le solide. L'indice  $A$  se réfère au surfactant et l'indice  $B$  à l'eau. Ces dernières sont reliées à l'entropie  $S_{L,s}$  du mélange par le théorème d'Euler:

$$S_{L,s}^A = S_{L,s} + (1 - C_0) \frac{\partial S_{L,s}}{\partial C_{L,s}}$$

$$S_{L,s}^B = S_{L,s} - C_0 \frac{\partial S_{L,s}}{\partial C_{L,s}}$$

L'équation VI 51 est la relation de Gibbs-Thomson correspondant à un quasi-azéotrope. La dépendance avec la concentration est ici quadratique et non pas linéaire. Cela est dû au fait que le point azéotrope se situe à un extrémum du diagramme binaire.

Les conditions aux limites à l'infini sont identiques.

### b) Résolution pour un front plan stationnaire.

On résout le système d'équations VI 43 à VI 51 dans le cas du front plan stationnaire:  $z_I = 0$ . Nous trouvons (les équations étant identiques au cas dilué, il suffit de remplacer  $K$  par  $K'$  et  $C$  par  $u$ ):

$$u_s = u_\infty \quad \text{pour } z < 0$$

$$u_L = u_\infty \left( 1 + \frac{(1 - K')}{K'} \exp\left(-\frac{V z}{D_L}\right) \right) \quad \text{pour } z > 0$$

$$T_s = T_i + G z \quad \text{pour } z < 0$$

$$T_L = T_i + G z \quad \text{pour } z > 0$$

avec  $T_i = T_0 + \frac{\alpha_L u_\infty^2}{K'^2}$  la température de l'interface et  $G$  le gradient de température.

### c) Analyse de stabilité linéaire du front plan.

Nous cherchons à connaître l'évolution de l'interface subissant une petite perturbation sinusoidale:

$$z_1 = \varepsilon \zeta_1(x, t) = \varepsilon e^{i k x} e^{\sigma t}$$

La démarche étant identique à celle du paragraphe 2 e) de ce chapitre, et les racines  $a_L$ ,  $a_s$ ,  $b_L$ , et  $b_s$  étant les mêmes, nous donnons directement l'équation de dispersion:

$$\begin{aligned} & \sigma u_\infty^2 \left( \frac{1-K'}{K'} + \frac{K'}{2 \alpha_L u_\infty} (V - \sqrt{V^2 + 4 D_L^2 k^2 + 4 D_L \sigma}) (G + d_0 T_0 k^2 - 2 \alpha_L \right. \\ & \left. u_\infty^2 \frac{V (K' - 1)}{K'^2 D_L}) - \frac{K'^2}{2 \alpha_L u_\infty} (V + \sqrt{4 D_s^2 k^2 + V^2 + 4 D_{12} i k V + 4 D_{22} \sigma}) \right) \\ & (G + d_0 T_0 k^2 - \frac{d_0^c u_\infty^2 2 \alpha_L k^2}{K'^3}) = 0 \end{aligned} \quad (VI 52)$$

La limite de stabilité est donnée par les deux relations

$$\sigma_R = 0 \text{ et } \frac{\partial \sigma_R}{\partial k} = 0.$$

### d) Solutions dans le régime des petites vitesses.

Dans ce cas particulier qui correspond à nos expériences (ce que l'on vérifiera plus tard), nous pouvons faire les approximations:

$$k \gg \frac{V}{2 D_L} \text{ et } k \gg \frac{V}{2 D_s}$$

Cela permet de simplifier les racines complexes de la relation de dispersion et de séparer ensuite facilement partie réelle et partie imaginaire:



$$2 \alpha_L u_\infty^2 \frac{(1-K')}{K'^2} \sigma_{I=K'} \left[ G + k^2 (d_0 T_0 - d_0^c \frac{u_\infty^2 2 \alpha_L}{K'^3}) \right] \frac{D_{12} V}{2 D_s} \quad (\text{VI } 53)$$

$$2 \alpha_L u_\infty^2 \frac{(1-K')}{K'^2} \sigma_{R=G} V \frac{(1-K')}{2} - \frac{\alpha_L u_\infty^2 (K'-1) V^2}{K'^2 D_L} - k \left[ G (D_L + K' D_s) - 2 \alpha_L u_\infty^2 V \frac{(K'-1)}{K'^2} \right] + k^2 (d_0 T_0 V \frac{(1-K')}{2} + d_0^c \alpha_L u_\infty^2 V / K'^2) - k^3 \left[ d_0 T_0 (D_L + K' D_s) - d_0^c \alpha_L u_\infty^2 2 D_s / K'^2 \right] \quad (\text{VI } 54)$$

Remarquons d'abord que dans le cadre de nos approximations, le terme en  $k^2$  dans l'équation VI 54 est négligeable devant celui en  $k^3$ .

Il nous faut ensuite connaître l'ordre de grandeur du terme de capillarité chimique. Misbah a estimé que:

$$|d_0^c| \leftarrow \frac{10^{-2} T_0 K'^3}{-2 \alpha_L u_\infty} d_0$$

Pour des concentrations éloignées d'environ 5% de la concentration azéotrope, cela donne:

$$|d_0^c| < 5 \cdot 10^{-2} d_0 \quad (\text{VI } 55)$$

Cette inégalité permet de savoir si le terme  $d_0^c$  est important ou non dans les équations VI 53 et VI 54. Il faut pour cela comparer  $d_0^c \frac{u_\infty^2 2 \alpha_L}{T_0 K'^3}$  à  $d_0$ . Le premier terme donne pour un écart en concentration  $u=5\%$ :  $10^{-2} d_0^c$ . Il en résulte, compte tenu de l'inégalité VI 55, que nous pouvons négliger complètement l'influence de la longueur capillaire chimique  $d_0^c$  dans notre problème. En fait, Misbah a démontré que ce terme n'était pertinent que pour certains mélanges binaires, comme le mélange  $^3\text{He}-^4\text{He}$ .

Reste, pour trouver le seuil d'instabilité, à écrire que  $\frac{\partial \sigma_R}{\partial k} = 0$  et  $\sigma_R = 0$ . La première condition donne à l'aide de l'équation VI 54:

$$G = \frac{2 \alpha_L u_\infty^2 (K'-1) V_c}{K'^2 (D_L + K' D_s)} - 3 d_0 T_0 k_c^2 \quad (\text{VI } 56)$$

La seconde conduit à la relation suivante en remplaçant  $G$  par l'expression VI 56 dans l'équation VI 54:

$$k_c = \left( \frac{\alpha_L (K'-1) u_\infty^2 (D_L + D_s) V_c^2}{2 K' d_0 T_0 D_L (D_L + K' D_s)^2} \right)^{1/3} \quad (\text{VI } 57)$$

Les équations VI 56 et VI 57 nous permettent d'obtenir une seule équation dont  $V_c$  est la solution. Comme dans le cas du mélange binaire dilué, nous négligerons le terme capillaire dans l'équation VI 56, ce qui donne:

$$V_c = \frac{G K'^2 (D_L + K' D_S)}{2 \alpha_L u_\infty^2 (K' - 1)} \quad (\text{VI 58})$$

Pour que l'expression VI 58 soit un peu plus lisible, nous pouvons l'exprimer en fonction de  $\Delta T = T_L - T_s$  qui est la quantité mesurée qui nous permet de nous situer dans le diagramme de phase.

Comme  $\Delta T = \alpha_L u_\infty^2 (K' - 1) \frac{(1 + K')}{K'^2}$ , l'expression VI 58 devient:

$$V_c = \frac{(1 + K') (D_L + K' D_S) G}{2 \Delta T} \quad (\text{VI 59})$$

tandis que l'équation VI 57 s'écrit maintenant:

$$k_c = \left( \frac{K' (1 + K') (D_L + D_S) G^2}{8 d_0 T_0 D_L \Delta T} \right)^{1/3} \quad (\text{VI 60})$$

L'équation VI 53 donne aussi la vitesse de dérive au seuil  $V_{dc}$ .

$$V_{dc} = \frac{K' (1 + K') G V_c (D_{//} - D_{\perp}) \cos\theta \sin\theta}{4 \Delta T D_S k_c} \quad (\text{VI 61})$$

Nous remarquons que les solutions sont complètement symétriques par rapport à la concentration azéotrope. L'écriture en  $\Delta T$  est également plus pertinente que celle en  $C_\infty$  puisque c'est la quantité mesurée après remplissage des échantillons (un séchage ou une légère hydratation sont difficiles à exclure totalement lors de cette opération). Soulignons enfin que Misbah a montré qu'une dissymétrie n'existe que quand la longueur capillaire chimique  $d_0^c$  n'est pas négligeable.

## 6) Fusion directionnelle (effet azéotrope); Surchauffe constitutionnelle.

Contrairement au cas impur à la concentration azéotrope étudié précédemment, nous n'avons pas observé l'instabilité de Mullins-Sekerka en fusion directionnelle près du point azéotrope. La nucléation masque l'instabilité. Néanmoins, nous avons pu obtenir des relations entre les coefficients de diffusion dans la phase hexagonale en cherchant à quelle vitesse critique apparaît la nucléation. Si la nucléation est très facile, nous savons que cette vitesse est donnée par le critère de "surchauffe constitutionnelle". Ce critère doit, en revanche, être corrigé du retard à la nucléation, si celui-ci est important. Commençons par examiner ce point expérimental.

### a) Retard à la nucléation.

Lorsqu'on chauffe un échantillon en partant d'une température où n'existe que la phase hexagonale, les premières gouttes de liquide n'apparaissent pas à la température de solidus (sauf aux joints de grains): il y a un certain retard à la nucléation (Fig. VI 43).

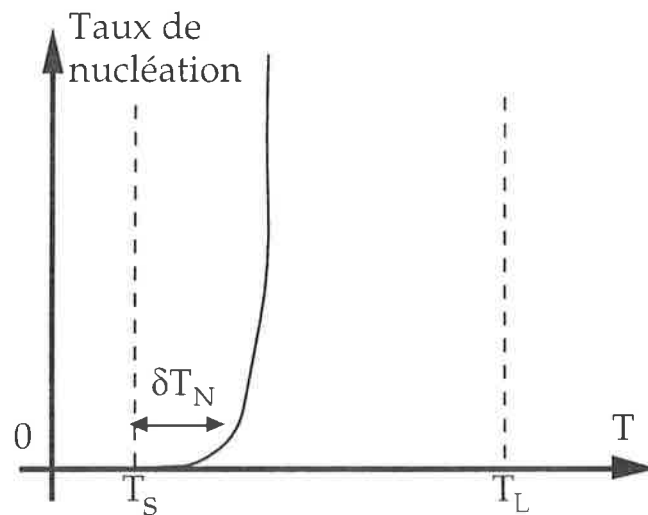


Figure VI 43: Allure de la courbe du taux de nucléation en fonction de la température (en dehors des joints de grains).

A une concentration  $C_\infty$  donnée, nous appelons  $\delta T_N(C_\infty)$  ce retard en température. Nous avons mesuré cette quantité, pour différentes concentrations et trouvé qu'elle était indépendante de la concentration:

$$\delta T_N = 0.08^\circ\text{C}$$

b) Surchauffe constitutionnelle.

Le critère de la surchauffe constitutionnelle est l'équivalent pour la fusion du critère du sous-refroidissement constitutionnel en croissance que nous avons déjà vu (VI 2d)).

Les solutions du front plan stationnaire en fusion sont:

$$u_L = u_\infty \quad \text{pour } z > 0 \quad (\text{VI } 62)$$

$$u_S = u_\infty (1 + (K' - 1) \exp(-\frac{V z}{D_{22}})) \quad \text{pour } z < 0 \quad (\text{VI } 63)$$

L'équation VI. 63 peut également s'écrire sous la forme:

$$u_S = u_\infty (1 + (K' - 1) \exp(-\frac{V (T - T_i)}{G D_{22}})) \quad (\text{VI } 64)$$

où  $T_i = T_0 + \alpha_L u_\infty^2$  est la température de l'interface.

Superposons le profil de concentration VI 64 au diagramme de phase (Fig. VI 44) (en remarquant que  $C_1 = C_0 + K' u_\infty$ ).

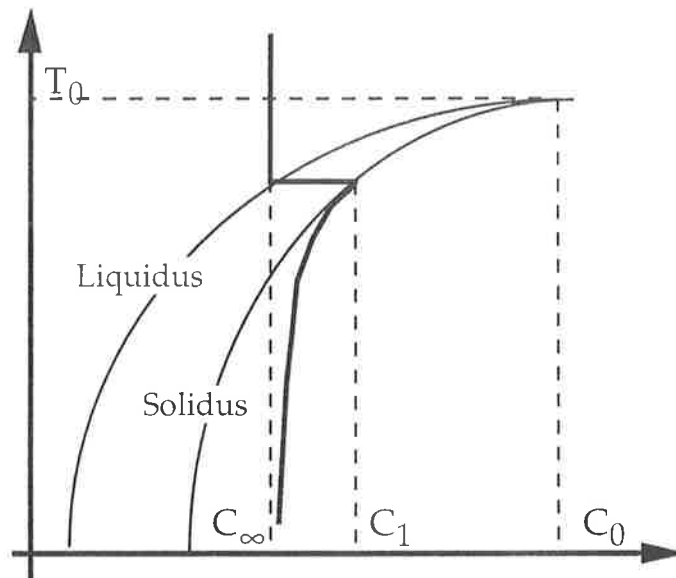


Figure VI 44: Détermination graphique du critère de "surchauffe constitutionnelle". De la nucléation en avant du front peut se produire dès que le profil de concentration pénètre dans la zone de coexistence.

Si le profil exponentiel pénètre dans la région biphasique, une partie du solide est surchauffée et donc dans un état métastable. La nucléation de gouttes de liquide peut donc apparaître devant le front. La limite a lieu

quand le profil de concentration dans la phase solide est tangent au solidus à la concentration  $C_1$ . En ce point, la pente du profil de concentration vaut

$$\frac{\partial u_s}{\partial T} (T=T_i) = - \frac{u_\infty (K'-1) V_{nuc}}{G D_{22}}$$

tandis que celle du solidus est donnée par:

$$\frac{\partial T_s}{\partial C_s} (C=C_1) = 2 \alpha_s (C_1 - C_0) = 2 \alpha_s K u_\infty$$

L'égalité entre les deux pentes donne:

$$V_{nuc} = - \frac{D_{22} G}{2 K' (K'-1) \alpha_s u_\infty^2}$$

Nous préférons écrire cette dernière équation en fonction de l'écart en température  $\Delta T$ :

$$V_{nuc} = - \frac{(D_{//} \sin^2 \theta + D_{\perp} \cos^2 \theta) G (1+K')}{2 K' \Delta T} \quad (\text{VI. 65})$$

En pratique, cette formule n'est pas correcte à cause du retard à la nucléation observé expérimentalement. Pour en tenir compte, il faut remplacer dans cette équation  $\Delta T$  par  $\text{cor}(\Delta T) \Delta T$  où  $\text{cor}(\Delta T)$  est un terme correctif dépendant de la concentration  $C_\infty$  et donc de  $\Delta T$ . Il est difficile d'accéder à la fonction  $\text{cor}$  par le calcul. Nous l'avons déterminée graphiquement pour  $\Delta T$  variant de  $0.2^\circ\text{C}$  à  $0.6^\circ\text{C}$ .

Pour cela, il suffit de tracer le profil de concentration sur le diagramme de phase comme sur la figure VI 44 en faisant varier la vitesse, ou ce qui revient au même, le paramètre  $x = \frac{V}{D_{22}}$ . Pour une concentration donnée, nous avons déterminé la valeur de  $x$  ( $=x_0$ ) pour laquelle le profil exponentiel est tangent au solidus, puis la valeur de  $x$  ( $=x_1$ ) pour laquelle ce même profil est tangent à la courbe décalée:  $T_N = T_s + \delta T_N$  (Fig. VI 45).

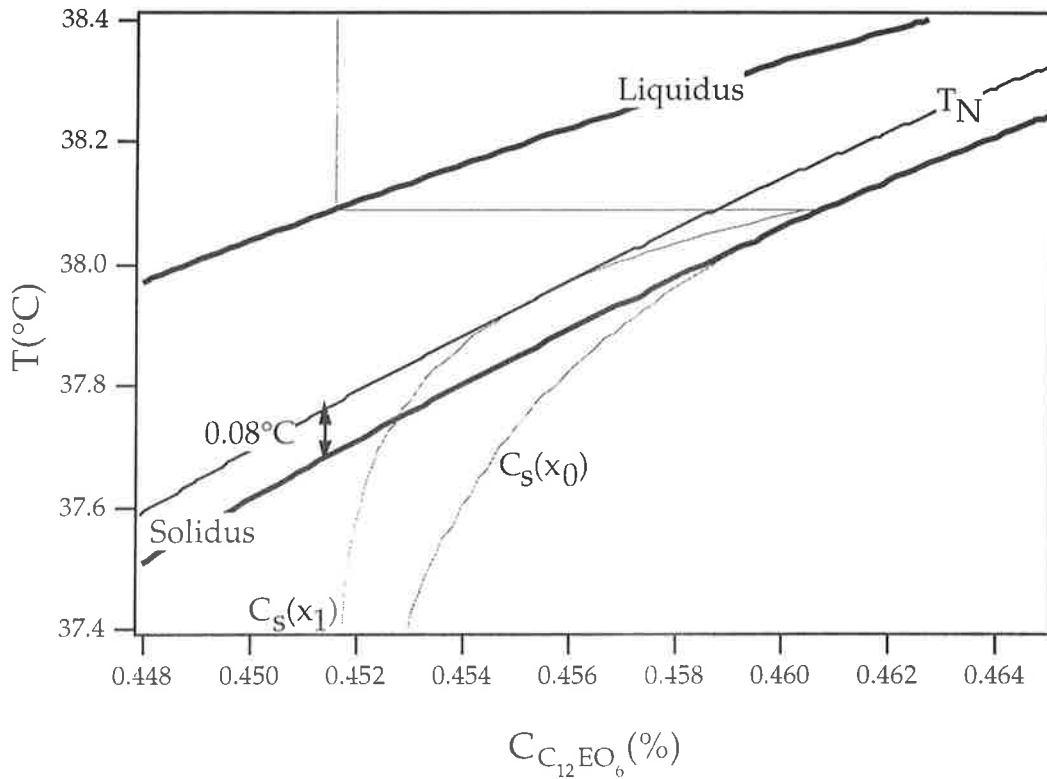


Fig. VI 45: Profils de concentration tangent au solidus ( $x_0$ ) et à  $T_N$  ( $x_1$ ). La concentration  $C_{\infty}$  est égale à 45.16% ce qui correspond à un  $\Delta T=0.4^{\circ}\text{C}$ .

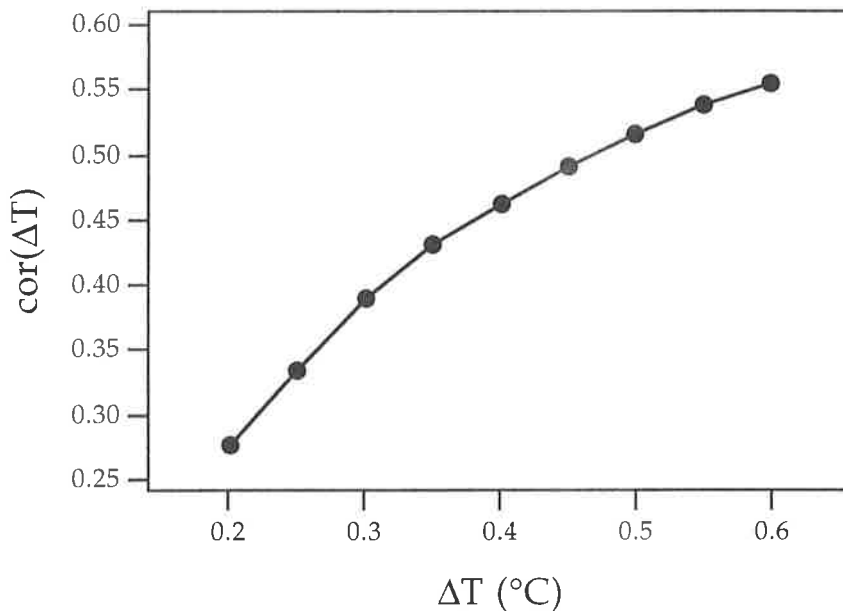


Figure VI 46:  $\text{Cor}(\Delta T)$  en fonction de l'écart en température  $\Delta T$ .

La fonction  $\text{cor}(\Delta T)$  obtenue graphiquement est montrée sur la figure VI 46. Elle montre que la correction sur la vitesse critique de nucléation est loin d'être négligeable. Par exemple, même pour des concentrations

éloignées de la concentration azéotrope  $C_0$  ( $C_\infty \approx 44\%$ , soit  $\Delta T \approx 0.6^\circ\text{C}$ ), la correction est proche de 0.5, ce qui conduit à des coefficients de diffusion réels deux fois plus petits que ceux obtenus directement à partir de la formule VI 65.

Nous utiliserons donc par la suite la relation:

$$V_{\text{nuc}} = - \frac{(D_{//} \sin^2 \theta + D_{\perp} \cos^2 \theta) G (1 + K')}{2 K' \text{cor}(\Delta T) \Delta T} \quad (\text{VI } 66)$$

Cette formule importante montre que la mesure de la vitesse de nucléation en fonction de l'angle de désorientation des stries  $\theta$  permet en principe d'obtenir les coefficients de diffusion dans la phase hexagonale.

## 7) Résultats expérimentaux: effet azéotrope.

Nous n'avons pas réussi à obtenir un deuxième échantillon homéotrope. Cependant nous verrons que les résultats expérimentaux obtenus en orientation planaire suffisent à déterminer les valeurs des trois coefficients de diffusion. Avant cela, décrivons ce qui se passe juste à la concentration azéotrope.

### a) Mesure du coefficient cinétique.

A la concentration azéotrope  $C_0$ , le front liquide-phase hexagonale doit rester stable quelle que soit la vitesse de tirage. Le mélange peut en effet être considéré comme un corps pur.

Nous avons réalisé un échantillon à une concentration proche de 50%. Puis nous avons mesuré l'écart en température entre le solidus et le liquidus: nous avons estimé que  $\Delta T < 0.02^\circ\text{C}$  sans pouvoir être plus précis. La précision du thermomètre ainsi que le petit gradient thermique présent à l'intérieur du four de croissance libre nous en empêchent.

Nous avons placé cet échantillon dans le four de croissance directionnelle où règne un gradient de température  $G = 4000^\circ\text{C/m}$ , et observé le front pour des vitesses allant de 0 à  $150 \mu\text{m/s}$  en croissance. Le front reste parfaitement plan dans cette gamme de vitesses.

En revanche, les stries de la phase hexagonale changent d'aspect avec la vitesse.

Plus précisément, jusqu'à  $15 \mu\text{m/s}$ , la phase hexagonale garde la même allure, les stries ayant la même direction que le gradient de température (Fig. VI 47).

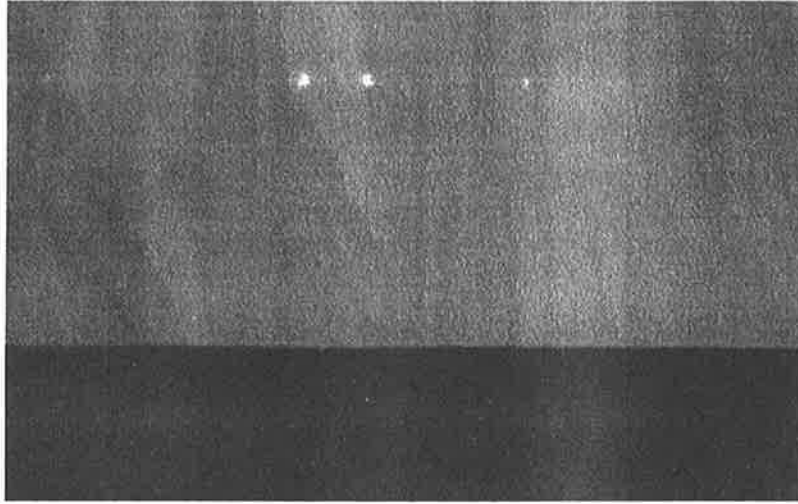


Figure VI 47: Interface liquide-phase hexagonale en orientation planaire pour des vitesses faibles ( $< 15 \mu\text{m/s}$ ). Les stries sont parfaitement parallèles entre elles et selon le gradient de température  $G$ .

Aux vitesses intermédiaires ( $15 < V < 55 \mu\text{m/s}$ ), les stries semblent se froisser. Il y a alors une plus grande désorientation des colonnes dans l'épaisseur (Fig. VI 48).

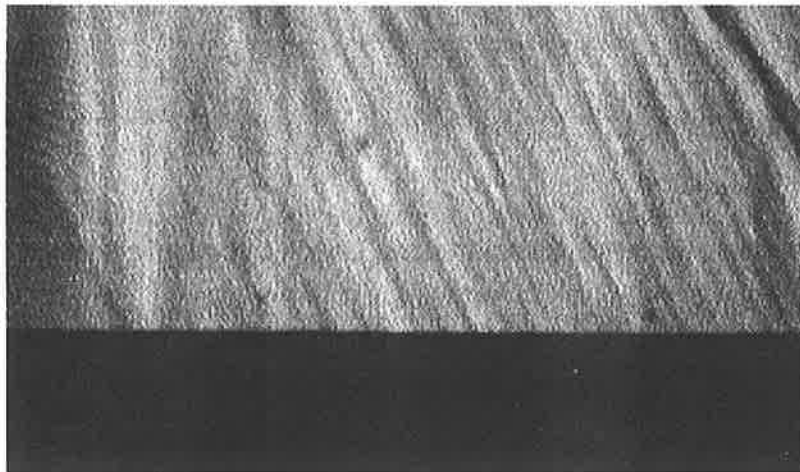


Figure VI 48: Désorganisation des stries pour des vitesses plus grandes. Les colonnes ont des orientations différentes dans l'épaisseur. L'empilement de ces couches donne l'impression de désordre.



Enfin, aux grandes vitesses ( $55 < V < 150 \mu\text{m/s}$ ), nous voyons apparaître des domaines d'orientations différentes. Cela est dû à la nucléation de la phase hexagonale (Fig. VI 49).

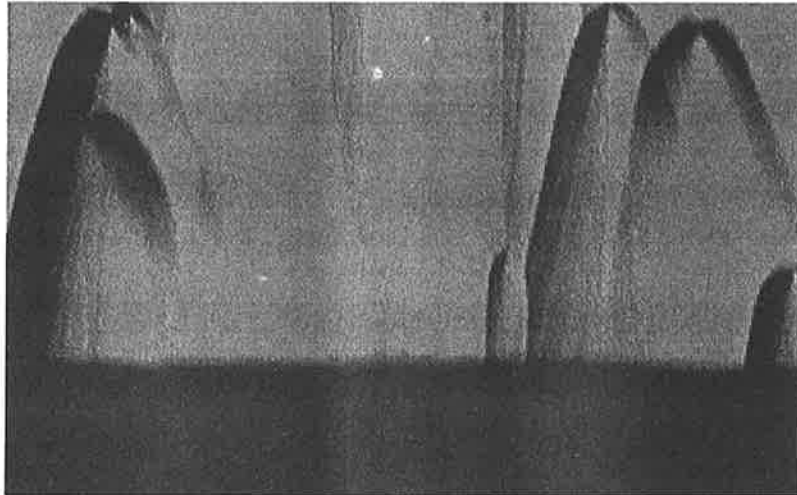


Figure VI 49: Apparition de domaines à grande vitesse. La nucléation de la phase solide est à l'origine de ces domaines. Ceux-ci seront d'autant plus nombreux que la vitesse sera élevée.

En fusion, nous n'avons observé aucune instabilité dans la même gamme de vitesses:  $0 < V < 150 \mu\text{m/s}$ . Toutefois, à partir de  $80 \mu\text{m/s}$ , il y a beaucoup de nucléation (Fig. VI 50).

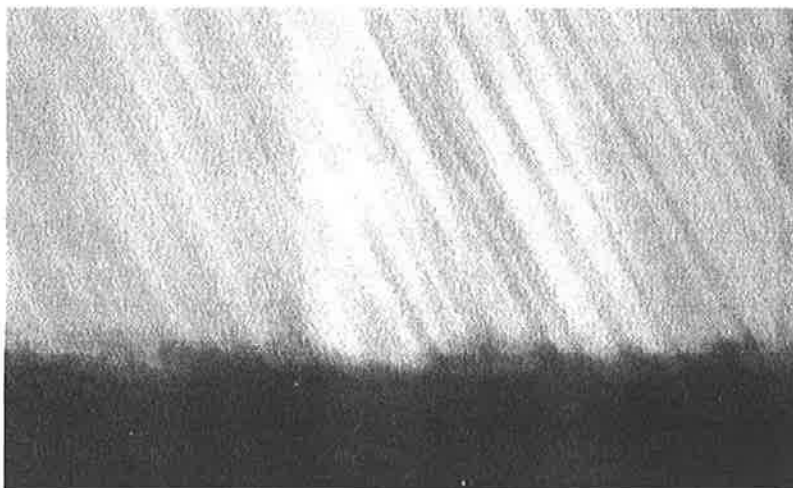


Figure VI 50: Nucléation devant le front aux grandes vitesses, en fusion.

Nous avons utilisé la grande stabilité du front aux grandes vitesses pour mesurer le coefficient cinétique en croissance et en fusion. Ce

coefficient mesure de combien il faut écarter le front de sa température d'équilibre pour qu'il avance à la vitesse imposée.

Lorsqu'on fait croître la phase hexagonale en croissance directionnelle à une vitesse  $V$ , le front cristal liquide-liquide recule vers les régions froides. Le recul, observé au microscope, est dû au recul du gradient de température  $G$  (que nous avons fixé à  $4000^\circ\text{C}/\text{m}$  dans nos expériences) et à la cinétique d'attachement des molécules qui diminue la température de l'interface de  $V/\mu$  où  $\mu$  est le coefficient cinétique. Il faut donc, en principe, mesurer le recul total du front et lui soustraire le recul du profil de température, pour estimer  $\mu$ .

Cette opération est délicate et très imprécise expérimentalement, puisqu'elle nécessite une calibration préalable du gradient thermique en fonction de la vitesse. Pour éviter cette opération, nous avons utilisé la technique de l'échantillon double, déjà proposée par Oswald et Coll. [11]. Cette technique consiste à superposer à notre échantillon, un échantillon de référence (Fig. VI 51) ayant un point de fusion comparable au notre (le plus proche possible) puis à repérer la position relative des deux fronts.

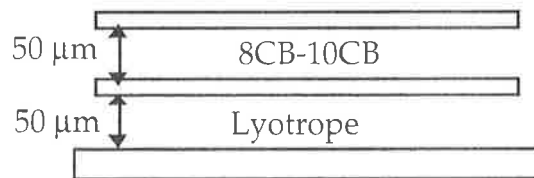


Figure VI 51: Schéma de l'échantillon double. Les deux plaques du haut ont une épaisseur de 0.5 mm, celle du bas de 1 mm.

Si la cinétique d'attachement sur le front de référence est très rapide ( $\mu \rightarrow \infty$ ), sa température est constante et la mesure du décalage  $\Delta d_1$  entre le front étudié et le front de référence donne directement:

$$\delta T_{\text{cin}} = G[\Delta d_1(V) - \Delta d_1(V=0)]$$

Cette mesure directe doit éventuellement être corrigée d'un effet dû à un gradient de température vertical qui induit un décalage supplémentaire entre les deux fronts  $\Delta d_2(V)$ . Ce décalage systématique peut facilement être mesuré en superposant deux échantillons de référence. En tenant compte de cet effet, le  $\delta T_{\text{cin}}$  devient:

$$\delta T_{\text{cin}} = G [(\Delta d_1 - \Delta d_2)(V) - (\Delta d_1 - \Delta d_2)(V=0)]$$

Pour mettre en pratique cette méthode, nous avons utilisé comme échantillon de référence, un mélange de deux cyanobiphényles (8CB et 10CB) qui présente une transition Nématique-Smectique A. En choisissant convenablement les concentrations, on obtient une température de transition proche de  $38.8^\circ\text{C}$  (diagramme de phase Fig. VI 52).

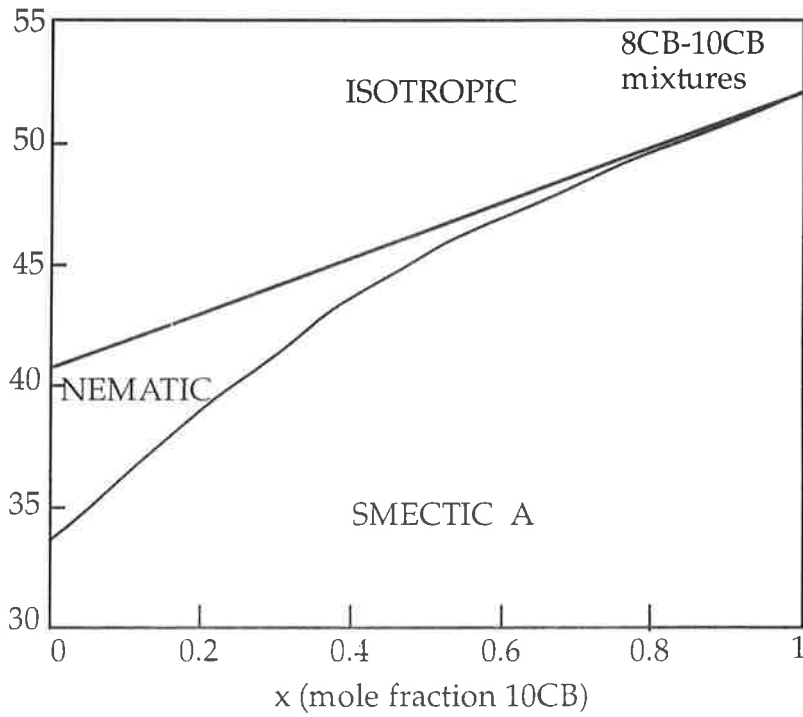


Figure VI 52: Diagramme de phase du mélange binaire 8CB-10CB d'après [12]. La température de transition smectique A-Nématique pour un mélange de fraction molaire égale à 0.24 en 10CB, est proche de 38.8 °C.

Nous savons d'autre part que la transition N-Sm A est très faiblement du premier ordre, et que la cinétique d'attachement à cette interface est très rapide [12], ce qui en fait un excellent front de référence.

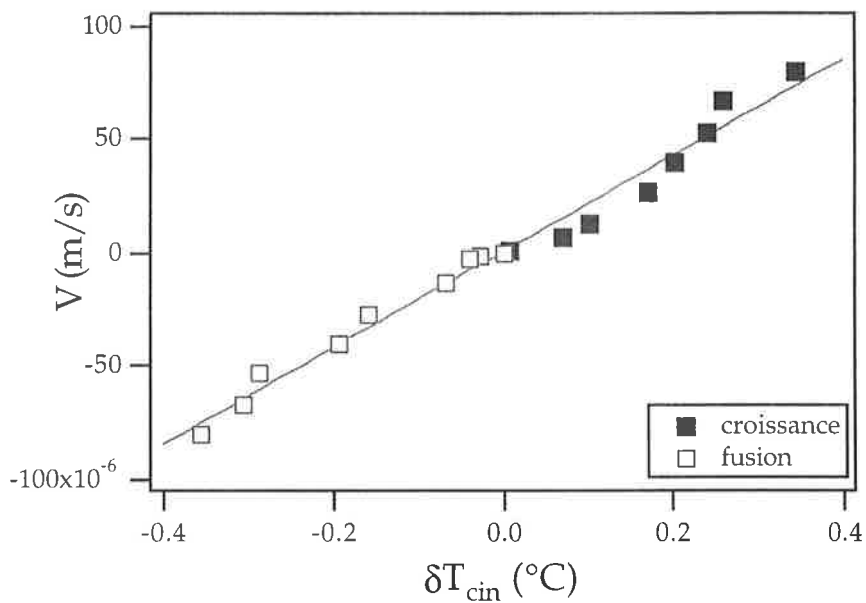


Figure VI 53: Vitesse en fonction du recul cinétique.

Le résultat des mesures de recul cinétique sont données sur la figure VI 53. On constate que la cinétique est linéaire, en croissance comme en fusion, avec le même coefficient aux erreurs près:

$$\mu=210 \pm 40 \mu\text{m/s/K}$$

Il est intéressant de comparer cette valeur à celle obtenue par Geminard et Coll. [13] dans le cristal liquide colonnaire thermotrope (discotique) HET. Dans ce matériau, la cinétique est linéaire en orientation homéotrope, et le coefficient cinétique vaut  $130 \mu\text{m/s/K}$ . En orientation planaire avec les colonnes perpendiculaires au front, la cinétique n'est plus linéaire et un peu plus rapide que pour l'orientation homéotrope. Nous n'avons pas pu vérifier s'il en était de même dans notre système à cause de l'impossibilité de faire croître la phase lyotrope dans cette orientation. De même en fusion, la nucléation est trop importante pour que la mesure soit fiable.

Il est également crucial de nous assurer que l'échauffement du front dû au rejet de chaleur latente est négligeable. Pour qu'il en soit ainsi, Gémard et Coll. [14] donnent pour critère que

$$\frac{L d \mu}{\kappa_v} \ll 1$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\kappa_v$  la conductivité thermique du verre.

Avec  $L=1.2 \cdot 10^7 \text{ erg/g}$ ,  $d \approx 50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $\mu=2.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s/K}$  et  $\kappa_v \approx 10^4 \text{ erg/cm/s/K}$ , cela revient à supposer que  $0.1 \ll 1$ , ce qui est assez raisonnable.

Pour terminer ce paragraphe, discutons l'influence de la cinétique sur la dérive cellulaire observée en orientation oblique. Nous avons suggéré dans la partie précédente que cet effet était négligeable. Vérifions le. Nous pouvons nous attendre à une anisotropie importante (du même ordre que celle de la tension de surface) du coefficient cinétique selon l'inclinaison des colonnes par rapport à l'interface. Même dans ce cas, nous pouvons vérifier que l'anisotropie de la cinétique n'est pas responsable de la dérive des cellules observée au seuil le long du front, en croissance et en fusion (§ 4 $\alpha$  et  $\beta$ ). Coriell et Sekerka [10] trouvent en effet que dans le cas d'une anisotropie cinétique faible existe une dérive des cellules de vitesse:

$$\frac{V_d}{V_c} = \frac{1}{G \lambda_c} \frac{\partial \delta T_{\text{cin}}}{\partial \theta} \Big|_{V=\text{cste}}$$

que nous écrirons plutôt sous la forme:

$$V_d = - \frac{(\delta T_{\text{cin}})^2 V_c}{G \lambda_c} \frac{\partial \mu}{\partial \theta}$$

En croissance, pour un gradient  $G=4\,000^\circ\text{C}/\text{m}$ , nous avons mesuré  $\lambda_c \approx 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ , et  $V_c \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ . A cette vitesse, le sous-refroidissement cinétique à  $\theta=0$  est de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour une anisotropie cinétique du même ordre de grandeur que l'anisotropie de la tension de surface (soit 20%), nous pouvons estimer le terme

$$\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \approx 40 \cdot 10^{-6} \text{ m/s/K}$$

et donc la vitesse de dérive induite par l'anisotropie de la cinétique:

$$V_d \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$$

ce qui reste très petit devant la vitesse de dérive observée ( $V_d \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ ).

En conclusion, la dérive observée en croissance et qui plus est en fusion (où elle est dix fois plus grande) ne peut être due à un effet cinétique.

### b) Croissance.

D'un point de vue pratique, l'étude d'un quasi-azéotrope est plus simple que celle d'un azéotrope impur: nous contrôlons maintenant la concentration en surfactant, ce que nous ne pouvions pas faire pour les concentrations en impuretés. De plus, le caractère irréversible de la dégradation et la lenteur de ce processus, ne sont plus un problème.

L'observation de l'instabilité de Mullins-Sekerka est faite en contraste de phase (Fig. VI 54) plutôt qu'entre polariseurs croisés. Cette technique permet de mieux voir la partie verticale du front dans l'épaisseur de l'échantillon et de mieux apprécier le moment où elle devient instable. Nous avons noté que les lignes de contact du ménisque avec les plaques de verre limitant l'échantillon oscillent parfois avant que le front ne soit complètement instable dans toute l'épaisseur. Nous ne tenons pas compte de cet effet tridimensionnel car il n'est pas reproductible et conduit à sous-estimer la vitesse critique de déstabilisation du front. L'autre critère donne en revanche des résultats fiables et reproductibles, indépendants de l'épaisseur de l'échantillon.

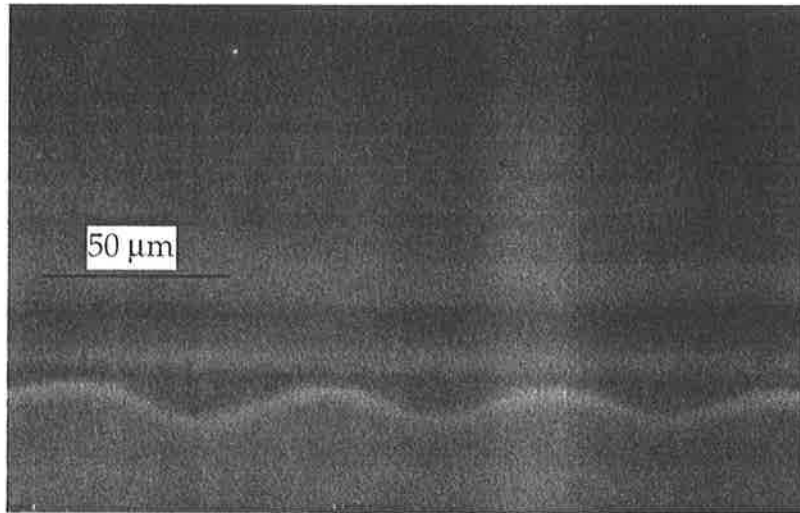


Fig. VI 54: Instabilité de Mullins-Sekerka au voisinage du point azéotrope ( $C_{\infty} \approx 44.8\%$ ;  $\Delta T \approx 0.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). L'observation est faite en contraste de phase. Le gradient  $G$  est égal à  $4000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$  et la vitesse critique est  $1.73\text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ .

Sur la figure VI 55, nous avons tracé la vitesse critique ainsi mesurée pour  $\theta=0$ , en fonction de  $G/\Delta T$ . En comparant avec la loi théorique VI 59, nous obtenons une première relation entre les coefficients de diffusion:

$$D_L + K' D_S \approx 2.32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{VI } 67)$$

Nous avons également mesuré la longueur d'onde au seuil pour différents gradients de température à  $\theta=0$  (Fig. VI 56). Comme dans le cas azéotrope avec impuretés, il existe un désaccord notable (environ 40%) entre la longueur d'onde mesurée et sa valeur théorique.

Nous avons eu quelques difficultés pour les vitesses de dérive. Celles-ci existent bien (Fig. VI 57), mais une étude complète en fonction de l'angle d'inclinaison des stries  $\theta$  n'a pas été possible. En effet, à partir de  $25^{\circ}$ , de la nucléation apparaît, conduisant à une réorientation spontanée des stries selon le gradient, comme aux grandes vitesses. La nucléation est importante car la vitesse est ici à peu près dix fois plus élevées que dans le cas impur azéotrope.

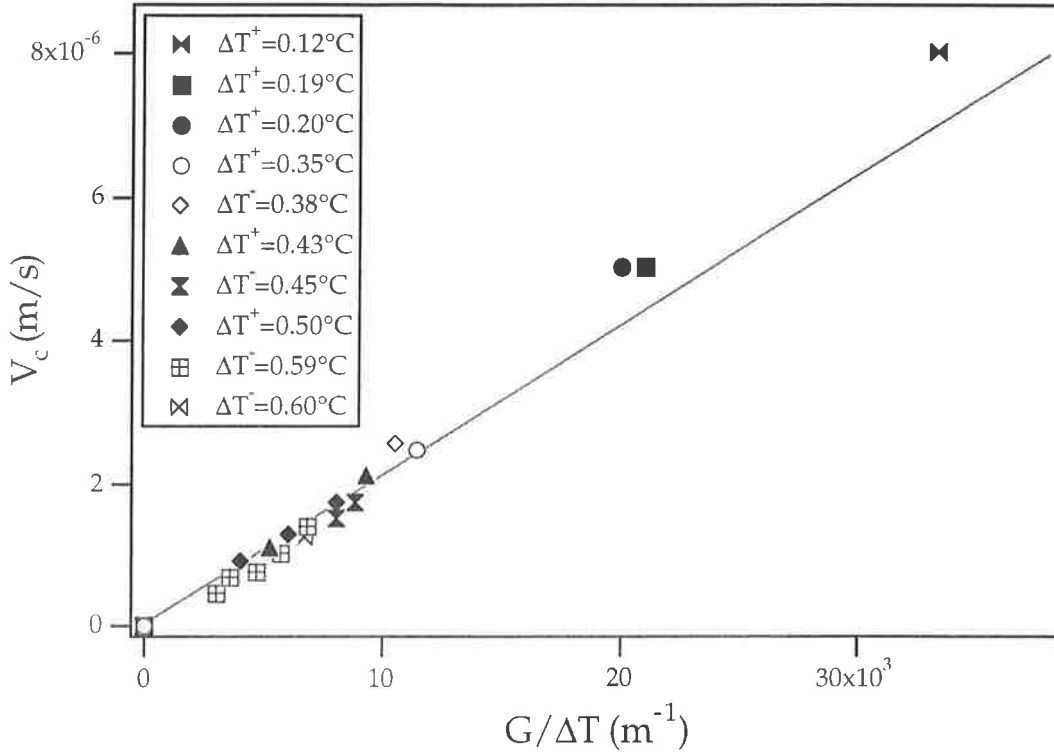


Figure VI 55: Vitesse critique en croissance en fonction de  $G/\Delta T$ . Les points obtenus aux grandes vitesses (donc aux faibles  $\Delta T$ ) ont une grande incertitude, car les sauts de vitesses que nous avons appliqués étaient grands. Le meilleur ajustement possible, courbe en trait continu, selon la loi VI 59 a été fait en accordant plus de poids aux points proches de l'origine. L'exposant + (respectivement -) signifie que la concentration en surfactant est supérieure (respectivement inférieure) à la concentration azéotrope.

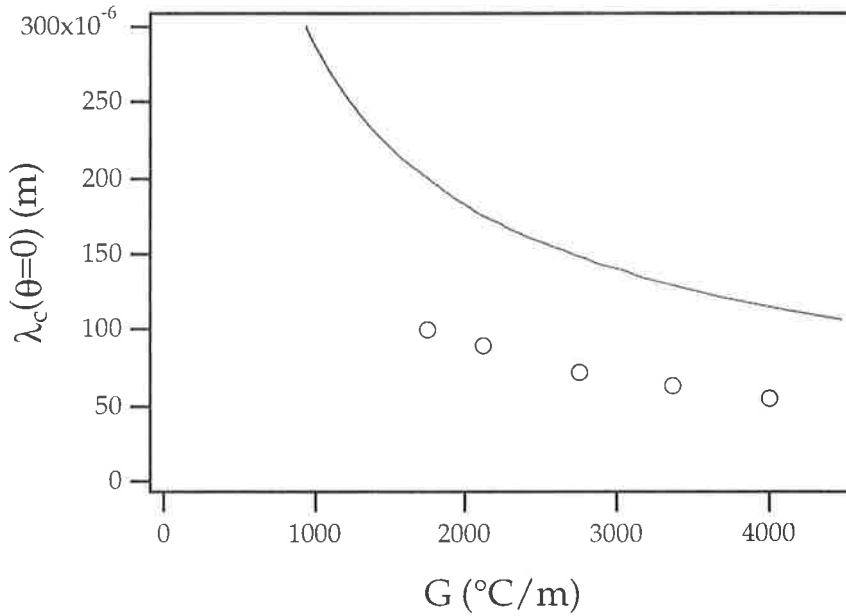


Figure VI 56: Longueur d'onde critique en fonction du gradient de température  $G$ . En trait plein, la courbe représentant la longueur d'onde au seuil de l'instabilité (loi VI 60). La concentration  $C_\infty$  est constante et égale à 44,12% ( $\Delta T \approx 0.59^\circ\text{C}$ ).

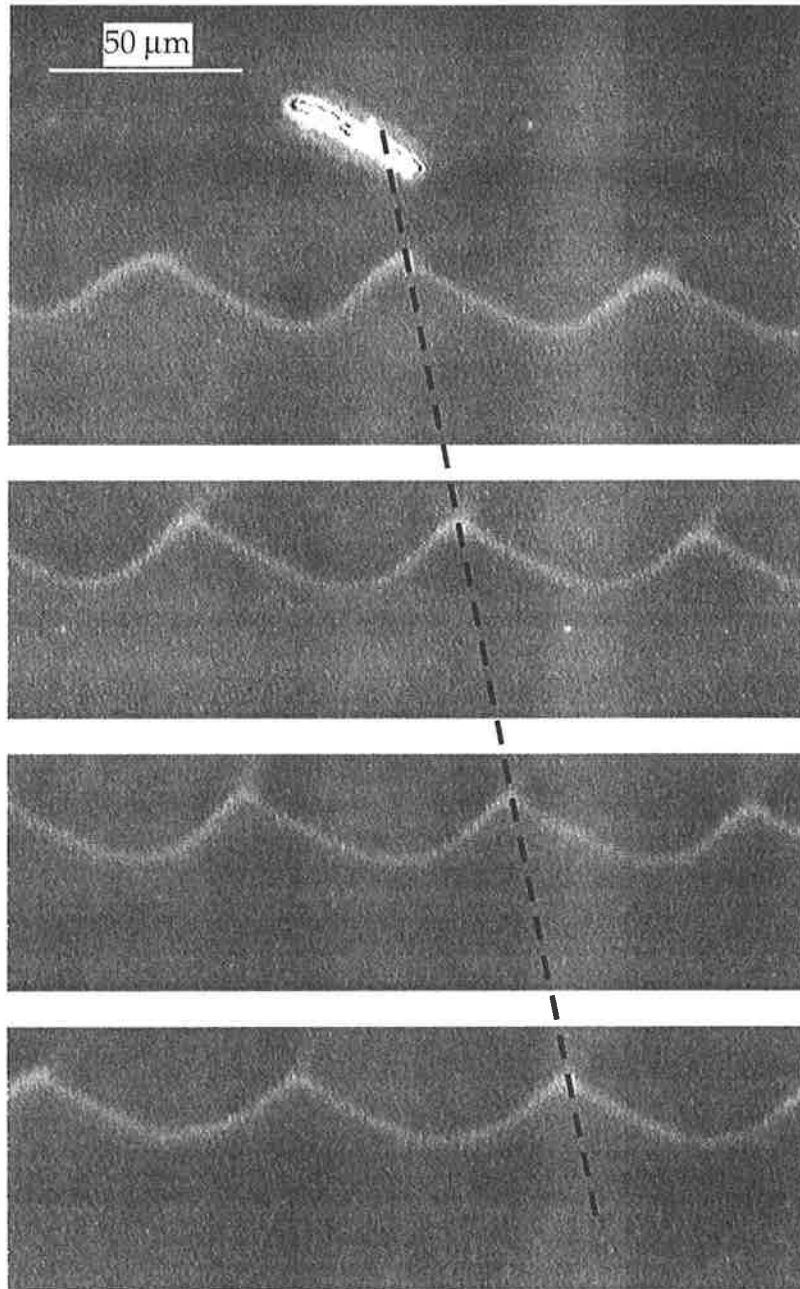


Figure VI 57: Montage photo montrant la dérive des cellules au seuil. Les photos ont été prises toutes les 2 minutes,  $G=4\ 000^{\circ}\text{C}/\text{m}$ ,  $\Delta T=0.45^{\circ}\text{C}$ ,  $V_c=1.79\ \mu\text{m}/\text{s}$  et  $\theta=25^{\circ}$ .

Sur la figure VI 58, nous montrons comment les colonnes "décrochent" dans un échantillon initialement bien orienté lorsqu'on change subitement la vitesse de tirage.



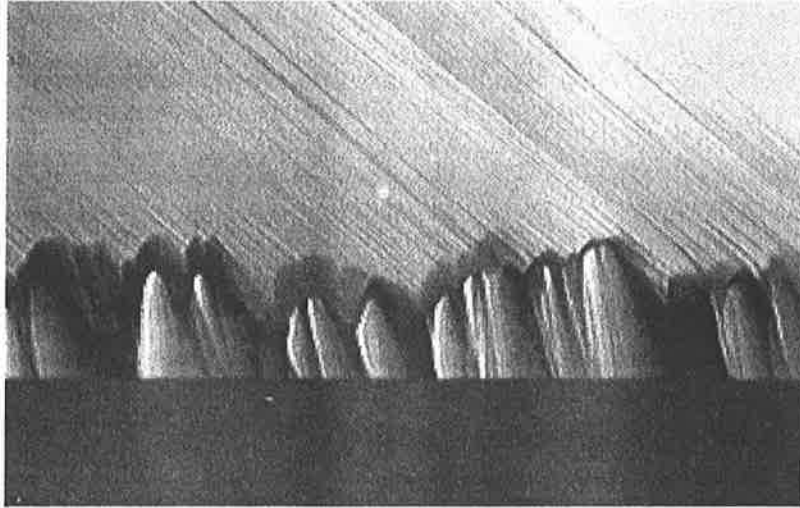


Figure VI 58: Phénomène du décrochage des colonnes aux grandes vitesses.

c) Fusion.

Nous n'avons pas pu observer l'instabilité de Mullins-Sekerka en fusion à cause de la nucléation. Le critère de surchauffe constitutionnelle, corrigé du retard à la nucléation, permet en revanche de déterminer les coefficients de diffusion dans la phase hexagonale.

Pour trouver  $D_{\perp}$ , nous commençons par étudier le seuil de nucléation lorsque  $\theta=0$ . Sur la figure VI 59, nous avons porté la vitesse de nucléation en fonction du gradient de température corrigé pour différentes concentrations en surfactant (ou  $\Delta T$ ).

Le meilleur ajustement avec la relation VI 66, donne:

$$D_{\perp} \approx 8.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{VI 68})$$

Une étude similaire (Fig. VI 60) en fonction de l'angle  $\theta$  à gradient de température fixé, permet d'obtenir à nouveau  $D_{\perp}$ , et  $D_{\parallel}$ .

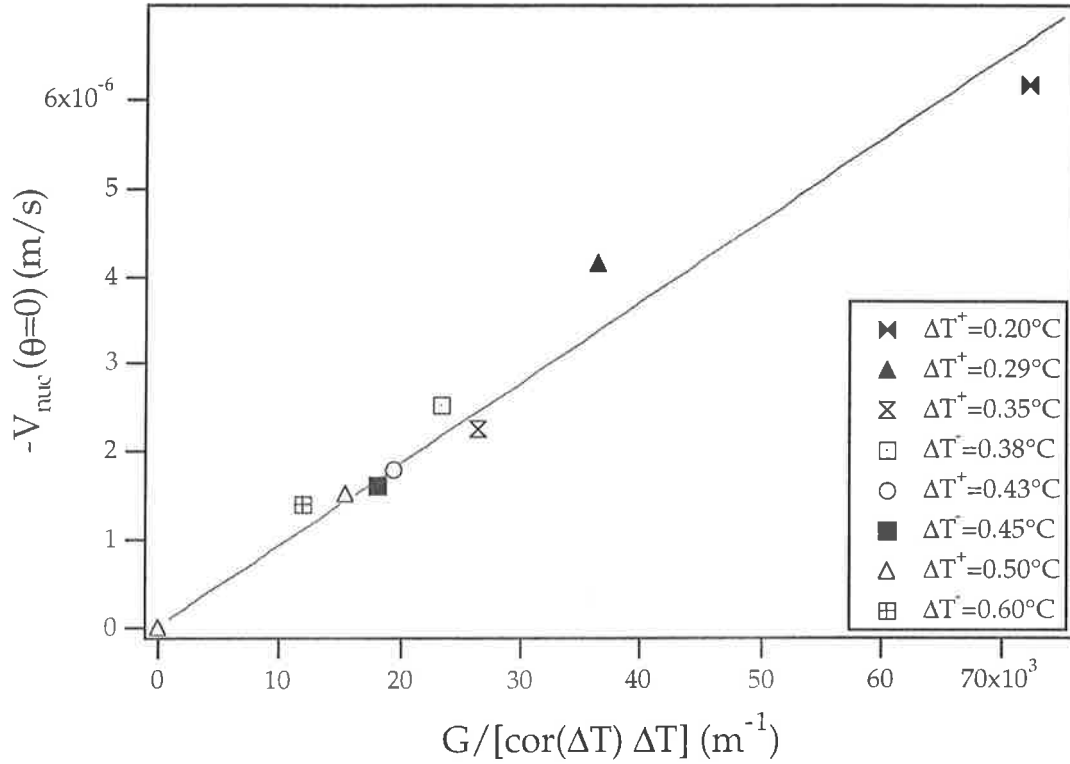


Figure VI 59: Vitesse de nucléation en  $\theta=0$  en fonction de  $G/(\text{cor}(\Delta T) \Delta T)$ . La courbe en trait plein correspond au meilleur accord avec la relation VI 66.

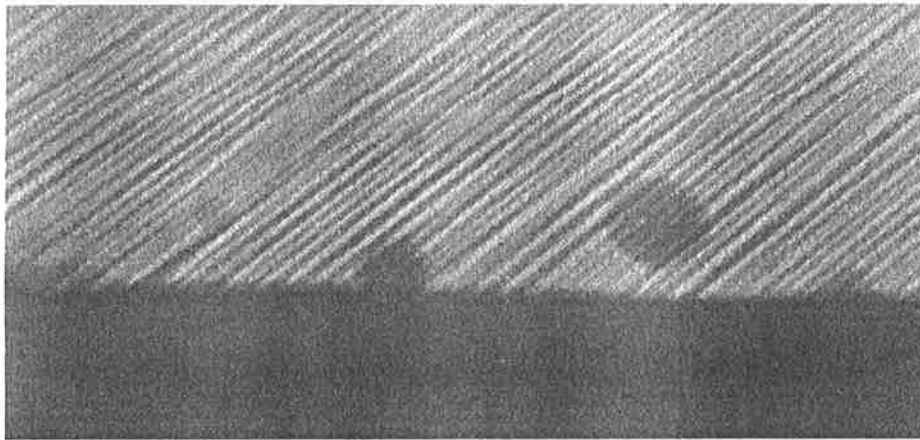


Figure VI 60: Seuil de nucléation en fusion.  $G=4\ 000^\circ\text{C}/\text{m}$ ,  $\Delta T=0.45^\circ\text{C}$ . Pour  $\theta \approx 40^\circ$ , nous avons mesuré  $V_{\text{nuc}} \approx 2.9\ \mu\text{m}/\text{s}$ .

Les résultats expérimentaux de la figure VI 61, corrigés des effets de nucléation sur  $\Delta T$ , sans quoi les points de la courbe seraient davantage éparpillés, conduisent en ajustant au mieux avec la relation VI 66, aux deux coefficients de diffusion:

$$D_{\perp} \approx 8.7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

et

$$D_{//} \approx 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{VI } 69)$$

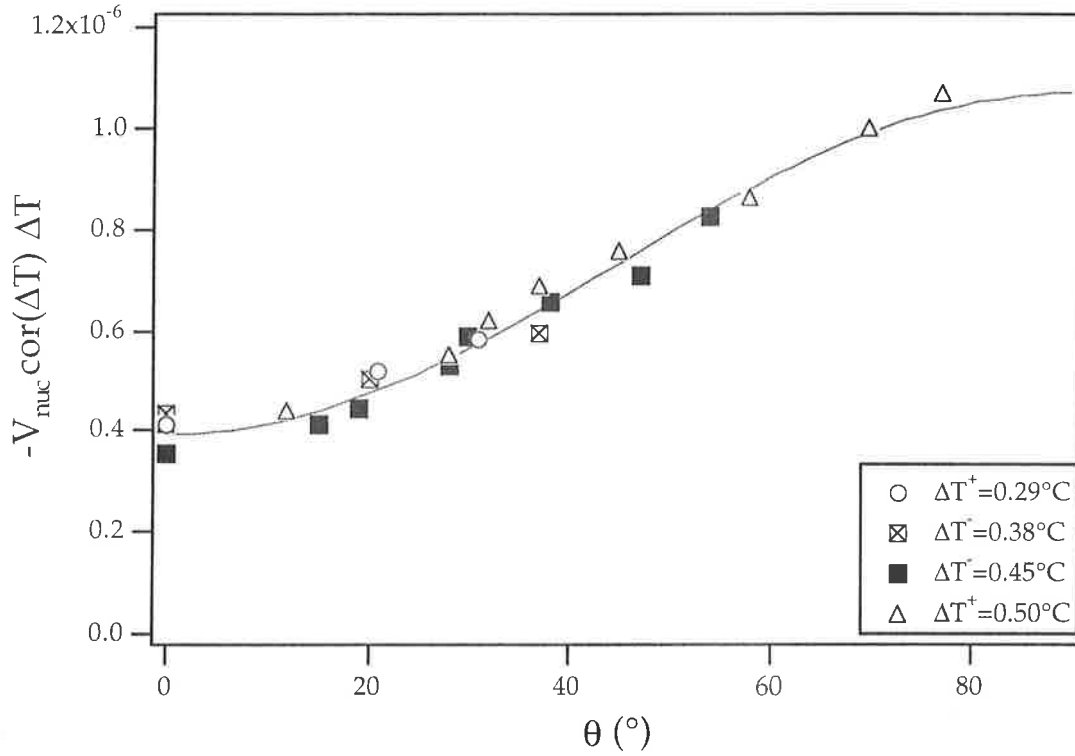


Figure VI 61: Vitesses de nucléation (corrigées par  $\text{cor}(\Delta T) \Delta T$ ) en fonction de l'angle  $\theta$  d'inclinaison des stries par rapport au gradient. La courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement avec la relation VI 66. Le gradient est constant et égal à  $4\,000^\circ\text{C}/\text{m}$ .

La valeur de  $D_{\perp}$  est très proche de celle obtenue précédemment. La légère différence vient du fait que nous n'avons pas privilégié les mesures à  $\theta=0$  par rapport à celles faites à  $\theta \neq 0$ .

On peut remarquer que si  $\Delta T$  s'approche de  $\delta T_N = 0.08^\circ\text{C}$ , la vitesse de nucléation tend vers l'infini. Or pour cet écart en température, la vitesse critique de l'instabilité de Mullins-Sekerka reste finie. Il est donc possible d'observer l'instabilité (Fig. VI 62). Pour  $\Delta T \approx 0.12^\circ\text{C}$ , nous avons mesuré la vitesse critique en croissance ( $V_c \approx 8 \mu\text{m}/\text{s}$ ) et en fusion ( $V_f \approx -6 \mu\text{m}/\text{s}$ ), pour un angle  $\theta=0$ . Le calcul montre facilement qu'il y a ici des relations analogues entre les vitesses critiques en croissance et en fusion à celles obtenues dans le cas du mélange binaire dilué; en particulier, nous avons:

$$-\frac{V_f}{V_c} = \frac{1}{K'} \sqrt{\frac{D_{\perp}}{D_{//}}}$$

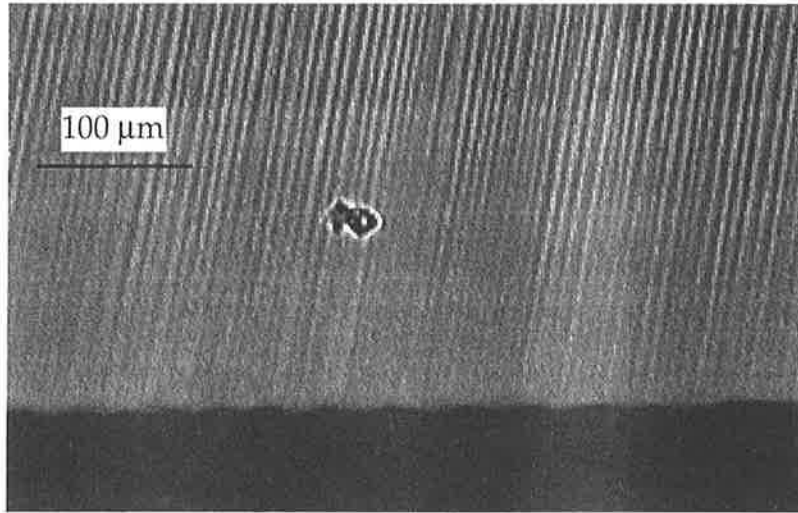


Figure VI 62: Instabilité de Mullins-Sekerka en fusion. Dans ce cas ( $\Delta T=0.12^\circ\text{C}$ ), la vitesse de nucléation est beaucoup plus grande que la vitesse critique de l'instabilité, ce qui permet son observation.  $V_f=6 \mu\text{m/s}$  et  $G=4000 \text{ }^\circ\text{C/m}$ .

Nous en déduisons un rapport  $\frac{D_{//}}{D_{\perp}} \approx 2.7$  en excellent accord avec les résultats obtenus à partir de la vitesse seuil de nucléation. Nous n'avons pas continué cette étude sur l'instabilité de Mullins-Sekerka en fusion à cause des grandes incertitudes sur:

- les mesures de vitesse. Près du point azéotrope, les vitesses deviennent très grandes, ce qui nous oblige à faire des sauts de vitesse importants.
- les mesures de températures. La précision de la mesure des températures étant de  $0.03^\circ\text{C}$ , pour  $\Delta T$  inférieur à  $0.1^\circ\text{C}$ , l'incertitude sur la mesure de  $\Delta T$  devient trop grande pour prétendre pouvoir déterminer sérieusement la valeur des coefficients de diffusion.

De plus, pour des valeurs de  $\Delta T$  petites, la vitesse au seuil devient très grande et l'approximation faite (longueur d'onde petite devant les longueurs de diffusion) ne s'applique plus.

#### d) Résultats et vérification a posteriori des différentes approximations.

A partir des relations VI 67, 68, et 69, nous calculons les trois coefficients de diffusion du champ de concentration:

$$D_L = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{//} = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\perp} = 8.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

Nous pouvons noter dès maintenant que:

- l'anisotropie des coefficients de diffusion dans la phase hexagonale est beaucoup plus petite pour le champ de concentration que pour l'impureté.

$$\frac{D_{//}}{D_{\perp}} \approx 2.7$$

- la diffusion des fluctuations de concentration dans la phase micellaire et parallèlement aux colonnes dans la phase hexagonale est dix fois plus rapide que pour l'impureté.

Justifions maintenant nos approximations:

$$k \gg \frac{V}{2 D_L} \text{ et } k \gg \frac{V}{2 D_S}$$

Le problème ne se pose que pour la croissance.

Typiquement, nous avons  $\lambda \approx 70 \mu\text{m}$  et une vitesse critique  $V \approx 2 \mu\text{m/s}$  (sauf pour les concentrations très proches de la concentration azéotrope  $C_0$ ). Cela revient à montrer dans les 2 cas (car  $D_L \approx D_S$ ) que:

$$90\,000 \gg 2 \cdot 10^{-6} / (2 \times 1.2 \cdot 10^{-10}) \approx 8\,500$$

ce qui est très correct. Rappelons qu'en croissance un facteur 2 ou 3 est en pratique suffisant.

Pour les concentrations proches de 50% et dans la limite des vitesses mesurables, la grande augmentation de vitesse est largement compensée par la chute de la longueur d'onde au seuil (donc  $k$  augmente aussi). Les approximations faites restent donc justifiées.

Nous avons également négligé l'influence de la capillarité pour parvenir à l'expression VI 59 de la vitesse critique. A partir des équations VI 56 et 57, nous avons:

$$G = \frac{2 \alpha_L u_\infty^2 (K'-1) V_c}{K'^2 (D_L + K' D_s)} \left[ 1 - \frac{3}{2} K'^{4/3} \left( \frac{d_0 T_0}{2 \alpha_L u_\infty^2 (K'-1) (D_L + K' D_s)} \right)^{1/3} \left( 1 + \frac{D_s}{D_L} \right)^{2/3} V_c^{1/3} \right]$$

Il faut vérifier que le second terme dans le crochet est négligeable devant 1. Nous avons fait l'application numérique pour le cas le plus fréquent dans nos expériences, à savoir,  $u_\infty \approx 5\%$  auquel correspond une vitesse mesurée  $V_c \approx 2 \mu\text{m/s}$ . Cela revient à négliger 0.15 devant 1, ce qui est raisonnable.

Soulignons enfin que les expériences ont été réalisées avec des concentrations en surfactant comprises entre 42 et 58 %. A la précision de nos mesures, nous n'avons pas noté de variations importantes des trois coefficients de diffusion sur cette gamme de concentration.

## 8) Conclusion.

Nous avons vu deux formes différentes de diffusion. Dans le cas de l'impureté, il s'agit de la diffusion particulière: on suit le mouvement d'une molécule donnée. Tandis que dans le second cas, le système réagit globalement à un gradient de concentration: c'est une diffusion collective, mettant en jeu des modes hydrodynamiques.

Rassemblons dans un tableau les divers résultats obtenus [15]:

	Impuretés	C <sub>12</sub> EO <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	Collectif
D <sub>L</sub>	3.2 10 <sup>-11</sup>	1.7 10 <sup>-11</sup>	1.0 10 <sup>-9</sup>	1.2 10 <sup>-10</sup>
D <sub>//</sub>	2.7 10 <sup>-11</sup>	7.0 10 <sup>-11</sup>		2.3 10 <sup>-10</sup>
D <sub>⊥</sub>	1.8 10 <sup>-12</sup>	3.0 10 <sup>-12</sup>		8.5 10 <sup>-11</sup>

Nous constatons que l'impureté et le surfactant ont des coefficients de diffusion très proches. Ce résultat conforte l'hypothèse que les produits de dégradation du surfactant sont proches chimiquement du surfactant lui-même et ont peu d'affinité avec l'eau. La forte anisotropie de la diffusion de l'impureté dans la phase hexagonale devient alors compréhensible pour deux raisons:

- les impuretés sont de grosses molécules ( $l \approx 35 \text{ \AA}$ ). Pour des raisons stériques évidentes, la translation le long des colonnes est plus facile que dans l'espace inter-colonnes où il lui faut zigzaguer.

- les impuretés possèdent comme le surfactant, un caractère amphiphile. Passer d'une colonne à l'autre est donc plus difficile que de se mouvoir le long d'une colonne puisqu'il faut franchir une barrière d'eau.

En ce qui concerne la diffusion du champ de concentration, la situation se complique puisqu'il ne s'agit plus de diffusions individuelles mais de la diffusion collective de l'eau et du surfactant. L'expérience montre que ces coefficients de diffusion sont intermédiaires entre ceux trouvés pour l'eau et le surfactant.

## Références du chapitre 6:

- [1]: W. W. Mullins et R. F. Sekerka: "*Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy*"; **J. Appl.Phys.** 35, p. 444, 1964.
- [2]: P. Oswald: "*Croissance d'une phase discotique*"; **J. Phys. Colloque C3** 50, p. 127, 1989.
- [3]: M. Daoud, M. Gharbia et A. Gharbi: "*Anisotropie des coefficients de diffusion dans des cristaux liquides discotiques hexagonaux*"; **J. Phys. II** 4, p. 989, 1994.
- [4]: C. Misbah: "*The Mullins-Sekerka instability in directionnal solidification of quasi-azéotropes*"; **J. Phys.** 47, p. 1077, 1986.
- [5]: a) M. Donbrow: "*Stability of the polyoxyéthylène chain*"; **Nonionic surfactants**, édité par M. J. Schick, p. 1011. b) M. Clerc: communication privée. c) J. Crassous: communication privée.
- [6]: B. Caroli, C. Caroli et B. Roulet: "*On the emergence of one-dimensional front instabilities in directional solidification and fusion of binary mixtures*"; **J. Phys.** 43, p. 1767, 1982.
- [7]: J. S. Langer et L. A. Turski: "*Studies in the theory of interfacial stability. Stationary symmetric model*"; **Acta Metall.** 25, p. 1113, 1977.
- [8]: V. G. Smith, W. A. Tiller et J. W. Rutter; **Can. J. Phys.** 33, p. 723, 1955.
- [9]: S. De Cheveigné, C. Guthmann, P. Kurowski, E. Vicente et H. Biloni: "*Directional solidification of mettalic alloys: the nature of the bifurcation from planar to cellular interface*"; **J. Cryst. Growth** 92, p. 616, 1988.
- [10]: S. R. Coriell er R. F. Sekerka; **J. Cryst. Growth** 34, p. 157, 1976.
- [11]: P. Oswald et F. Melo: "*Attachment kinetics at the smectic-A smectic-B interface*"; **J. Phys. II** 2, p. 1345, 1992.
- [12]: M. A. Anisimov, P. Cladis, E. E. Gorodetskii, D. E. Huse, V. E. Podneks, V. G. Taratuta, Wim van Saarloos et V. P. Voronov: "*Experimental test of a fluctuation-induced first-order phase transition: the nematic-smectic-A transition*"; **Phys. Rev. A** 41, p. 6749, 1990.
- [13]: P. Oswald, M. Moulin, P. Metz, J.C. Géminard, P. Sotta et L. Sallen: "*An improved directional growth apparatus for liquid crystals: applications to thermotropic and lyotropic systems*"; **J. Phys. III** 3, p. 1891, 1993.
- [14]: J. C. Géminard, P. Oswald, D. Temkin et J. Malthête: "*Rapid solidification of a columnar hexagonal liquid crystal*"; **Europhys. Lett.** 22, p. 69, 1993.



[15]: P. G. Nilsson et B. Lindman: "*Water self-diffusion in nonionic surfactant solutions. Hydration and obstruction effects*"; **J. Phys. Chem.** 87, p. 4756, 1983. La valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans la phase micellaire a été mesurée dans cet article pour des mélanges lyotropes très voisins (le surfactant n'est pas C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> mais C<sub>12</sub>EO<sub>5</sub> et C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>). Dans ces deux systèmes la valeur trouvée est 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s pour des concentrations en surfactant de 50 % et à des températures proches de 40 °C.



# CHAPITRE 7

## Effets prétransitionnels

Nous montrons qu'à l'approche de la transition de phase hexagonale-micellaire, des effets prétransitionnels importants existent, caractérisés par l'allongement des micelles dans la phase micellaire et la coupure des cylindres dans la phase hexagonale.



Dès la première étude relative au mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  en 1969 [1], les auteurs remarquaient que "les faibles variations des variables thermodynamiques lors des transitions de phase cristal liquide-phase micellaire étaient sans doute associées avec un ordre des micelles dans la phase liquide près de la transition". De gros effets prétransitionnels ont été observés depuis cette époque lors de la transition de phase lamellaire-micellaire [2] par des expériences de RPE [3], de viscosité [4], de biréfringence [5], de diffusion des rayons X et de cryofracture [6]. Dans ce cas, une densité importante de défauts (pores et dislocations) apparaît brutalement à quelques degrés de la transition dans la phase lamellaire. Mentionnons également que les transitions entre les mésophases lamellaire, cubique et hexagonale se produisent selon des schémas bien définis (relations épitaxiales [7]). En revanche, aucun modèle et aucune conclusion définitive n'existent pour la transition de phase hexagonale-micellaire.

Dans le but d'apporter une réponse, au moins partielle, à ce problème, nous avons étudié les éventuelles variations de grandeurs physiques qui pourraient être sensibles aux changements structuraux près de la transition. Dans ce but, nous avons mesuré la viscosité de la phase micellaire (§1), la biréfringence de la phase hexagonale (§2a), le "splitting" (§2b) et la diffusion du surfactant dans la phase hexagonale par RMN (§2d) près de la transition.

## 1) Dans la phase liquide.

### a) Mesure de la viscosité.

Nous avons mesuré la viscosité d'un mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  à la concentration azéotrope ( $C_0 \approx 50\%$ ) à l'aide d'un rhéomètre Haake modèle RS 100 asservi par un bain thermostaté régulant à  $\pm 0.05^\circ C$ , et piloté par un PC. Nous avons utilisé la géométrie cylindre-cylindre. Le cylindre intérieur a un rayon de 1 cm et une hauteur de 3 cm. L'espacement entre les deux cylindres est de 1 mm. Nous avons vérifié que la température à l'intérieur de la cellule était constante à mieux qu'un dixième de degré en déplaçant un thermocouple entre les deux cylindres. Pour éviter que le mélange ne sèche durant l'expérience, nous avons déposé à la surface libre de l'échantillon une fine couche d'huile silicone 47V 20 de faible viscosité (Fig. VII 1).

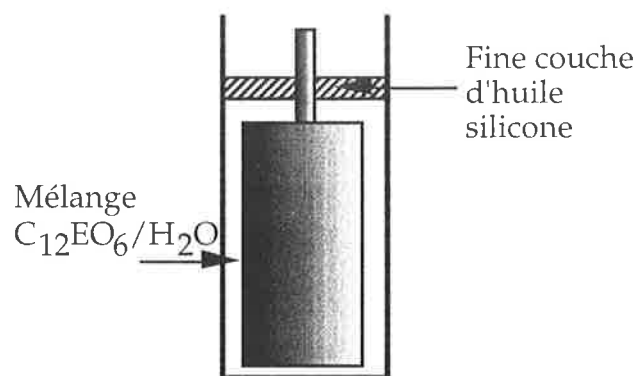


Figure VII 1: Représentation schématique de la cellule du viscosimètre.

Par faute de temps nous n'avons pas réalisé une étude rhéologique très poussée de ce système, et le sujet reste encore très ouvert, notamment en ce qui concerne la viscoélasticité de la phase hexagonale. Nous nous sommes principalement intéressés aux variations de la viscosité de la phase micellaire à l'approche de la transition.

La mesure de la viscosité peut être réalisée aussi bien à taux de cisaillement constant (rotation continue) qu'en oscillation (mouvement alternatif). Dans les deux cas, c'est la contrainte qui est imposée, le système d'asservissement fixant le taux de cisaillement, donc la vitesse de rotation en continu ou l'amplitude de l'oscillation en alternatif. Nous avons vérifié que dans la phase micellaire la viscosité mesurée en cisaillement continu était indépendante du taux de cisaillement (entre  $1 \text{ s}^{-1}$  et  $10 \text{ s}^{-1}$ ). Nous avons également trouvé la même valeur en cisaillement alternatif à basse fréquence (0.1 Hz). Les résultats des mesures de viscosité de la phase micellaire en fonction de la température sont montrés sur la figure VII 2.

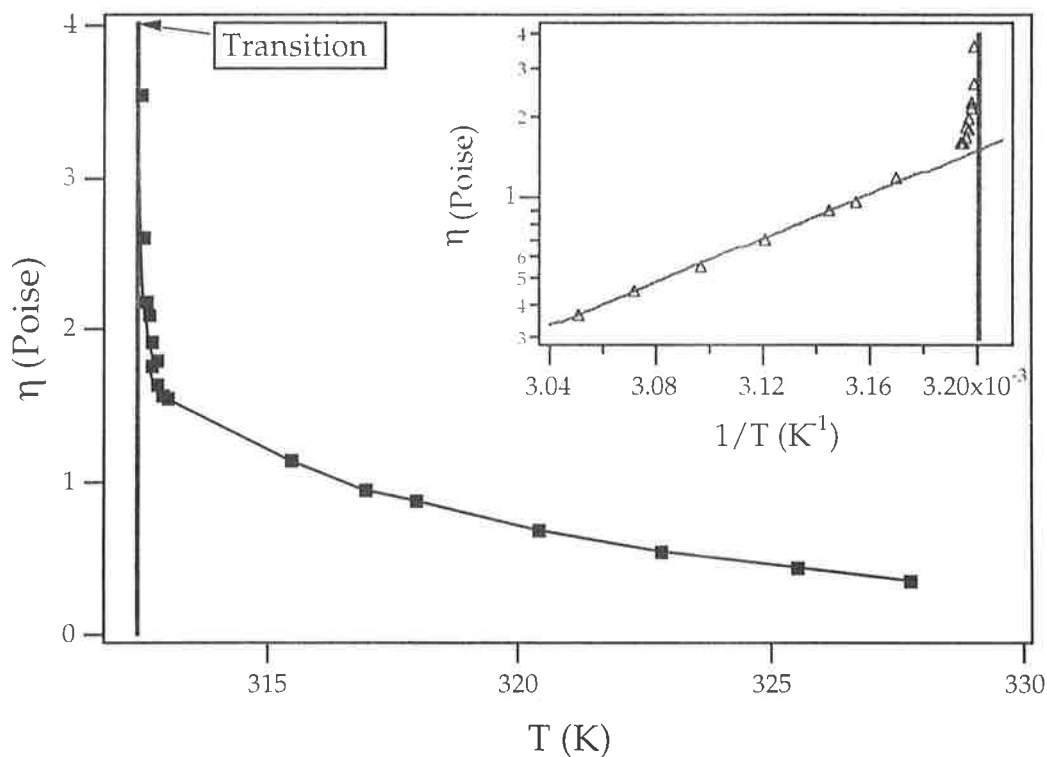


Figure VII 2: Viscosité de la phase micellaire en fonction de la température. Nous montrons dans l'encadré la courbe  $\text{Log } \eta$  en fonction de  $1/T$  (comportement du type Arrhénius à haute température).

Pour approcher la transition nous avons effectué les sauts de température les plus petits possibles ( $\approx 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Nous devons dès maintenant souligner que le dernier point avant la transition n'est sans doute pas significatif, à cause du gradient de température existant dans la cellule, et du  $\Delta T$  fini de

notre échantillon. On peut donc craindre que la phase hexagonale commence à nucléer lors de cette dernière mesure.

Nous voyons d'abord que la viscosité de la phase micellaire suit une loi d'Arrhénius "loin de la transition" (ie pour  $T > T_0 + 0.6$  °C):

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{E_\eta}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann,  $T_0$  la température de transition et  $E_\eta$  l'énergie d'activation qui donne l'énergie d'interaction entre micelles proches. Nous avons trouvé  $\eta_0 \approx 1.51$  Poise et  $E_\eta \approx 0.83$  eV.

Nous remarquons ensuite que la viscosité augmente brutalement à l'approche de la transition et s'écarte de la loi d'Arrhénius sur une gamme de température relativement restreinte ( $\Delta T \approx 0.6$  °C).

Une étude similaire a été réalisée par Palierne [8] sur le C<sub>8</sub>HET. Avec ce matériau pur, la viscosité du liquide s'écarte également de la loi d'Arrhénius "haute température" (dans le cas du discotique  $E_{\eta d} \approx 0.26$  eV) à l'approche de la phase hexagonale. Toutefois la gamme de température sur laquelle cette différence est visible est d'environ 10 °C (au lieu de 0.6 °C pour le lyotrope).

Ces écarts à la loi d'Arrhénius pourraient s'expliquer par analogie avec le discotique, par la formation de groupes cybotactiques c'est-à-dire d'amas de micelles plus ou moins allongées s'arrangeant localement suivant une structure hexagonale. Admettons que la phase micellaire puisse être représentée comme une suspension de ces amas dans un milieu constitué de micelles isolées. Ces groupes cybotactiques causent une augmentation de la viscosité qui, dans le cas d'amas cylindriques, s'écrit (loi d'Einstein):

$$\eta = \eta_A (1 + 2\phi + 7\phi^2 + \dots)$$

où  $\eta_A$  est la viscosité de la phase micellaire constituée uniquement de micelles isolées ( $\eta_A$  suit la loi d'Arrhénius "haute température"), et  $\phi$  la fraction volumique occupée par les groupes cybotactiques.

En utilisant ce développement (qui, rappelons-le, n'est valable que pour  $\phi < 0.3$ ) nous pouvons calculer  $\phi$  en fonction de la température (Fig. VII 3).

En rappelant que la mesure la plus proche de la transition est incertaine, nous voyons que  $\phi$  varie de 0 à 20% (voire plus) lorsqu'on s'approche de la transition sur une plage de 0.6 °C. Cette valeur de  $\phi$  près de la transition pour le lyotrope est comparable à celle obtenue dans le discotique C<sub>8</sub>HET par Palierne.

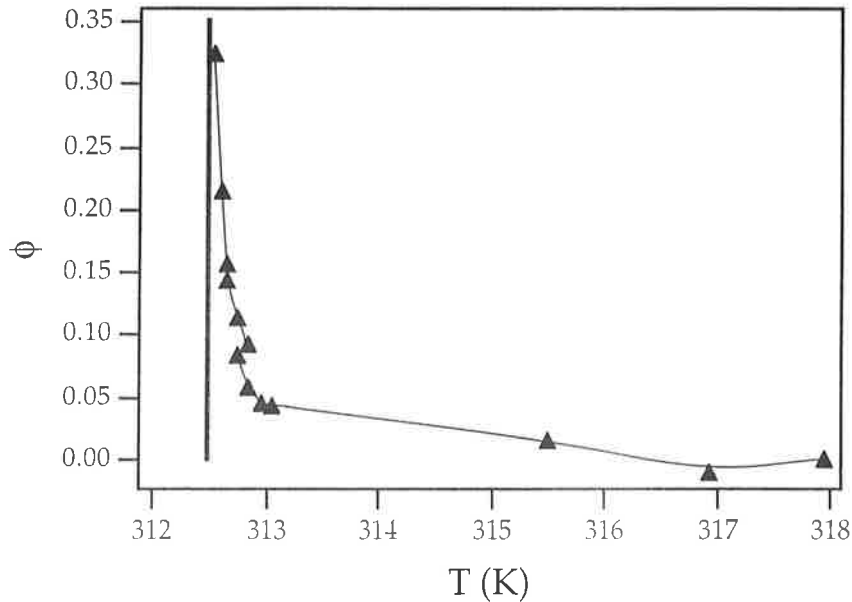


Fig. VII 3: Fraction volumique  $\phi$  occupée par les groupes cybotactiques en fonction de la température calculée à partir de la loi d'Einstein.

Une autre interprétation de cette augmentation de la viscosité de la phase micellaire serait que les micelles s'allongent fortement à l'approche de la transition. Des mesures de viscoélasticité plus poussée du module d'élasticité  $G'$  et du module de perte  $G''$  en fonction de la fréquence devraient permettre d'éluder ce point délicat.

Signalons enfin que la faible zone de température où ces changements structuraux apparaissent pourrait expliquer pourquoi ils n'ont pas été observés jusqu'ici, que ce soit en RMN (voir Annexe A) ou en diffusion quasi-élastique de neutrons [9], car les appareils couramment utilisés (par exemple, le spectromètre) permettent rarement de faire des incréments en température plus petits que 1 °C.

Les premières expériences de rhéologie que nous avons réalisées dans la phase hexagonale montrent qu'elle s'oriente lorsqu'on la cisaille, les colonnes tendant à s'aligner selon la vitesse. Cet effet est visible sur la figure VII 4 où nous donnons la viscosité de la phase hexagonale à taux de cisaillement croissants, 0.3 °C en dessous de la transition. Nous voyons que la viscosité décroît puis sature à une valeur de 20 poises pour des taux de cisaillement supérieurs à 100 s<sup>-1</sup>. Ce plateau semble indiquer que la phase s'oriente bien, ce qu'il faudrait vérifier par visualisation directe, ou par rayons X ou neutrons.



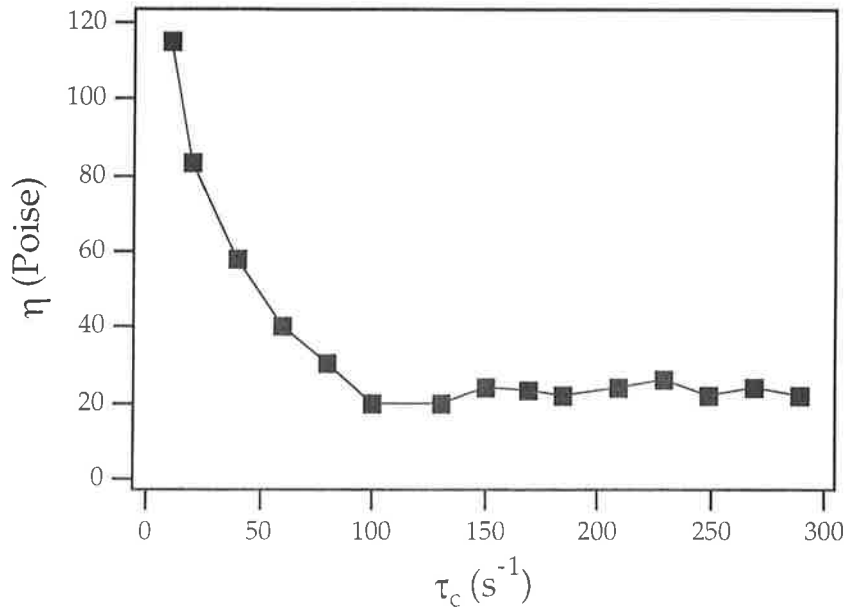


Figure VII 4: Viscosité en fonction du taux de cisaillement à 0.3 °C en dessous de la transition. La présence du plateau confirme que la phase hexagonale s'oriente après cisaillement.

## 2) Dans la phase hexagonale.

### a) Mesure de la biréfringence.

Pour connaître la biréfringence  $\Delta n$  de la phase hexagonale, nous avons utilisé un échantillon planaire, à la concentration azéotrope  $C_0 \approx 50\%$ , d'épaisseur connue ( $d = 75 \mu\text{m}$ ). Placé dans le four de croissance libre, nous avons mesuré l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon entre polariseurs croisés  $I_{\perp}$ , en fonction de l'angle  $\varphi$  entre le polariseur et l'axe optique (figure 7 du chapitre V). Dans la limite où l'on peut négliger l'ondulation des colonnes ( $\theta_m \approx 0$ ), nous avons:

$$I_{\perp} = I_0 \left[ \sin\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda'}\right) \right]^2 (\sin(2\varphi))^2 \quad (\text{VII } 1)$$

où  $\lambda'$  est la longueur d'onde de la lumière transmise.

$I_0$  peut être déterminée en mesurant l'intensité de la lumière transmise entre polariseurs parallèles  $I_{\parallel}$  lorsque  $\varphi = 0$ :

$$I_0 = I_{\parallel}(\varphi = 0) \quad (\text{VII } 2)$$

Les mesures d'intensité lumineuse sont réalisées en lumière verte ( $\lambda'=546$  nm) à l'aide d'une caméra WV-BP500 Panasonic dont nous avons testé la linéarité en mesurant l'intensité transmise au travers de deux polariseurs faisant un angle variable  $\alpha$  (Fig. VII 5).

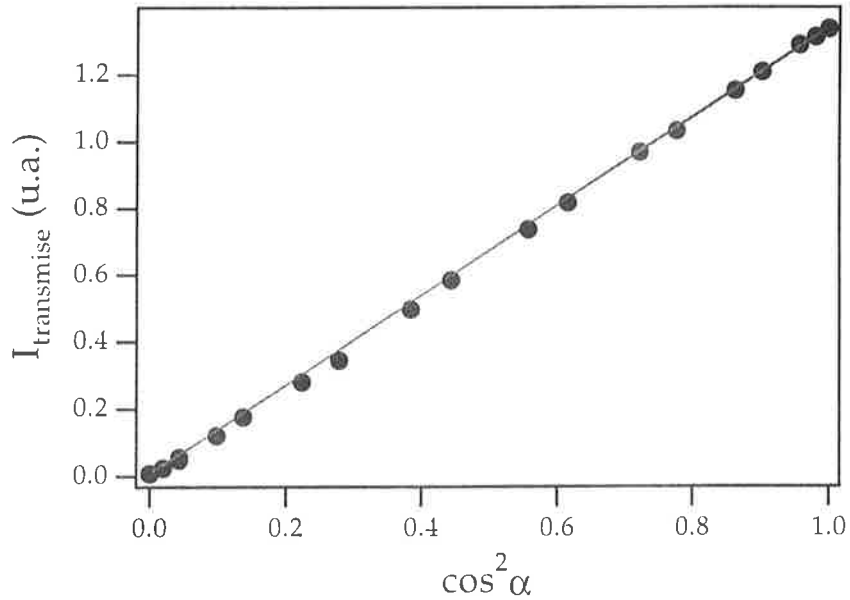


Figure VII 5: Intensité lumineuse transmise en fonction du cosinus carré de l'angle entre le polariseur et l'analyseur.

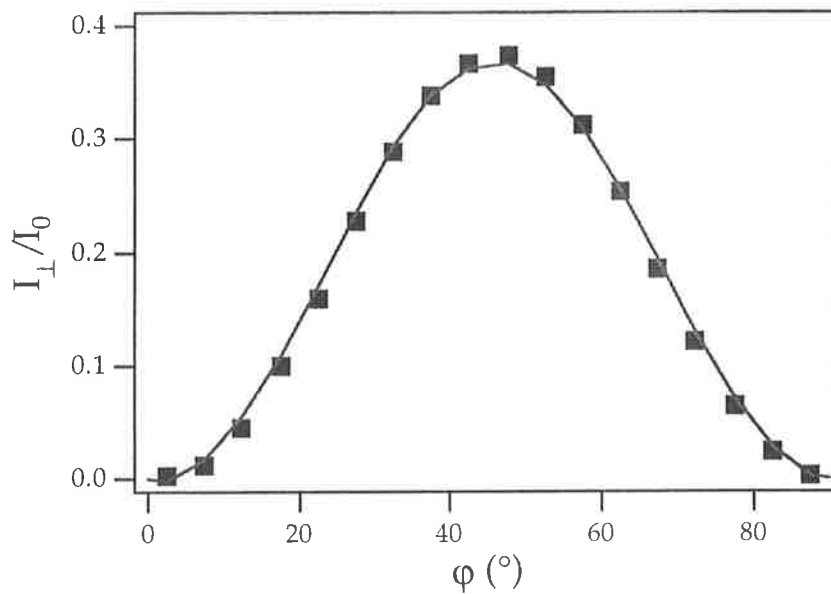


Figure VII 6: Intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés en fonction de  $\varphi$  pour une température  $T=20.73^\circ\text{C}$ . La courbe en trait plein correspondant au meilleur ajustement avec une loi VII 1 donne  $\Delta n \approx 1.55 \cdot 10^{-3}$ .

Un hacheur optique et une détection synchrone permettent d'améliorer la mesure en éliminant la lumière parasite. Nous avons fermé le condenseur du microscope pour travailler en lumière aussi parallèle que possible. La courbe de lumière transmise en fonction de  $\varphi$  est montrée sur la figure VII 6. Son meilleur ajustement avec la loi théorique VII 1 permet de mesurer la biréfringence de la phase hexagonale, de la température ambiante à quelques centièmes de degrés en dessous de la température de transition vers la phase micellaire (Fig. VII 7).

Nous avons réalisé cette expérience avec trois échantillons différents pour vérifier la reproductibilité des mesures. Nous voyons sur la figure VII 7 que la biréfringence diminue linéairement avec la température de 20 °C à 34 °C, soit environ quatre degrés en dessous de la transition, avant de chuter brutalement. Une explication possible de cette diminution soudaine de la biréfringence consiste à admettre que les colonnes se brisent à l'approche de la transition. Se forment alors des bouts de colonnes où les molécules adoptent une configuration sphérique et ne contribuent plus à la biréfringence. Cet effet ne peut expliquer la lente diminution de la biréfringence de l'ambiante à 34 °C que nous attribuons plutôt à une diminution régulière du paramètre d'ordre quadrupolaire  $S$  des molécules de surfactant dans les parties rectilignes des cylindres.

Les paramètres de notre modèle sont donc  $S$  et la fraction  $f$  de molécules appartenant à des bouts de colonnes ( $f=0$  loin de la transition).

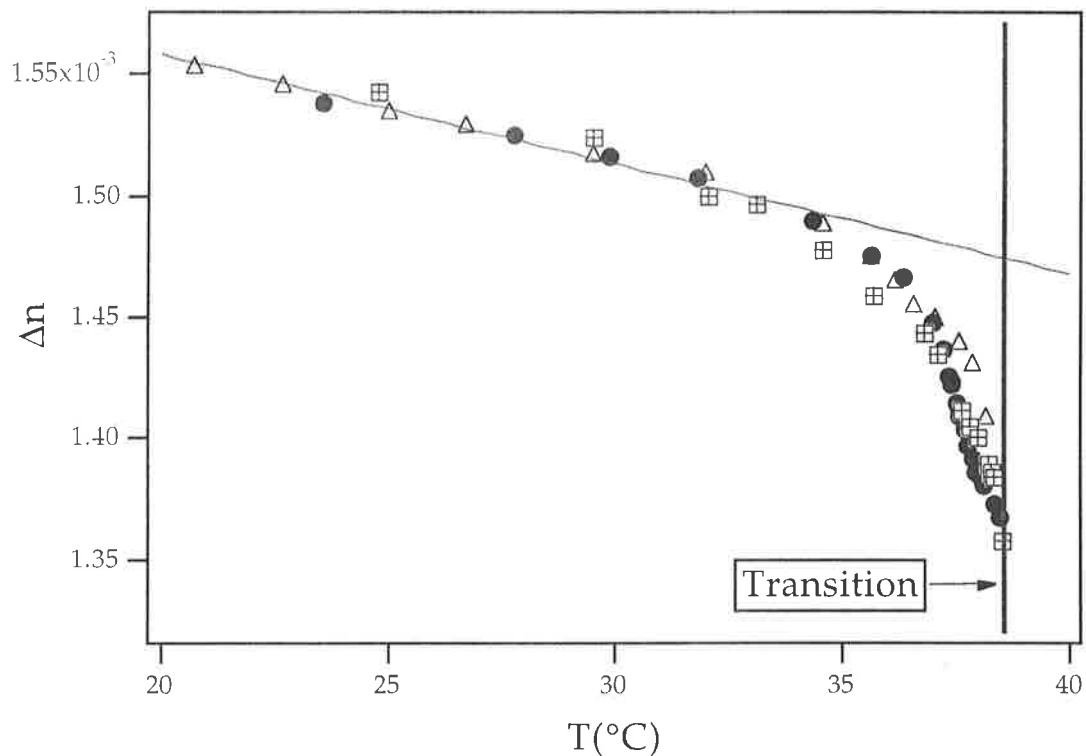


Figure VII 7: Biréfringence de la phase hexagonale en fonction de la température. Les trois séries de points correspondent aux mesures réalisées sur trois échantillons différents.

La colonne est schématisée par un cylindre de longueur  $L$  terminé par deux calottes sphériques à ses extrémités (Fig. VII 8). Le rayon  $R$  des sphères doit être égal à 1.5 fois le rayon  $r$  du cylindre pour des raisons stériques [10]. Nous ne comptons dans la fraction  $f$ , que les molécules appartenant aux deux demi-sphères extrêmes et nous remplaçons le reste de la colonne par un cylindre droit.

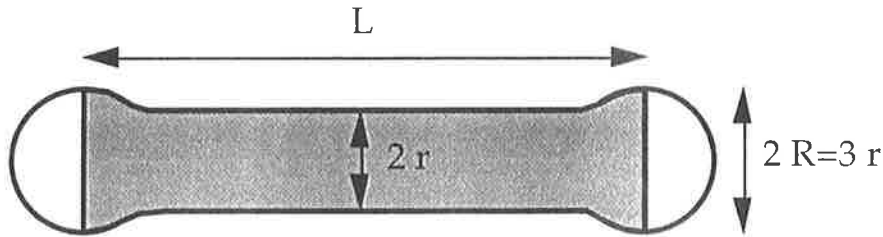


Figure VII 8: Représentation schématique d'une colonne coupée. La partie grise correspond au "cylindre", tandis que les parties blanches (deux demi-sphères) correspondent aux bouts de la colonne.

Appelons  $\alpha_{//}$  et  $\alpha_{\perp}$  les polarisabilités intrinsèques des molécules de surfactant parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la molécule, ainsi que  $\alpha_{//}^*$  et  $\alpha_{\perp}^*$  les polarisabilités des molécules de surfactant dans une colonne. Ces dernières constituent une moyenne sur toutes les configurations possibles de la molécule. Sachant que pour  $S=1$  (la molécule est gelée):  $\alpha_{//}=\alpha_{//}^*$  et  $\alpha_{\perp}=\alpha_{\perp}^*$ , et que pour  $S=0$  (système désordonné et donc isotrope):  $\alpha_{//}^*=\alpha_{\perp}^*=\frac{\alpha_{//}+2\alpha_{\perp}}{3}$ , nous obtenons immédiatement:

$$\alpha_{//}^* = \frac{1}{3} [(\alpha_{//}+2\alpha_{\perp})+2S(\alpha_{//}-\alpha_{\perp})] \quad (\text{VII } 3)$$

$$\alpha_{\perp}^* = \frac{1}{3} [(\alpha_{//}+2\alpha_{\perp})+S(\alpha_{\perp}-\alpha_{//})] \quad (\text{VII } 4)$$

Nous allons maintenant calculer les polarisabilités principales du milieu. Elles réalisent une moyenne sur les molécules de surfactant appartenant aux cylindres droits, dont la proportion est  $(1-f)$ , et sur les molécules de surfactant appartenant aux bouts de colonnes sphériques de proportion  $f$ .

Soit  $\alpha_i$  (respectivement  $\alpha_{ci}$  et  $\alpha_{si}$ ) avec  $i=\{1, 2, 3\}$ , les polarisabilités principales du milieu (respectivement celles dues aux molécules de surfactant appartenant aux cylindres et celles dues aux molécules de surfactant appartenant aux bouts sphériques). L'axe 3 est pris selon l'axe des colonnes. Nous trouvons par un raisonnement purement géométrique:

$$\alpha_{c1}=\alpha_{c2}=\frac{\alpha_{//}^*+\alpha_{\perp}^*}{2} \text{ et } \alpha_{c3}=\alpha_{\perp}^*$$

ainsi que

$$\alpha_{s1}=\alpha_{s2}=\alpha_{s3}=\frac{\alpha_{//}^*+2\alpha_{\perp}^*}{3}$$

Comme  $\alpha_i=(1-f)\alpha_{ci}+f\alpha_{si}$ , nous obtenons finalement:

$$\alpha_1=\alpha_2=\frac{\alpha_{//}^*+\alpha_{\perp}^*}{2} +f\frac{\alpha_{\perp}^*-\alpha_{//}^*}{6}$$

$$\alpha_3=\alpha_{\perp}^* +f\frac{\alpha_{//}^*-\alpha_{\perp}^*}{3}$$

Nous calculons la biréfringence  $\Delta n$  à l'aide de la formule de Vuks [11] qui relie les indices principaux  $n_i$  aux polarisabilités principales  $\alpha_i$ :

$$\frac{n_i^2-1}{n^2+2}=\frac{4\pi N\alpha_i}{3}$$

où  $N$  est le nombre de molécules par unité de volume et  $n$  l'indice moyen.

Comme la biréfringence est très petite devant l'indice du milieu ( $\Delta n \ll n$ ), nous obtenons en linéarisant les équations et en remplaçant  $\alpha_{//}^*$  et  $\alpha_{\perp}^*$  par leurs expressions VII 3 et VII 4:

$$\boxed{\Delta n = \Delta n_0 S (1-f)} \quad (\text{VII } 5)$$

Nous devons maintenant attribuer les variations de la biréfringence à chacun des deux paramètres  $f$  et  $S$ .

Une étude similaire a déjà été réalisée par Allain et Coll. [4] avec le même mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  à l'approche de la transition phase lamellaire-phase micellaire ( $C \approx 78\%$  et  $T_{\text{transition}} \approx 53.5^\circ\text{C}$ ). La biréfringence a été mesurée, ainsi que le paramètre d'ordre  $S$  par la méthode du marquage de spin (RPE). Il a été montré que si la courbe de la biréfringence de la phase lamellaire en fonction de la température a une allure tout à fait similaire à celle de la figure VII 7, c'est-à-dire décroissance linéaire puis chute brutale quatre degrés avant la transition, le paramètre d'ordre  $S$  décroît au contraire linéairement et de façon constante jusqu'à la transition.

Par analogie, nous supposons que loin de la transition ( $f=0$ ), les variations de  $\Delta n$  ne sont dues qu'aux variations de  $S$ . Nous supposons

également que  $S$  décroît avec la même loi linéaire, sans accident, jusqu'à la température de transition. Cette hypothèse conduit à:

$$\Delta n_0 S \approx 1.647 \cdot 10^{-3} - 4.5 \cdot 10^{-6} T$$

où  $T$  est exprimée en  $^{\circ}\text{C}$ .

L'écart de la biréfringence à cette variation linéaire (Fig. VII 7) nous permet donc de connaître la fraction  $f$  de molécules contenues dans les bouts de colonne (Fig. VII 9). Par exemple, nous trouvons  $f \approx 8\%$  pour la dernière mesure de biréfringence réalisée juste avant la transition (c'est-à-dire  $0.05^{\circ}\text{C}$  avant la température de transition).

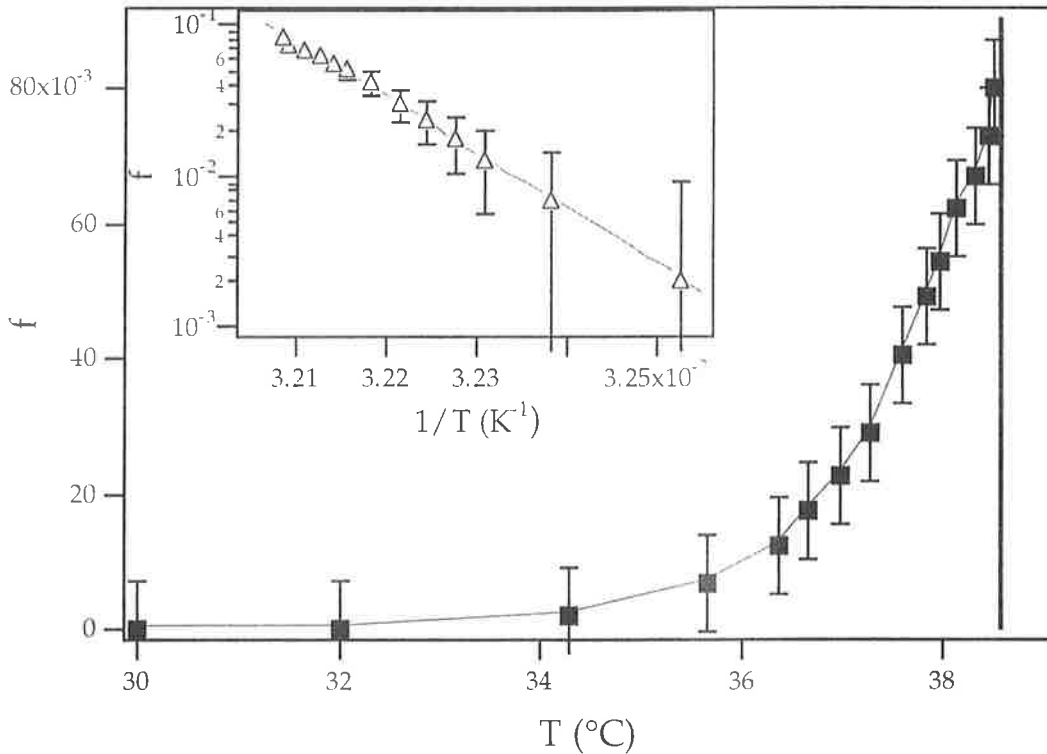


Figure VII 9: Fraction  $f$  des molécules appartenant aux extrémités des bouts de colonne en fonction de la température. Nous avons également tracé la courbe  $\text{Log } f$  en fonction de  $1/T$ .

$f$  suit la loi d'Arrhénius

$$f = f_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $f_0 \approx 0.087 \pm 0.01$  la fraction de molécules de surfactant dans les bouts de colonne à la transition,  $E_a \approx 1.16 \pm 0.3 \cdot 10^{-18} \text{ J}$  ( $\approx 7.25 \pm 1.9 \text{ eV}$ ) l'énergie d'activation qui correspond à l'énergie nécessaire pour casser une colonne, et  $T_0 \approx 311.71 \text{ K} \approx 38.56 \text{ }^{\circ}\text{C}$  la température de transition.

b) Mesure du splitting.

Ces expériences ont été réalisées au laboratoire de physique du solide de l'université d'Orsay, en collaboration avec Paul SOTTA.

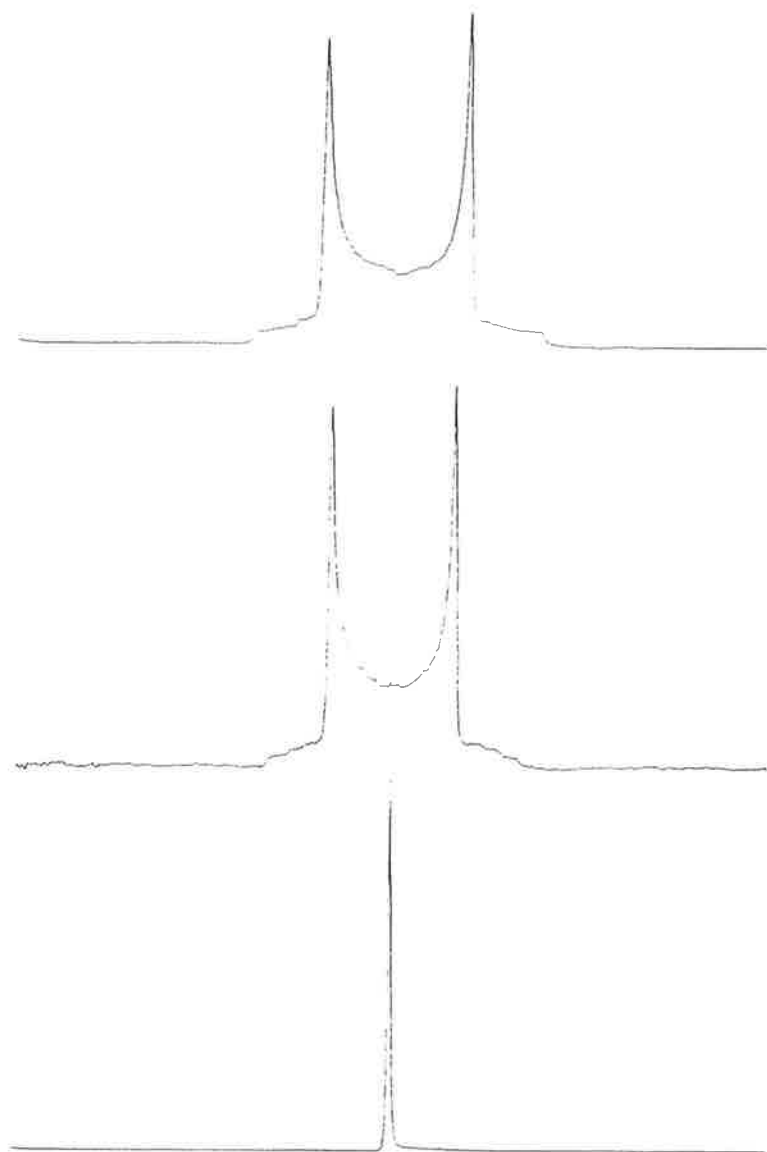


Figure VII 10: Spectres obtenus en RMN du deutérium (de haut en bas) à  $T=295$  K (poudre de phase hexagonale),  $T=310$  K (poudre de phase hexagonale juste avant la transition) et  $T=311$  K (liquide isotrope). 1 cm représente 150 Hz.

La RMN du deutérium est un moyen d'obtenir des informations sur la géométrie des interfaces surfactant-eau. Nous avons étudié un mélange  $C_{12}EO_6/D_2O$  à une concentration voisine de 50 %. L'expérience, réalisée sur le même spectromètre que celui décrit en Annexe A, consiste à donner une

impulsion  $\pi/2$  et à enregistrer le signal de relaxation de l'aimantation transverse (afin de diminuer le bruit, nous avons accumulé une centaine de ces signaux). Puis on réalise une transformée de Fourier de cette réponse. Le spectre ainsi obtenu typique d'une poudre est composé de deux pics (Fig. VII 10) séparés d'une quantité  $\Delta\nu$  appelée splitting.

Considérons dans un premier temps, un petit domaine de phase hexagonale orienté et soit  $\Omega$  l'angle entre  $\mathbf{H}_0$  et la direction des cylindres de ce monodomaine. L'expression du splitting est:

$$\Delta\nu_{\Omega} = \nu_q \left\langle \frac{3 \cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle_t \quad (\text{VII } 6)$$

où  $\theta$  est l'angle entre  $\mathbf{H}_0$  et l'axe O-D des molécules d'eau deutérées et  $\nu_q \approx 10^5$  Hz, une constante.

Pendant le temps caractéristique de la RMN ( $\nu_q^{-1} \approx 10^{-5}$  s), les molécules d'eau sont soit libres et le terme  $\langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle_t$  est nul, soit liées, c'est-à-dire adsorbées à l'interface surfactant-eau (temps typique de cette liaison  $\approx 10^{-11}$  s [12]), et alors  $\langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle_t$  est non nul et donne des informations sur la géométrie de l'interface.

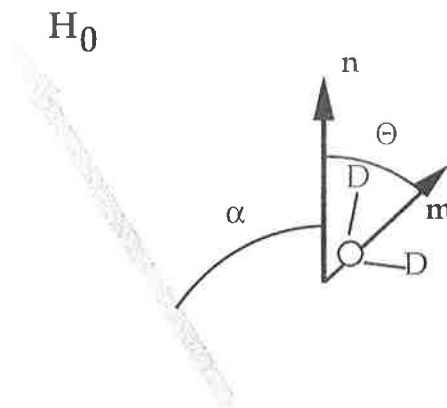


Figure VII 11: Définitions des angles  $\alpha$  et  $\Theta$ .

Appelons  $\Theta$  l'angle entre la normale  $\mathbf{n}$  en un point de la surface d'un cylindre et l'axe D-O de la molécule d'eau deutérée (vecteur  $\mathbf{m}$ ), et  $\alpha$  l'angle entre  $\mathbf{H}_0$  et  $\mathbf{n}$  (Fig. VII 11). Nous pouvons décomposer l'expression VII 6 selon le théorème des harmoniques sphériques en un terme décrivant les mouvements rapides de la molécule d'eau autour de  $\mathbf{n}$  et un terme donnant l'orientation de  $\mathbf{n}$  par rapport au champ. La relation VII 6 s'écrit alors:

$$\Delta\nu_{\Omega} = \nu_q \left\langle \frac{3 \cos^2\Theta - 1}{2} \right\rangle_t \left\langle \frac{3 \cos^2\alpha - 1}{2} \right\rangle_t$$



Le terme  $\left\langle \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \right\rangle_t$  est proportionnel au paramètre d'ordre S des chaînes polaires du surfactant lorsque la molécule D<sub>2</sub>O est liée au cylindre (il n'y a aucune contribution quand la molécule d'eau est libre ou au contact d'un bout de cylindre modélisé par une demi-sphère [Fig. VII 8] car le milieu est dans ces deux cas isotrope). Soit f la fraction de molécules de surfactant appartenant à des bouts de cylindre et P la fraction d'eau liée, nous avons donc:

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{2} \right\rangle_t \sim S P (1-f)$$

Le terme  $\left\langle \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right\rangle_t$  est lié à l'orientation de chaque monodomaine et peut encore se décomposer selon:

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right\rangle_t = \left\langle \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \right\rangle_t \left\langle \frac{3 \cos^2 \Omega - 1}{2} \right\rangle_t$$

avec  $\beta$  l'angle entre la normale  $\mathbf{n}$  aux cylindres et l'axe du cylindre ( $\beta=90^\circ$ ).

Si on fait l'hypothèse que la molécule de D<sub>2</sub>O reste sur ce monodomaine pendant le temps de l'expérience ( $\Omega = \text{cste}$ ), alors le spectre sera composé de deux raies (deux diracs) séparés de la quantité:

$$\Delta v_\Omega = \frac{1}{2} v_q S P (1-f) \left( \frac{3 \cos^2 \Omega - 1}{2} \right)$$

Nous pouvons ainsi donner au spectre relatif à un monodomaine, l'expression mathématique approchée suivante:

$$F_\Omega(v) = F_0 \left[ \delta(v - \Delta v_\Omega / 2) + \delta(v + \Delta v_\Omega / 2) \right]$$

où  $\delta$  symbolise la fonction de Dirac. Dans le cas d'une poudre isotrope, il faut sommer sur l'ensemble des orientations possibles ce qui donne

$$F = \int_0^{\frac{\pi}{2}} F \sin \Omega \, d\Omega$$

Cette fonction est représentée sur la figure VII 10 et possède deux pics principaux qui correspondent à l'orientation  $\Omega=90^\circ$ .

Nous retenons finalement que le splitting a pour expression:

$$\Delta\nu = \nu_0 P S (1-f)$$

(VII 7)

La fraction d'eau liée  $P$  dépend de la concentration en surfactant mais peu de la température [13] ( $P$  [comme  $S$ ] dépend de l'aire par tête polaire  $A$  des molécules de surfactant que nous avons supposée identique pour des molécules appartenant au cylindre ou aux bouts de cylindre). La variation du splitting avec la température est donc la même que pour la biréfringence. Cette expérience ne permet donc pas de séparer les variations de  $S$  (que nous avons supposées décroître linéairement avec la température) des variations de  $f$  (dues à la coupure des colonnes).

Ce raisonnement n'est valable que si la distance  $l$  parcourue par chaque molécule d'eau est très petite devant la taille des monodomains de la phase hexagonale. Prenons comme coefficient de diffusion de l'eau dans la phase hexagonale  $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . La longueur  $l$  parcourue par une molécule de  $\text{D}_2\text{O}$  pendant le temps caractéristique de  $10^{-3} \text{ s}$  (correspondant à la largeur totale du spectre de la figure VII. 10 soit  $\Delta\nu \sim 800 \text{ Hz}$ ) est donc de  $1 \mu\text{m}$ . Or en refroidissant lentement ( $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  par demi-heure) le mélange lyotrope à partir de sa phase micellaire, il est très facile d'obtenir des domaines de phase hexagonale plus grands que  $100 \mu\text{m}$ , ce qui est très grand devant la distance  $l \approx 1 \mu\text{m}$ . L'hypothèse de départ est donc bien vérifiée.

Les valeurs du splitting sont déterminées à  $3 \text{ Hz}$  près. Nous l'avons représenté en fonction de la température sur la figure VII 12.

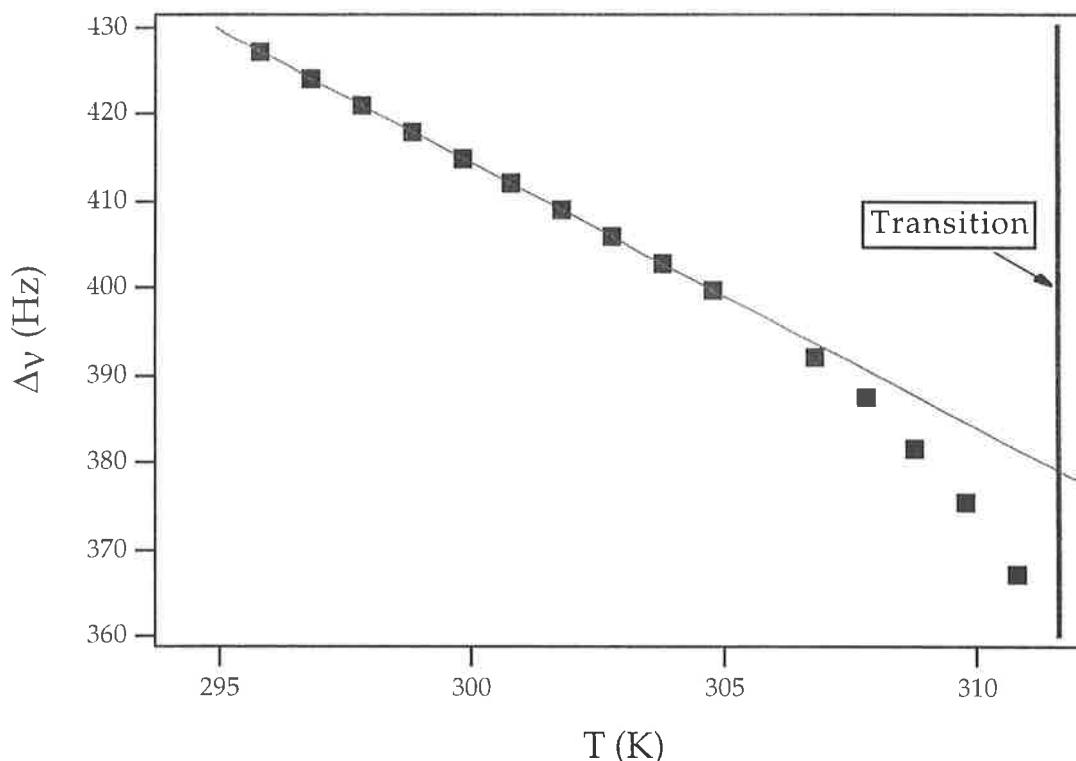


Figure VII 12: Splitting en fonction de la température.

L'analyse de cette courbe est identique à la courbe de biréfringence de ce même chapitre. Comme précédemment, la diminution régulière du splitting loin de la température de transition (par ailleurs mesurée séparément et valant  $38.5 \pm 0.1$  °C) est attribuée aux seules variations du paramètre d'ordre  $S$  ( $f=0$ ), ce qui donne en utilisant une loi linéaire:

$$v_0 P S \approx 1328.6 - 3.047 T$$

On constate que la pente relative de cette courbe  $p_{\Delta v} = \frac{3.047}{1328.6} \approx 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  est la même, dans la limite des erreurs expérimentales que pour celle de la courbe de la biréfringence qui vaut  $p_{\Delta n} = \frac{4.5 \cdot 10^{-6}}{1.647 \cdot 10^{-3}} \approx 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Nous avons ensuite déterminé la fraction  $f$  de molécules amphiphiles appartenant aux bouts de colonne (Fig. VII 13). A  $0.8$  °C de la transition (dernière mesure), il y a 4% de molécules appartenant aux bouts de colonne, ce qui est comparable aux résultats obtenus dans les expériences de biréfringence.  $f$  suit là aussi une loi d'Arrhénius:

$$f = f_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

où  $f_0 \approx 0.072 \pm 0.01$  et  $E_a \approx 5.0 \pm 1$  eV. Ces valeurs concordent avec celles trouvées dans les expériences de biréfringence.

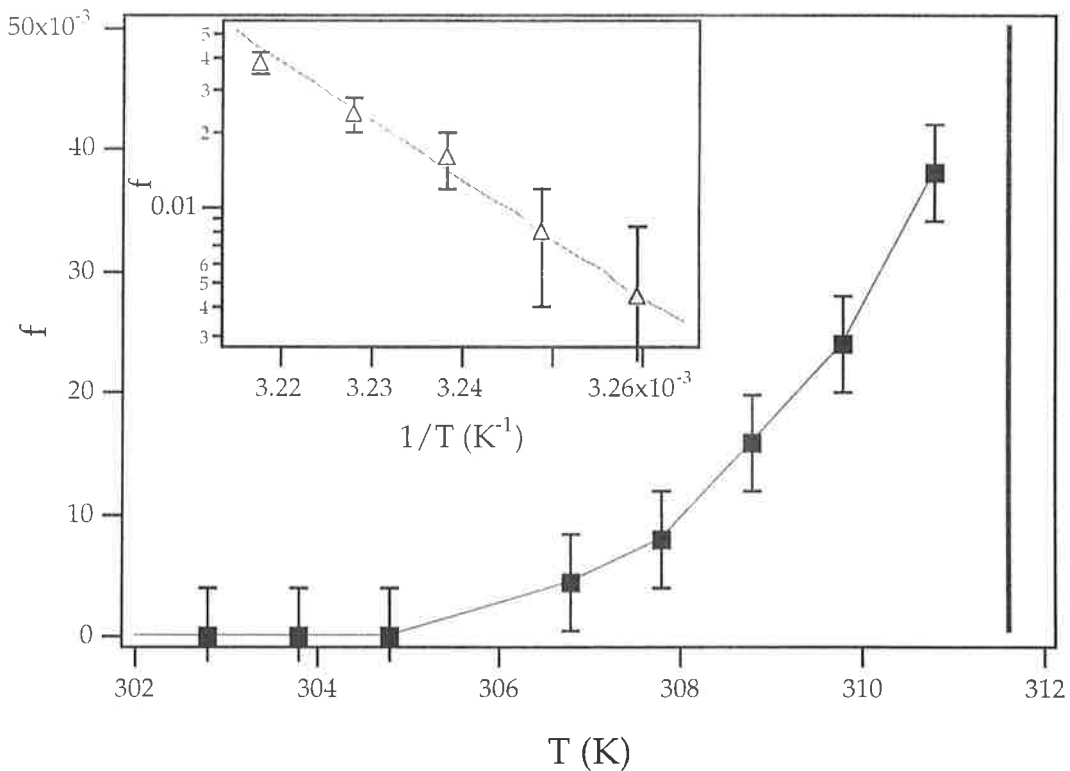


Figure VII 13: Fraction  $f$  de molécules de surfactant appartenant aux bouts de colonnes en fonction de la température. Nous avons également tracé  $\text{Ln } f$  en fonction de  $1/T$  pour vérifier un comportement type Arrhénius.

c) Modèle des bouts de colonne.

Des deux paragraphes précédents nous retenons finalement les valeurs suivantes:

$$f_0 \approx 0.08 \text{ et } E_a \approx 6 \text{ eV}$$

Le calcul de l'énergie des bouts de colonne (énergie des parties sphériques) permet d'estimer les constantes d'élasticité  $\chi$  et  $\chi'$  de courbures moyenne et gaussienne de la monocouche de surfactant composant les cylindres. L'énergie par unité de surface de la monocouche de molécules amphiphiles est donnée par la formule d'Helfrich:

$$g = \chi \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R} \right)^2 + \chi' \frac{1}{R_1 R_2}$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux de la monocouche, et  $\chi$  et  $\chi'$  des constantes élastiques homogènes à une énergie. Dans le cas d'un bout sphérique de rayon  $R$ , nous obtenons:

$$g = \frac{\chi + \chi'}{R^2}$$

Oswald [14] a montré par ailleurs qu'il existait une relation entre  $K$  et les constantes d'élasticité  $\chi$  et  $\chi'$ :

$$\chi - \chi' = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} K \frac{p^2}{R} \quad (\text{VII } 8)$$

où  $p$  est le pas du réseau hexagonal.

Nous pouvons également calculer l'énergie des bouts en fonction de  $\chi$  et  $\chi'$ :

$$E_{\text{bouts}} = 4\pi (\chi + \chi') \quad (\text{VII } 9)$$

En prenant pour valeur de  $K$  une valeur typique de  $3 \cdot 10^{-6}$  dyne (correspondant à une longueur de pénétration moyenne  $\lambda \approx 20 \text{ \AA}$ ) et pour  $E_{\text{bouts}}$  l'énergie d'activation mesurée, nous trouvons en résolvant VII 8 et VII 9 les valeurs suivantes des constantes élastiques:

$$\chi \approx 8.7 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$$

$$\chi' \approx -1.6 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$$

Nous voyons que  $\chi'$  est petit en valeur absolue devant  $\chi$  et change de signe ce qui tend à favoriser la formation de bouts sphériques. L'énergie des bouts restent toutefois positifs à la transition ( $\chi + \chi' > 0$ ) ce qui suggère que des micelles allongées plutôt que des micelles sphériques se forment à la transition, ce qu'il faudrait vérifier par d'autres techniques.

Nous allons maintenant évaluer la distance moyenne dans le réseau hexagonal entre deux coupures de colonne  $\xi$ . Nous supposons que l'aire par tête polaire  $A$  est la même pour les molécules appartenant au cylindre et pour les molécules situées sur les demi-sphères. Considérons un réseau hexagonal de pas  $p$  formé par des cylindres de rayon  $r$  (Fig. VII 14) et calculons le nombre de molécules de surfactant appartenant au volume élémentaire de hauteur  $h$  et ayant pour base le triangle équilatéral reliant trois centres de cylindres voisins (partie grise de la figure VII 14).

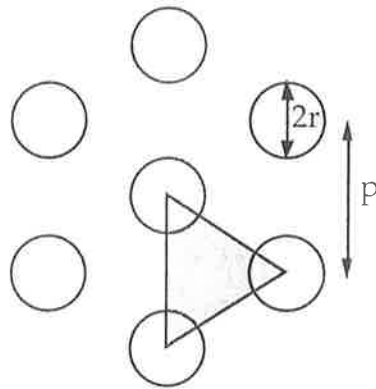


Figure VII 14: Réseau hexagonal.

Ce volume vaut  $\frac{\sqrt{3}}{4} p^2 h$  et contient  $\frac{\pi r h}{A}$  molécules de savon. Le nombre  $n$  de molécules de  $C_{12}EO_6$  par unité de volume est donc égal à:

$$n = \frac{4 \pi r}{\sqrt{3} A p^2}$$

Le nombre de coupures de colonne par unité de volume est  $\frac{1}{\xi^3}$ , chaque coupure contenant  $\frac{4 \pi R^2}{A}$  molécules de surfactant (rappelons que  $R = \frac{3}{2} r$ ). En utilisant la définition de  $f$ , nous obtenons finalement la relation:

$$\xi = \left( \frac{9 \sqrt{3} p^2 r}{4 f} \right)^{1/3}$$

L'application numérique avec  $p \approx 50 \text{ \AA}$  et  $r \approx 15 \text{ \AA}$  [1] donne juste avant la transition (où  $f = 8\%$ ):

$$\xi \approx 125 \text{ \AA}$$

Cette valeur, comparable au pas du réseau  $p \approx 50 \text{ \AA}$ , indique l'existence d'une très grande densité de défauts à l'approche de la transition. Cette distance entre défauts est largement inférieure à la longueur d'onde de la lumière, ce qui justifie a posteriori, les calculs de polarisabilité moyenne. Remarquons que  $\xi$  représente la distance moyenne entre deux coupures *dans l'espace tridimensionnel*. Elle n'est donc pas égale à la distance moyenne  $L$ , entre deux coupures dans une colonne donnée que nous allons maintenant calculer.

Le nombre de molécules de surfactant contenu dans la partie cylindrique entre deux coupures valant  $\frac{2 \pi r L}{A}$ , et le nombre de molécules dans les deux bouts valant  $\frac{9 \pi r^2}{A}$  nous avons la relation:

$$\frac{f}{\frac{9 \pi r^2}{A}} = \frac{1-f}{\frac{2 \pi r L}{A}}$$

soit:

$$L = \frac{9}{2} \frac{1-f}{f} r$$

L'application numérique, pour la fraction volumique la plus haute  $f=8\%$  mesurée à quelques centièmes de degré de la transition, donne:

$$L \approx 780 \text{ \AA}$$

En conclusion, les colonnes ressemblent encore à de "grands spaghettis" près de la transition.

#### d) Mesure des coefficients de diffusion du surfactant dans la phase hexagonale par RMN.

Ces expériences ont été réalisées au laboratoire de physique du solide de l'université d'Orsay, en collaboration avec Paul SOTTA.

Selon la méthode décrite dans l'annexe A, nous avons mesuré les coefficients de diffusion du surfactant dans la phase hexagonale pour trois températures (espacées entre elles de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en dessous de la transition

hexagonale-micellaire. En fait, nous avons déterminé  $D_{//}$  à partir de la relation A 5 (Fig. VII 15).

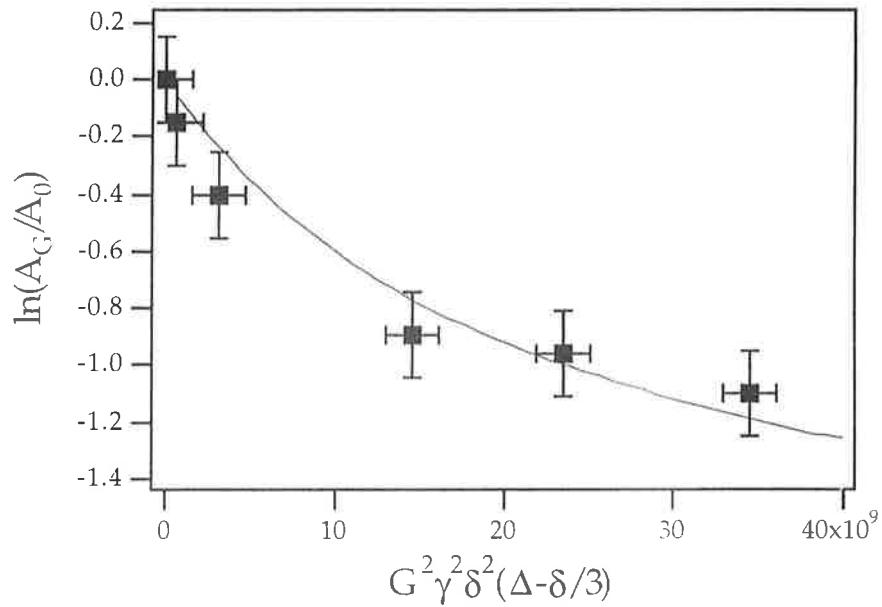


Figure VII 15:  $\ln(A_G/A_0)$  en fonction de  $\rho = G^2 \gamma^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  à la température  $T=298$  K soit  $10^\circ\text{C}$  en dessous de la transition (la même courbe à  $T=308$  K, soit  $1$  K en dessous de la transition, est donnée dans l'annexe A). La courbe en trait plein est le meilleur ajustement avec la loi A 5 de l'annexe.

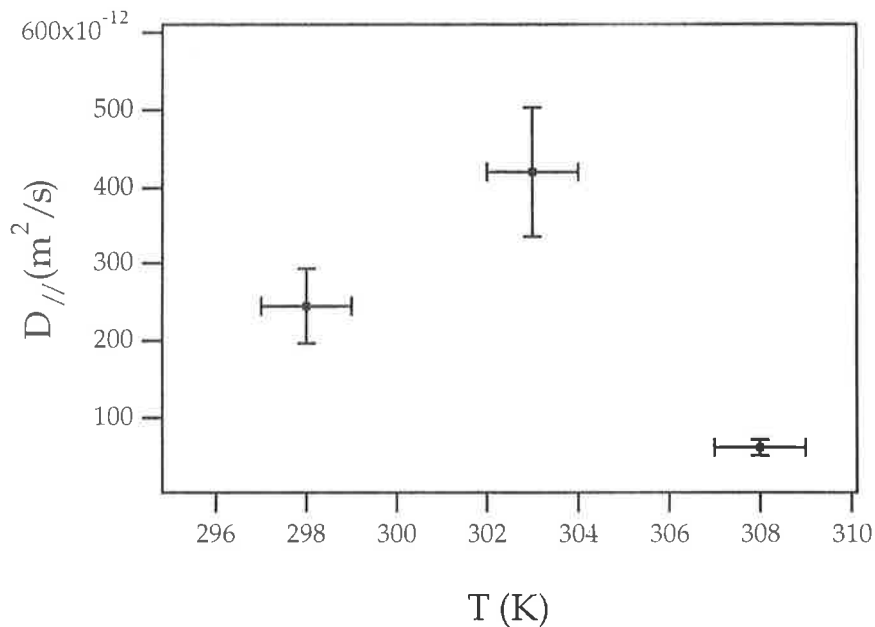


Figure VII 16: Coefficient de diffusion parallèle aux colonnes en fonction de la température.

La figure VII 16 montre qu'en diminuant la température, la diffusion parallèlement aux colonnes commence par augmenter puis diminue. Cette courbe préliminaire, bien que manquant de points expérimentaux, peut s'interpréter par le fait que jusqu'à quatre ou cinq degrés en dessous de la transition hexagonale-micellaire, les colonnes ne sont pas infinies. Il existe des coupures qui empêchent la molécule amphiphile de diffuser le long des colonnes. Ensuite, ce sont à nouveau les effets thermiques (loi type Arrhénius) qui reprennent le dessus et  $D_{//}$  diminue.

### 3) Conclusion.

Nous avons montré qu'au cours de la transition de phase hexagonale-micellaire d'importantes modifications de structure avaient lieu. Les micelles du liquide isotrope, de forme probablement cylindrique [15-17], s'allongent en approchant de la transition dans une gamme de 0.6 °C ce qui augmente la viscosité. Les cylindres de la phase hexagonale, infinies loin de la transition, se coupent peu à peu à l'approche de la transition (4 ou 5 °C avant celle-ci) comme l'indiquent les mesures de biréfringence, de splitting ou de coefficient de diffusion parallèle aux colonnes. Il existe une grande quantité de défauts juste avant la transition puisqu'ils sont alors séparés d'une distance voisine du paramètre du réseau hexagonal. La transition phase hexagonale-micellaire du mélange lyotrope  $C_{12}EO_6/H_2O$ , comme la transition phase lamellaire-micellaire du même mélange, semble donc être une transition de phase par défauts.

D'autres expériences restent à faire pour valider cette hypothèse. Par exemple une étude plus approfondie en rhéologie dans la phase micellaire devrait permettre de déterminer la taille des micelles et ses variations avec la température. L'observation des défauts dans la phase hexagonale en diffusion de rayons X ou en cryofracture serait également intéressante. Enfin la mesure de la conductivité électrique perpendiculaire aux colonnes devrait nous dire si les colonnes se coupent près de la transition.



## Références du chapitre 7:

- [1]: J. S. Clunie, J. F. Goodman et P. C. Symons: "*Phase equilibria of dodecylhexaoxyéthylène glycol monoéther in water*"; **Trans. Faraday Soc.** 65, p.287, 1969.
- [2]: M. Allain: "*Défauts thermodynamiques dans une phase lamellaire d'un système non ionique*"; **Thèse**, Orsay, 1987.
- [3]: L. Paz, J. M. Di Meglio, M. Dvolaitzky, R. Ober et C. Taupin: "*Highly curved defects in lyotropic (nonionic) lamellar phases. Origin and role in hydration process*"; **J. Phys. Chem.** 88, p. 3415, 1988.
- [4]: M. Allain, P. Oswald et J. M. Di Méglio: "*Structural defects and phase transition in a lyotropic system: optical birefringence and order parameter measurements*"; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 162B, p. 161, 1988.
- [5]: P. Oswald et M. Allain: "*Influence of structural defects on the viscoelastic properties of a lamellar lyotropic phase*"; **J. Physique** 46, p. 831, 1985.
- [6]: M. Allain: "*Défauts dans les phases lamellaires lyotropes observés par cryofracture et microscopie électronique*"; **J. Physique** 46, p. 225, 1985.
- [7]: Y. Rançon et J. Charvolin: "*Epitaxial relationships during phase transformations in a lyotropic, liquid crystal*"; **J. Phys. Chem.** 92, p. 2646, 1988.
- [8]: J. F. Palierne: "*Propriétés mécaniques de cristaux liquides discotiques*"; **Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle**, Orsay.
- [9]: M. Zulauf, K. Weckström, J. B. Hayter, V. Degiorgio et M. Corti: "*Neutron scattering study of micelle structure in isotropic aqueous solutions of poly (oxyethylene) amphiphiles*"; **J. Phys. Chem.** 89, p. 3411, 1985.
- [10]: J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell et B. W. Ninham: "*Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers*"; **J. Chem. Soc., Faraday Trans.** 2 72, p. 1525, 1976.
- [11]: M. F. Vuks; **Opt. Spektrosk.** 60, p. 644, 1966.
- [12]: Y. Rançon: "*Fluctuations et transformations structurales dans un cristal liquide lyotrope*"; **Thèse**, Orsay, 1987.
- [13]: P. G. Nilsson et B. Lindman: "*Water self-diffusion in nonionic surfactant solutions. Hydration and obstruction effects*"; **J. Phys. Chem.** 87, p. 4756, 1983.

[14]: P. Oswald: "*Etude de quelques défauts observés dans les cristaux liquides hexagonaux*"; **Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle**, Orsay, 1981.

[15]: D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock et M. P. McDonald: "*Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water*"; **J. Chem.Soc. Faraday Trans. 1** 79, p. 975, 1983.

[16]: P. G. Neeson, B. R. Jennings et G. J. T. Tiddy: "*Electric birefringence studies on hexaethyleneglycol dodecyl ether*"; **Chem. Phys. Lett.** 95, p. 533, 1983.

[17]: P. G. Neeson, B. R. Jennings et G. J. T. Tiddy: "*Electric birefringence studies on concentrated aqueous polyoxyethylene surfactant systems*"; **Faraday Discuss. Chem. Soc.** 76, p. 353, 1983.

# Annexe A

## Mesure de coefficients de diffusion par RMN à gradients de champ pulsés



Ces expériences ont été réalisées au laboratoire de physique du solide de l'université d'Orsay, en collaboration avec Paul SOTTA.

## 1) Méthode: écho de spin.

### a) Rappels.

Placé dans un champ magnétique  $\mathbf{H}_0$  le moment magnétique  $\mathbf{m}$  d'un noyau (proton par exemple), proportionnel au spin, s'oriente parallèlement au champ. Si on s'écarte de cet état d'équilibre, il y a relaxation. L'étude de ce retour à l'équilibre permet de mieux connaître le système étudié (interactions entre noyaux, mouvements de la molécule portant le noyau observé, etc...).

Dans une description classique, le mouvement du spin est la précession de Larmor à la pulsation  $\omega_0 = \gamma H_0$  autour de  $\mathbf{H}_0$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique (Fig. A 1).

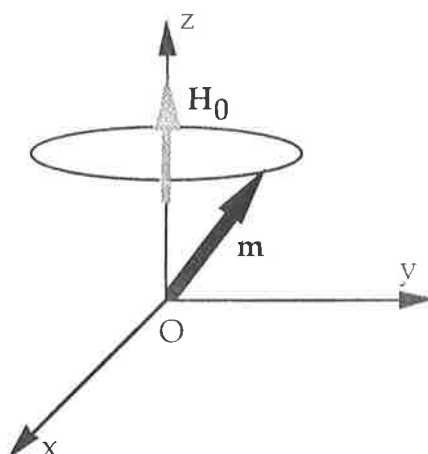


Figure A 1: Précession de Larmor.

### b) Relaxation.

Supposons qu'initialement  $\mathbf{m}$  soit parallèle au champ  $\mathbf{H}_0$  dirigé selon l'axe des z. En appliquant un champ tournant  $\mathbf{H}_1$  à la pulsation  $\omega_0$  dans le plan Oxy, il y a "résonance magnétique". Si ce champ est appliqué pendant un temps  $t_1$  (quelques microsecondes) tel que  $\gamma H_1 t_1 = \pi/2$ ,  $\mathbf{m}$  se trouve placé hors équilibre le long de  $Oy$  dans le référentiel local  $R'$  (précession autour de  $\mathbf{H}_1$ ) (Fig. A 2). Dès que  $H_1$  est coupé, le système relaxe vers l'équilibre sous l'effet du champ local  $\mathbf{H}_{loc}$  (dont l'origine est les interactions dipolaires entre protons dans le cas de la RMN du proton); la relaxation est alors décrite par l'équation:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma \mathbf{m} \wedge (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{loc})$$

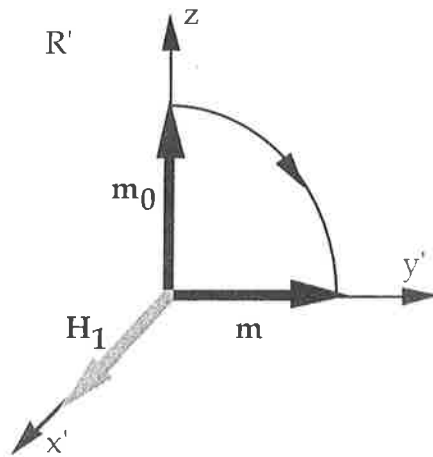


Figure A 2: Mise hors équilibre.

On élimine  $H_0$  (précession de Larmor) en se plaçant dans le repère tournant  $R'$ . Il reste les équations de Bloch, dont la solution  $m^+ = m_x + i m_y$  dans  $R'$  est pour un liquide isotrope:

$$m^+ = m_0 e^{-t/T_2}$$

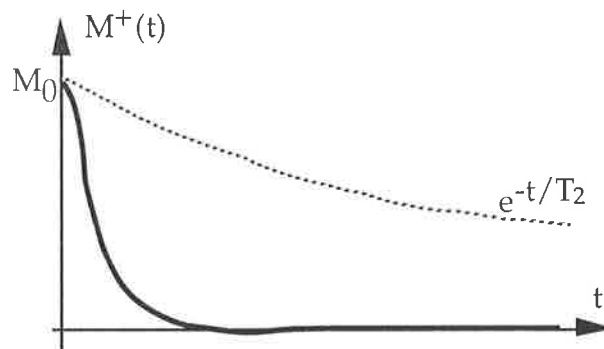
A cause de l'inhomogénéité du champ  $\mathbf{H}_0$  ( $\rightarrow \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}_n$  pour le spin  $n$ ), l'expression de  $m^+$  contient un terme de déphasage  $\gamma h_n t$

$$m^+ = m_0 e^{-t/T_2} e^{-i \gamma h_n t}$$

soit pour l'ensemble des spins contenus dans l'échantillon:

$$M^+ = M_0 e^{-t/T_2} \sum e^{-i \gamma h_n t}$$

En pratique, on observe la décroissance de  $M^+$  due au terme d'inhomogénéité et non pas au terme en  $T_2$  (qui est intéressant) (Fig. A 3).

Figure A 3: Relaxation du moment magnétique  $M^+$ .

Si on applique de nouveau une impulsion  $\pi$  le long de  $O_{y'}$  au bout d'un temps  $\tau$  quelconque (quelques dizaines de millisecondes), l'angle de déphasage s'annule pour tous les spins à  $t=2\tau$  et l'aimantation transverse reprend la valeur  $M^+ = M_0 e^{-t/T_2}$  que l'on aurait en l'absence des champs locaux  $h_n$ : c'est *l'écho de spin* (Fig. A 4).

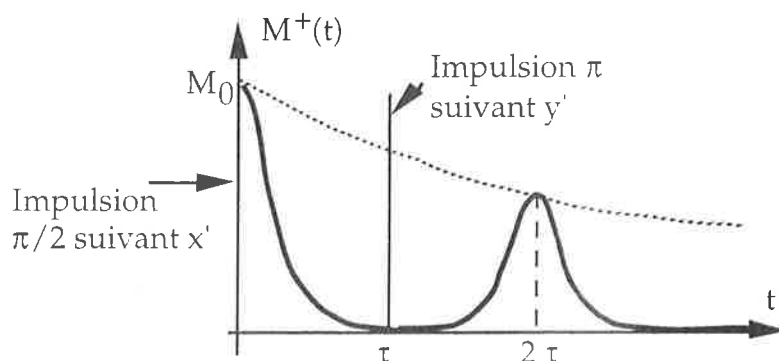


Figure A 4: Echo de spin.

### c) Cas de la diffusion.

Si  $H_0$  possède un gradient le long de l'axe des  $z$ :  $H = H_0 + G z$ , les angles de précession  $\gamma G z t$  ne seront pas identiques tout au long de l'expérience si les molécules diffusent. Ceux-ci ne s'annuleront pas complètement à  $t=2\tau$  et l'écho sera plus petit (Fig. A 5).

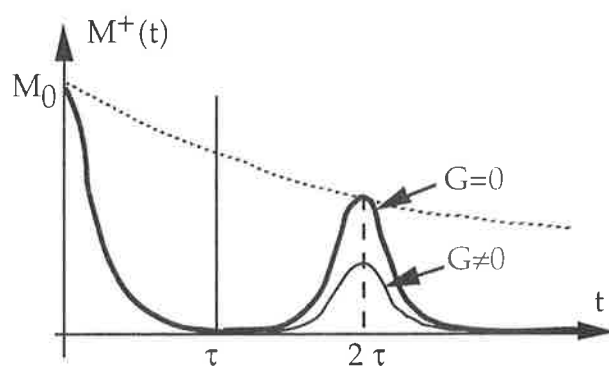


Figure A 5: Echo de spin, avec et sans gradient.

En pratique cependant, le gradient doit être nul pendant qu'on observe l'écho (sinon le signal serait trop étroit et difficilement mesurable), on utilise donc deux impulsions de gradient (Fig. A 6). Le rapport des

maxima de l'écho avec et sans gradient est donné, pour une phase isotrope, par la relation [1,2]:

$$\frac{A_G}{A_0} = \exp [-\gamma^2 G^2 D \delta^2 (\Delta - \delta/3)] \quad (\text{A } 1)$$

où  $\delta$  est la durée de chaque pulse de gradient,  $\Delta$  la durée séparant les deux pulses et  $D$  le coefficient de diffusion.

Il est donc possible de déterminer le coefficient de diffusion en faisant varier soit la valeur du gradient  $G$ , soit les durées  $\delta$  et  $\Delta$ .

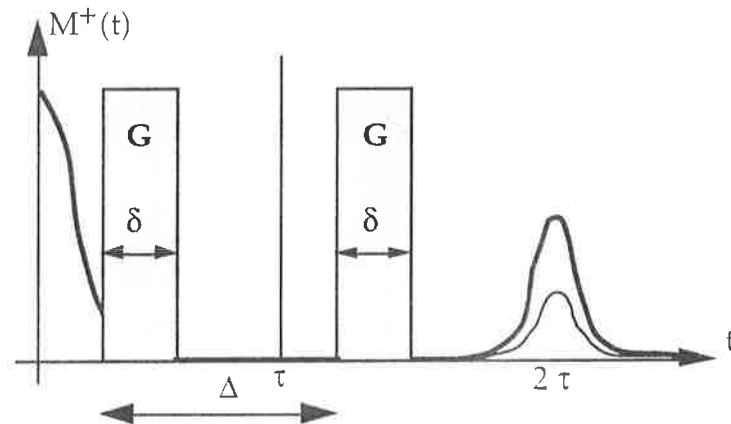


Figure A 6: Impulsions de gradient.

#### d) Calibration.

Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Bruker CXP 90 équipé d'un électro-aimant (2 Tesla). L'amplitude des gradients varie de 0 à  $3 \text{ T m}^{-1}$ . La température est réglée au dixième de degré et le plus petit incrément possible est de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . La valeur absolue de  $T$  a été déterminée avec un thermocouple.

La valeur précise du gradient doit être calibrée en utilisant un échantillon test (eau pure) dont le coefficient de diffusion est connue ( $D_{\text{H}_2\text{O}} = 2.036 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  [3]). Dans le cas de la RMN du proton, le rapport gyromagnétique vaut:

$$\gamma = 2.6753 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$$

Considérant la relation A 1, nous avons tracé



$$G_{\text{réel}} = \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{A_0}{A_G}\right)}{\gamma^2 D_{\text{H}_2\text{O}} \delta^2 (\Delta - \delta/3)}}$$

en fonction du gradient  $G_{\text{lu}}$  sur la figure A 7 pour différentes valeurs de  $\delta$  et  $\Delta$ . Pour  $G_{\text{lu}} > 0.2 \text{ T m}^{-1}$ , la correspondance

$$G_{\text{réel}} = -0.13 + 0.94 G_{\text{lu}}$$

est bien suivie.

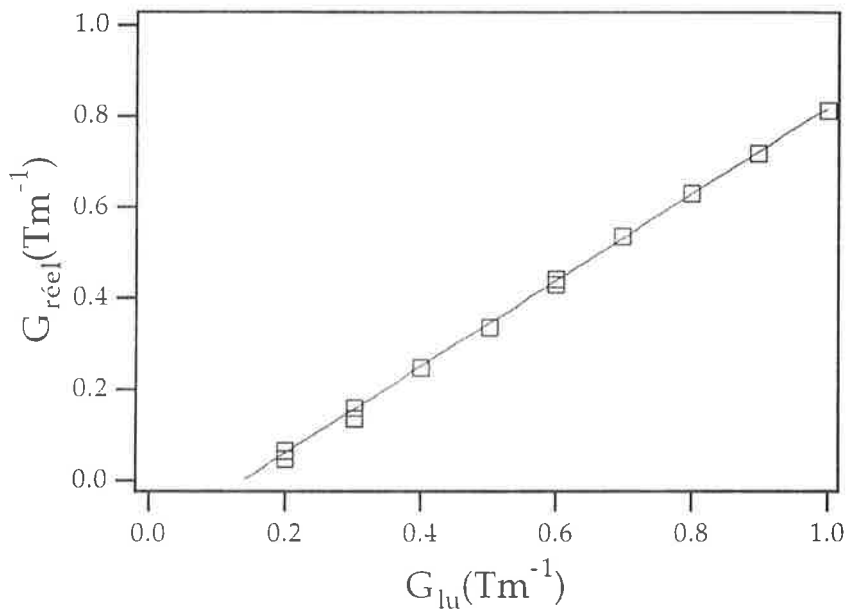


Figure A 7: Calibration du gradient G.

Nous pouvons maintenant mesurer la diffusion du surfactant dans la phase micellaire.

## 2) Résultats dans la phase micellaire.

Nous avons utilisé un mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{D}_2\text{O}$  proche de la concentration azéotrope. La température de transition est comprise entre 309 et 310 K. Nous avons trouvé pour la première température au dessus de la transition ( $T=310 \text{ K}$ ), un coefficient de diffusion du surfactant dans la phase micellaire égal à (Fig. A 8):

$$D_L \approx 1.7 \pm 0.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

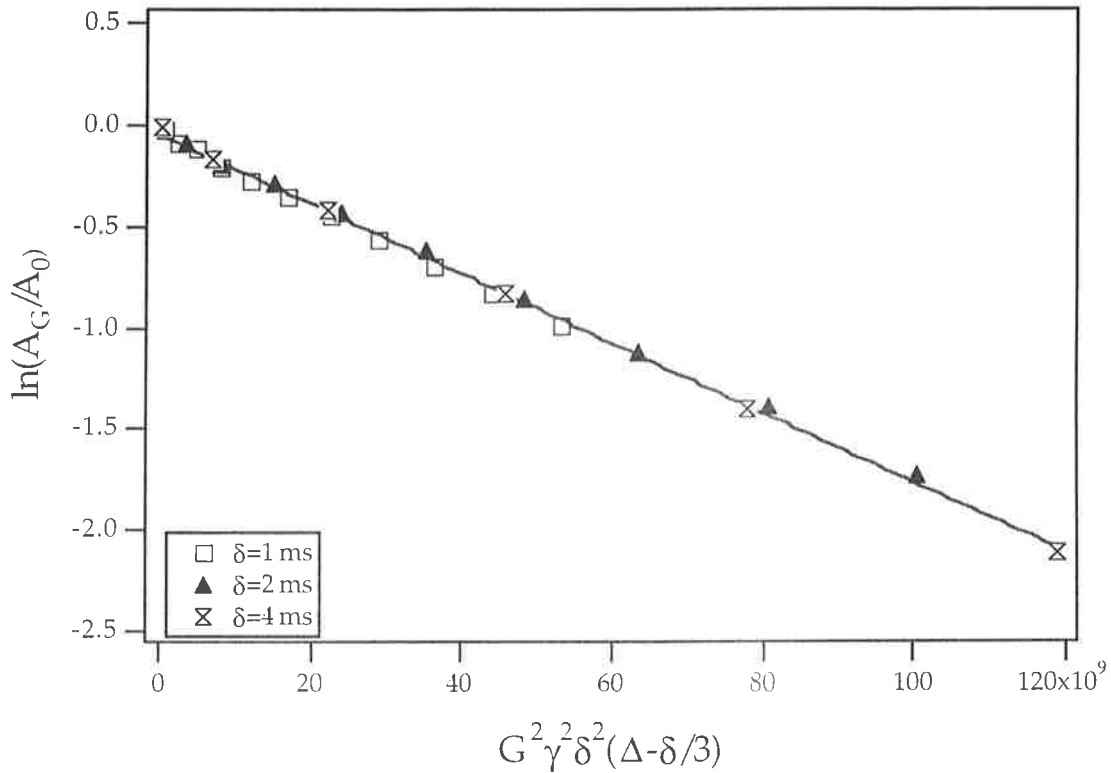


Figure A 8:  $\ln(A_G/A_0)$  en fonction de  $G^2 \gamma^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  pour différentes durées de pulse  $\delta$  à la température  $T=310$  K. En trait plein nous avons tracé le meilleur ajustement linéaire dont la pente donne le coefficient de diffusion.

Les coefficients de diffusion sont mesurés avec une précision de l'ordre de 5%. Il peut également y avoir une contribution de l'eau (légère) dans cette mesure à cause des échanges possibles de proton entre l'eau deutérée et les groupements OH du surfactant [4,5]. Cet effet a été estimé dans la Ref. 4 comme étant inférieur à 2 % dans la gamme de concentration où nous avons travaillé.

Rappelons que dans les mélanges surfactant/eau, il y a une fraction  $P_{\text{mon}}$  de molécules amphiphiles "libres", c'est-à-dire n'appartenant pas aux micelles (la concentration d'amphiphiles à l'état monomère est égale à la concentration micellaire critique). Le reste des molécules amphiphiles, de fraction  $P_{\text{mic}}$ , appartient aux micelles. Le coefficient d'auto-diffusion pour un système micellaire s'écrit alors [4]:

$$D_L = P_{\text{mon}} D_{\text{mon}} + P_{\text{mic}} D_{\text{mic}}$$

où  $D_{\text{mon}}$  (respectivement  $D_{\text{mic}}$ ) est le coefficient de diffusion des molécules amphiphiles dans l'état de monomère (respectivement dans les micelles).

En pratique, le "terme monomère" n'a réellement d'influence qu'aux très faibles concentrations proches de la cmc. En prenant les valeurs connues à 25 °C:  $D_{\text{mon}} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  [4],  $\text{cmc} \approx 6.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  [6], nous avons

alors pour une concentration massique en surfactant égale à 50%,  $P_{\text{mon}} \approx 6.1 \cdot 10^{-5}$  ce qui donne:

$$P_{\text{mon}} D_{\text{mon}} \approx 2 \cdot 10^{-14} \ll D_L$$

*Le coefficient de diffusion mesurée correspond donc à la diffusion des micelles.*

Nous avons ensuite recommencé pour différentes températures la mesure du coefficient de diffusion du surfactant dans la phase micellaire (Figure A 9). L'énergie d'activation trouvée, correspondant au déplacement d'une micelle, est:

$$E_a = 39.6 \text{ kJ/mol} = 0.41 \text{ eV}$$

Nous savons que les micelles ne sont certainement pas sphériques dans cette région du diagramme de phase mais plutôt de forme cylindrique [7-9]. Un changement de la forme des agrégats avec une augmentation de la température (variation de la longueur du cylindre par exemple) doit galemment avoir une influence sur la variation du coefficient de diffusion avec la température.

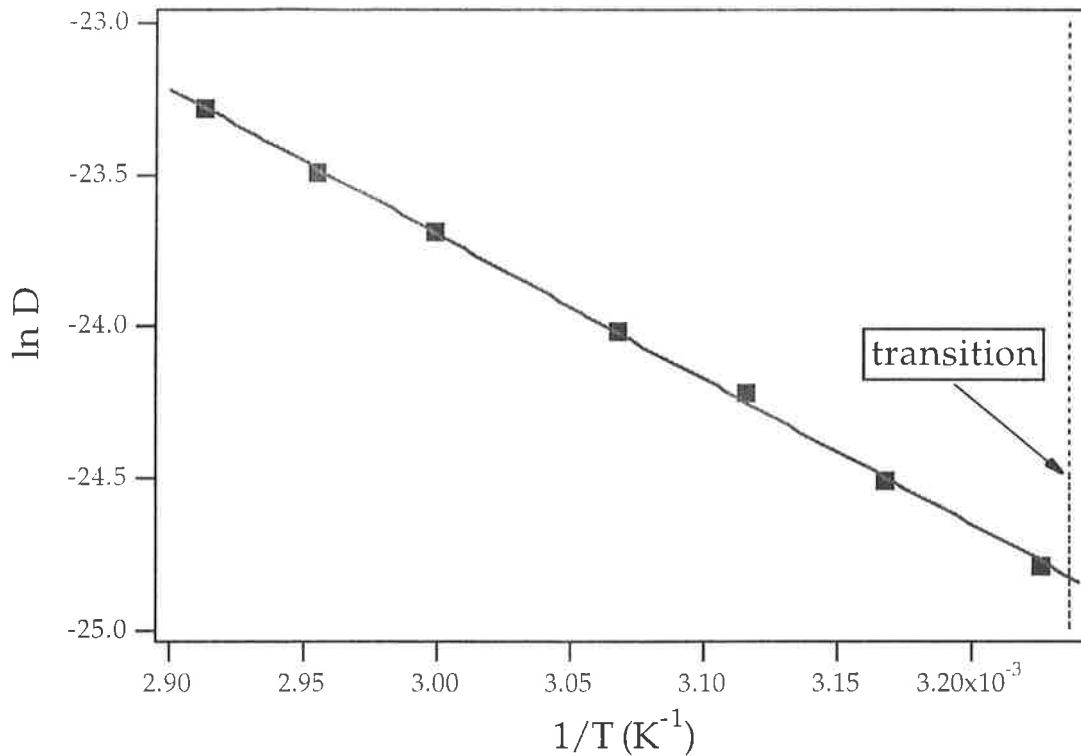


Figure A 9:  $\ln D$  en fonction de  $1/T$ . En trait continu, nous avons tracé le meilleur ajustement par une loi d'Arrhenius.

### 3) Résultats dans la phase hexagonale.

Dans une phase anisotrope comme la phase hexagonale la relation A 1 ne peut pas directement s'appliquer. Il y a plusieurs complications:

- le coefficient de diffusion lui-même est anisotrope.
- il y a une contribution à la relaxation  $G_\theta(2\tau)$  (due aux interactions dipolaires non moyennées à zéro dans une phase anisotrope) à la relaxation; l'amplitude du signal décroît donc beaucoup plus vite. On peut s'affranchir de cet inconvénient, soit en augmentant  $G$ , soit en utilisant la technique des échos stimulés [10], dans laquelle on stocke l'aimantation le long de Oz pendant un intervalle de temps qui peut être assez long (la relaxation longitudinale  $T_1$  étant assez longue).

L'échantillon est constitué d'une multitude de domaines orientés plus ou moins grands selon la vitesse de refroidissement. Localement, nous pouvons appliquer la relation A 1 en remplaçant le coefficient de diffusion isotrope par le coefficient de diffusion effectif de la phase hexagonale soit,  $D_{\text{eff}} = D_{\parallel} \cos^2\theta + D_{\perp} \sin^2\theta$  où  $\theta$  est l'angle entre l'axe des cylindres et la direction du gradient (Oz). Pour l'ensemble des orientations nous avons donc [11]:

$$\frac{A_G}{A_0} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp[-\rho (D_{\parallel} \cos^2\theta + D_{\perp} \sin^2\theta)] G_\theta(2\tau) \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} G_\theta(2\tau) \sin\theta \, d\theta} \quad (\text{A } 2)$$

avec  $\rho = \gamma^2 \delta^2 G^2 (\Delta - \delta/3)$ .

Dans le cas où  $\rho D$  est petit devant 1 et où on néglige la dépendance en  $\theta$  dans  $G_\theta(2\tau)$  [11], l'expression A 2 se réduit à:

$$\frac{A_G}{A_0} \approx \exp\left[-\rho \left(\frac{D_{\parallel} + 2 D_{\perp}}{3}\right)\right] \quad (\text{A } 3)$$

où le terme de diffusion est simplement la moyenne arithmétique des coefficients de diffusion dans la phase hexagonale. Dans ce cas la courbe  $\ln\left(\frac{A_G}{A_0}\right)$  en fonction de  $\rho$  reste encore une droite.

Dans le cas contraire ( $\rho D$  non négligeable par rapport à 1 mais  $G_\theta(2\tau)$  toujours indépendant de  $\theta$ ), la relation A 2 devient:

$$\frac{A_G}{A_0} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\exp(-\rho D_{\perp})}{\sqrt{\rho (D_{//}-D_{\perp})}} \operatorname{erf}(\sqrt{\rho (D_{//}-D_{\perp})}) \quad (\text{A } 4)$$

où erf est la fonction erreur définie par:  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ .

Remarque: Nous pouvons raisonnablement faire les hypothèses  $D_{\perp} \ll D_{//}$  et  $\rho D_{\perp} \ll 1$ . Dans ce cas la relation n'a qu'un seul paramètre ajustable  $D_{//}$  puisque:

$$\frac{A_G}{A_0} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\operatorname{erf}(\sqrt{\rho D_{//}})}{\sqrt{\rho D_{//}}} \quad (\text{A } 5)$$

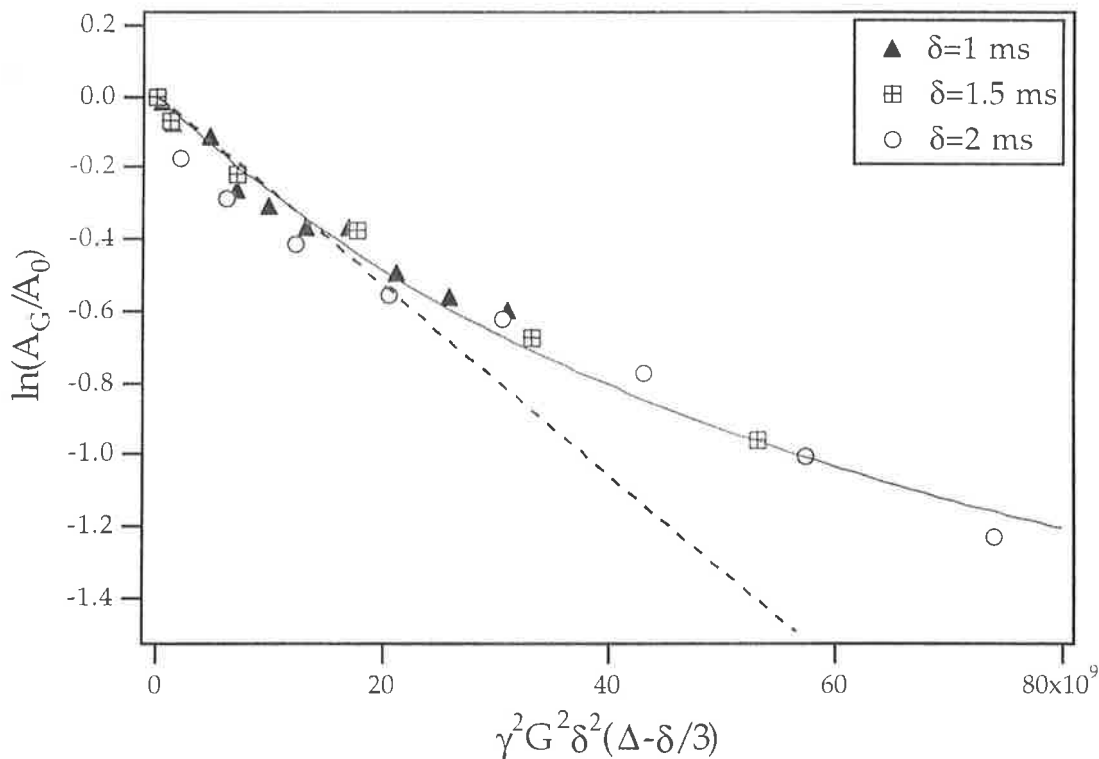


Figure A 10:  $\ln(A_G/A_0)$  en fonction de  $G^2 \gamma^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  pour différentes durées de pulse  $\delta$  à la température  $T=308$  K. L'ajustement par une droite (en pointillé) est encore possible près de l'origine. En trait plein nous avons tracé le meilleur ajustement entre l'expérience et la relation A 4.

Nous avons réalisé cette expérience à la première température possible en dessous de la transition ( $T=308$  K). La courbe  $\ln(\frac{A_G}{A_0})$  en fonction de  $\rho$  donne les coefficients de diffusion du surfactant dans la phase

hexagonale grâce à la relation A 4. En pratique il existe une grande incertitude sur la valeur de  $D_{\perp}$  (Cf. remarque précédente).

Nous avons trouvé:

$$D_{//} \approx 7.0 \pm 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\perp} \approx 3 \pm 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

Nous avons réalisé des mesures à plus basses températures. Dans ce cas il est nécessaire d'utiliser la relation complète A 5. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 7 consacré aux effets prétransitionnels.

## Références de l'annexe:

- [1]: E. O. Stejskal et J. E. Tanner: "Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient"; **J. Chem. Phys.** 42, p. 288, 1964.
- [2]: P. Stilbs: "Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion"; **Progress in NMR spectroscopy** 19, p. 1, 1987.
- [3]: J. R. Mills; **J. Phys. Chem.** 77, p. 685, 1973.
- [4]: P. G. Nilsson, H. Wennerstöm et B. Lindman: "Structure of micellar solutions of nonionic surfactants. Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxations studies of poly(ethylene oxide) alkyl ethers"; **J. Phys. Chem.** 87, p. 1377, 1983.
- [5]: P. G. Nilsson et B. Lindman: "Water self-diffusion in nonionic surfactants solutions. Hydration and obstruction effects"; **J. Phys. Chem.** 87, p. 4756, 1983.
- [6]: R. R. Balmbra, J. S. Clunie, J. M. Corbill, J. F. Goodman, **Trans. Faraday Soc.** 58, p. 1661, 1962.
- [7]: D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock et M. P. McDonald: "Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water"; **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1** 79, p. 975, 1983.
- [8]: P. G. Neeson, B. R. Jennings et G. J. T. Tiddy: "Electric birefringence studies on hexaethyleneglycol dodecyl ether"; **Chem. Phys. Lett.** 95, p. 533, 1983.
- [9]: P. G. Neeson, B. R. Jennings et G. J. T. Tiddy: "Electric birefringence studies on concentrated aqueous polyoxyethylene surfactant systems"; **Faraday Discuss. Chem. Soc.** 76, p. 353, 1983.
- [10]: J. E. Tanner, **J. Chem. Phys.** 52, p. 2523, 1970.
- [11]: G. Chidichimo, D. De Fazio, G. A. Ranieri et M. Terenzi: "Water diffusion and phase transition investigation in lyotropic mesophases. A NMR study"; **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 135, p. 223, 1986.





# Conclusion

Notre étude a porté sur l'interface phase hexagonale-phase micellaire du cristal liquide lyotrope  $C_{12}EO_6/H_2O$ .

Nous avons d'abord étudié les propriétés élastiques de la phase hexagonale. Pour commencer nous avons déterminé la forme d'équilibre d'une goutte de liquide dans un monocristal de phase hexagonale, ce qui nous a permis de connaître la tension de surface, par la méthode du joint de grains, ainsi que son anisotropie. Le module d'Young  $B$  a été mesuré directement par une méthode mécanique grâce à la cellule de dilatation, puis nous avons déterminé la constante de courbure des colonnes  $K$  indirectement par l'analyse de l'énergie des parois en terme de dislocations coin (donc, à une échelle inférieure au micromètre) pour les phases hexagonales lyotrope et thermotrope ( $C_8HET$ ). Dans les deux cas, la longueur de pénétration  $\lambda$  est inférieure au pas du réseau hexagonal. Nous avons également expliqué la formation des stries qui apparaissent spontanément dans la phase hexagonale lorsqu'on refroidit le mélange à partir de la phase micellaire. L'origine de cette instabilité est thermomécanique. Le paramètre du réseau diminue avec la température ce qui est équivalent à dilater le réseau hexagonal pour un échantillon confiné entre deux plaques de verre. Au delà d'une dilatation seuil, les colonnes vont onduler. Loin du seuil, nous pouvons assimiler l'ondulation des colonnes à un zigzag. En développant ce modèle nous en avons déduit que les colonnes n'ondulaient que dans le plan horizontal et l'analyse de leur périodicité a permis d'estimer la longueur de pénétration sur des échelles plus grandes ( $>10 \mu m$ ) pour les deux systèmes lyotrope et thermotrope. Dans ce cas aussi, les colonnes ne sont pas corrélées. Ces résultats sont en désaccord avec les expériences de flambage sous contrainte réalisées sur le discotique par Cagnon, Gharbia et Durand. Une explication possible est que la constante de courbure des colonnes  $K$  varie de plusieurs ordres de grandeur en passant de la fréquence nulle, à laquelle nous avons fait nos mesures puisqu'il s'agit d'un refroidissement quasi-statique, à une fréquence d'environ 1 kHz, correspondant aux expériences de flambage classique. Il serait important dans l'avenir de mesurer la constante de courbure en fonction de la fréquence.

Nous avons ensuite étudié l'instabilité de Mullins-Sekerka à l'interface phase hexagonale-phase micellaire en croissance directionnelle. Dans un premier temps, nous avons mesuré les coefficients de diffusion des impuretés provenant de la dégradation du surfactant dans les deux phases, micellaire et hexagonale (parallèlement et perpendiculairement aux colonnes). Les valeurs trouvées sont comparables aux coefficients de diffusion du surfactant mesurés par ailleurs par RMN prouvant ainsi que les impuretés ont une structure proche de celle du surfactant. Dans une

seconde étape, nous avons étudié la stabilité du front autour du point azéotrope en l'absence d'impuretés, et nous en avons déduit les coefficients de diffusion du champ de concentration. L'anisotropie des coefficients de diffusion dans la phase hexagonale est nettement plus petite dans ce cas ( $\approx 2.7$ ), que pour l'impureté ( $\approx 15$ ), et la diffusion du champ de concentration dans les deux phases est approximativement dix fois plus rapide que pour l'impureté. Profitant de la grande stabilité de l'interface pour un mélange à la concentration azéotrope, nous avons également mesuré le coefficient cinétique d'attachement moléculaire à l'interface qui est du même ordre de grandeur que pour le discotique.

Une étude similaire en croissance directionnelle pourrait être réalisée pour les interfaces hexagonale-cubique et cubique-lamellaire, dont les premiers résultats sont encourageants (Figures 1 et 2). En effet, ces deux interfaces sont facettées et non pas rugueuses comme l'était l'interface hexagonale-micellaire. Il serait alors intéressant de vérifier les modèles et les prédictions théoriques de Bowley et Coll. [J. Phys. 50, p. 1377, 1989] ou de Shangguan et Coll. [J. Crystal Growth 96, p. 856, 1989] sur la formation des cellules d'un cristal liquide facetté en croissance (ou fusion) directionnelle.

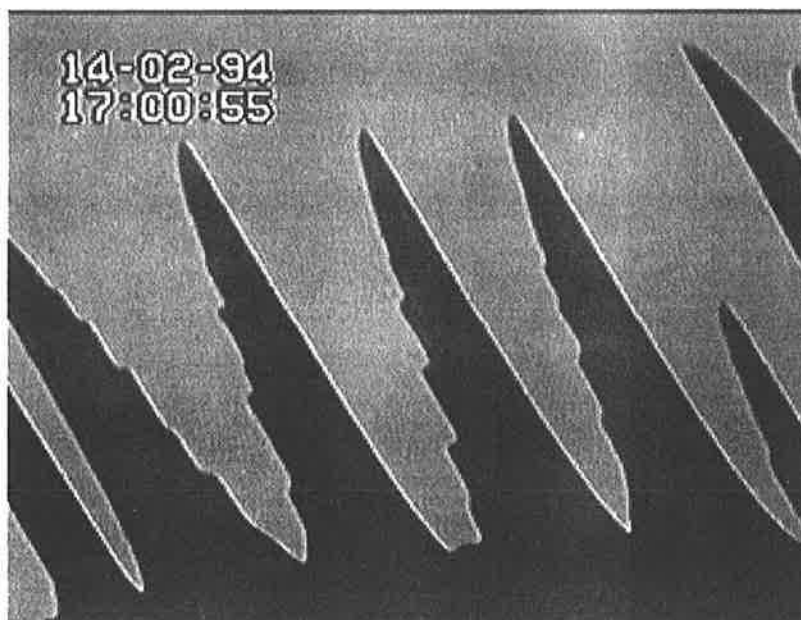


Figure 1: Interface cubique-hexagonale en fusion directionnelle au delà du seuil d'instabilité. Sa structure suggère qu'il s'agit d'une croissance dendritique.

On pourrait également comparer les formes de croissance (directionnelle et libre) de ces phases avec les relations épitaxiales déjà établies.

## Conclusion

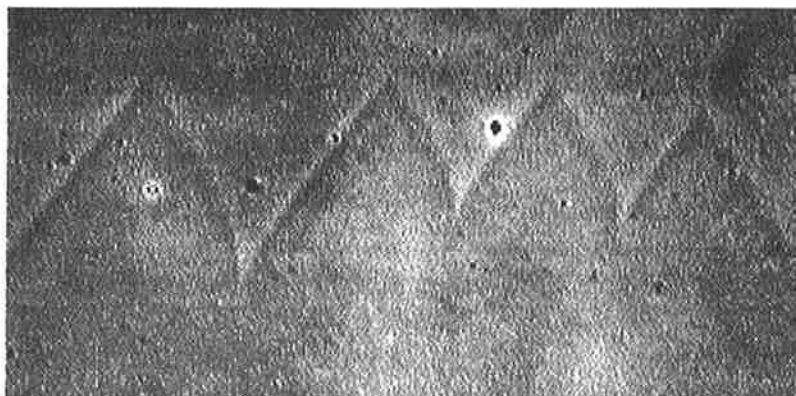


Figure 2: Interface cubique-lamellaire en croissance directionnelle facettée au delà du seuil d'instabilité de Mullins-Sekerka.

Enfin, nous avons établi qu'il existait bien, comme pour la transition lamellaire-micellaire, des effets prétransitionnels comme l'indiquent les mesures de viscosité, de biréfringence et de RMN (splitting et coefficient de diffusion parallèle aux colonnes). Lors du passage phase micellaire-hexagonale, ces effets ont lieu sur un court domaine de température ( $\approx 0.6$  °C) et correspondent probablement à l'allongement des micelles formant des bouts de cylindres. Pour le passage inverse, le domaine de température où les effets prétransitionnels sont observables est de quelques degrés ( $\approx 4$  °C) et s'accompagnent par la coupure des cylindres initialement infinis de la phase hexagonale. Ils sont importants puisqu'à quelques centièmes de degrés de la transition, la distance moyenne entre deux coupures est comparable au paramètre du réseau.

Cette partie peut être complétée par d'autres mesures. Par exemple, la mesure de la conductivité de la phase hexagonale orientée pourrait confirmer ces effets prétransitionnels. De même, une étude plus approfondie de la viscoélasticité aussi bien dans la phase micellaire que dans la phase hexagonale donnerait des renseignements sur la structure de ces phases à l'approche de la transition. Des expériences de cryofracture dans la phase hexagonale à des températures différentes permettrait de vérifier l'apparition d'une forte densité de défauts près de la transition.

Conclusion

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	1
<b><u>Chapitre 1: Généralités sur les matériaux</u></b> ....	7
1) Le cristal liquide lyotrope .....	9
2) Le cristal liquide thermotrope .....	13
<b><u>Chapitre 2: Matériels et méthodes</u></b> .....	17
1) Préparation des échantillons .....	19
a) <i>Lyotrope</i> .....	19
b) <i>Thermotrope</i> .....	20
2) Cellule de croissance directionnelle .....	21
3) Cellule de croissance libre .....	24
4) Cellule de dilatation .....	26
<b><u>Chapitre 3: Forme d'équilibre et tension de surface</u></b> .....	29
1) Premières observations des textures .....	31
2) Fabrication d'un monocristal .....	36
3) Forme d'équilibre .....	37
4) Diagramme de Wulff: tension de surface .....	45
5) Chaleur latente $L$ .....	49
6) Méthode du joint de grains .....	50



## **Chapitre 4: Elasticité** ..... 57

1) Rappels .....	59
a) Modules élastiques .....	59
b) Constante de courbure $K$ .....	61
c) Longueur de pénétration $\lambda$ .....	62
2) Mesure de $B$ .....	63
a) Modèle mécanique .....	63
b) Calibration (cas visqueux) .....	64
c) Mesure de $B$ (cas élastique) .....	69
3) Mesure locale de $K$ via les dislocations .....	75
a) Energie des parois symétriques .....	75
b) Paroi de courbure, paroi mixte .....	78
c) Paroi de discontinuité .....	83
d) Sous-joint de dislocations coin .....	84
4) Conclusion .....	85
a) Phase hexagonale lyotrope .....	85
b) Phase hexagonale thermotrope .....	86

## **Chapitre 5: Instabilités thermo-mécaniques: stries** ..... 91

1) Analyse de stabilité linéaire .....	94
2) Modèle simplifié du zigzag .....	96
3) Résultats expérimentaux .....	103
a) Mesure de l'angle d'inclinaison des colonnes .....	103
b) Longueurs d'onde des stries .....	110
$\alpha$ ) Mélange lyotrope .....	110
$\beta$ ) Cristal liquide thermotrope .....	113
4) Conclusion .....	114
a) Lyotrope .....	114
b) Thermotrope .....	116

## **Chapitre 6: Instabilité de Mullins-Sekerka**.. 121

1) Diagrammes de phases .....	123
-------------------------------	-----





2) Croissance directionnelle dans le cas impur dilué à la concentration azéotrope .....	127
a) Géométrie de l'expérience et flux de diffusion .....	127
b) Equations .....	130
c) Front plan stationnaire .....	133
d) Interprétation physique de l'instabilité .....	135
e) Etude de la stabilité linéaire du front plan .....	138
f) Courbes de bifurcation .....	140
g) Nature de la bifurcation .....	144
3) Fusion directionnelle dans le cas impur dilué à la concentration azéotrope .....	147
a) Equations en fusion et solution stationnaire à front plan ....	147
b) Etude de la stabilité linéaire du front plan .....	148
c) Solution dans le cas des faibles vitesses .....	149
4) Résultats expérimentaux dans le cas impur dilué à la concentration azéotrope .....	151
a) Précision des mesures; Hystérésis .....	151
b) Résultats en orientation homéotrope .....	154
α) Croissance .....	154
β) Fusion .....	158
c) Résultats en orientation planaire .....	158
α) Croissance .....	158
β) Fusion .....	162
d) Conclusion: valeurs des trois coefficients de diffusion .....	168
e) Effets non linéaires en croissance et en fusion .....	170
5) Croissance directionnelle: effet azéotrope .....	172
a) Equations de base .....	173
b) Résolution pour un front plan stationnaire .....	175
c) Analyse de stabilité linéaire du front plan .....	176
d) Solutions dans le régime des petites vitesses .....	176
6) Fusion directionnelle (effet azéotrope); Surchauffe constitutionnelle .....	179
a) Retard à la nucléation .....	179
b) Surchauffe constitutionnelle .....	180
7) Résultats expérimentaux: effet azéotrope .....	183
a) Mesure du coefficient cinétique .....	183
b) Croissance .....	189
c) Fusion .....	193
d) Résultats et vérification a posteriori des	



<i>différentes approximations</i> .....	196
8) Conclusion .....	198
<b><u>Chapitre 7: Effets prétransitionnels</u></b> .....	203
1) Dans le liquide .....	205
a) <i>Mesure de la viscosité</i> .....	205
2) Dans la phase hexagonale .....	209
a) <i>Mesure de la biréfringence</i> .....	209
b) <i>Mesure du splitting</i> .....	215
c) <i>Modèle des bouts de colonne</i> .....	220
d) <i>Mesure des coefficients de diffusion du surfactant dans la phase hexagonale par RMN</i> .....	222
3) Conclusion .....	224
<b><u>Annexe A: Mesure de coefficients de diffusion par résonance magnétique nucléaire à gradients de champ pulsés</u></b> .....	227
1) Méthode: écho de spin .....	229
a) <i>Rappels</i> .....	229
b) <i>Relaxation</i> .....	229
c) <i>Cas de la diffusion</i> .....	231
d) <i>Calibration</i> .....	232
2) Résultats dans la phase micellaire .....	233
3) Résultats dans la phase hexagonale .....	236
<b>Conclusion</b> .....	241







# Résumé

Ce travail présente une étude expérimentale de la phase hexagonale du système lyotrope hexaéthylène glycol mono-n-dodécyl éther/eau et de sa transition vers la phase micellaire au voisinage du point azéotrope.

Après avoir déterminé la tension de surface et le diagramme de Wulff de l'interface hexagonale-micellaire, nous avons mesuré l'énergie des parois et des dislocations coin transverses. De cette mesure, nous avons extrait une première estimation statique de la constante de courbure  $K$  des colonnes et de la longueur de pénétration. Nous avons corroboré ce résultat par une analyse non linéaire des striations thermiques des textures planaires. Celle-ci confirme que les colonnes ne sont pas corrélées entre elles en statique, même à grande échelle.

Des résultats semblables ont été obtenus dans la phase colonnaire de l'hexaoctyloxytriphénylène.

Nous avons ensuite étudié l'instabilité de Mullins-Sekerka du front hexagonal-micellaire en croissance et en fusion directionnelle. Nous avons mesuré le coefficient cinétique d'attachement moléculaire et les coefficients de diffusion dans les deux phases, parallèlement et perpendiculairement aux colonnes, du champ de concentration en surfactant et d'une impureté voisine chimiquement du savon. Ces mesures ont été complétées par des expériences de RMN.

Enfin nous avons mis en évidence l'existence d'effets prétransitionnels à la transition hexagonale-micellaire. Ceux-ci se manifestent par la cassure des colonnes dans la phase hexagonale et par l'allongement des micelles en phase isotrope à l'approche de la transition.

# Abstract

This work presents an experimental study of a hexagonal mesophase of the lyotropic liquid crystal hexaethylene glycol mono-n-dodecyl ether/water and its transition to the isotropic fluid in the vicinity of the azeotropic point.

After having determined the surface tension and the Wulff plot of the hexagonal-isotropic interface, we measured the energy of walls and of transverse edge dislocations. From this measurement, we found a first static estimation of the curvature modulus of the columns  $K$ , and of the penetration length. We corroborated this result by a non-linear analysis of the thermal striations of the planar textures. It confirms that the columns are not inter correlated in the static regime, even at large scale.

Similar results were obtained with the columnar mesophase of the hexaoctyloxytriphénylène.

We then studied the Mullins-Sekerka instability of the hexagonal-isotropic interface in directional growth and melting. We measured the kinetic coefficient for molecular attachment at the interface and the diffusion coefficients in the two phases, parallel and perpendicular to the columns, of the surfactant concentration field and of an impurity, chimically close to the amphiphiles molecules. These measurements were completed by NMR experiments.

Finally, we showed evidence for pre-transional effects at the hexagonal-isotropic transition. They are characterized by the breaking of the columns in the hexagonal mesophase and the lengthening of the micelles in the isotropic fluid near the transition.