



HAL
open science

Influence de la chiralité dans les cristaux liquides smectiques chiraux: ferroélectricité induite sous champ électrique et propriétés optiques

N. Bitri

► **To cite this version:**

N. Bitri. Influence de la chiralité dans les cristaux liquides smectiques chiraux: ferroélectricité induite sous champ électrique et propriétés optiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Tunis El-Mana; Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: . tel-00584136

HAL Id: tel-00584136

<https://theses.hal.science/tel-00584136>

Submitted on 7 Apr 2011

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 : 3925

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'Université Tunis El Manar et l'Université de Bordeaux 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Nabila BITRI HAMDI**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSIQUE-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Influence de la chiralité dans les cristaux liquides smectiques chiraux :
ferroélectricité induite sous champ électrique et propriétés optiques.**

Soutenue le : 12 Décembre 2009

Après avis des rapporteurs :

Christian LEGRAND

Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale

Noureddine MESKINI

Professeur, FST Tunis

Devant la commission d'examen composée de :

Béchir YANGUI

Professeur Président

Abdelhafidh GHARBI

Professeur Directeur de Thèse

Christian LEGRAND

Professeur Rapporteur

Jean-Paul MARCEROU

DR,CNRS Directeur de Thèse

Noureddine MESKINI

Professeur Rapporteur

Olivier MONDAIN-MONVAL

Professeur Examineur

- 2009 -

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une cotutelle entre le Laboratoire de Physique de la Matière Molle (LPMM) de la Faculté des Sciences de Tunis El Manar et le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de l'Université BORDEAUX I.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Abdelhafidh GHARBI, directeur du LPMM, et Monsieur Philippe RICHETTI, actuel directeur du CRPP, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse, Monsieur Abdelhafidh GHARBI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis El Manar et Monsieur Jean-Paul MARCEROU, Directeur de Recherche au CNRS (CRPP), pour m'avoir confié ce travail et accordé toute leur confiance pour sa réalisation. Je leur suis très reconnaissante pour leurs encouragements constants, leurs conseils avisés, leurs critiques constructives durant tout le déroulement de ce travail. Leurs disponibilités et leurs conseils judicieux, m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Je tiens à sincèrement remercier Monsieur Béchir YANGUI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis El Manar, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur Christian LEGRAND, Professeur à l'Université du littoral Côte d'Opale, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de rapporter ce travail de thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Nouredine MESKINI, Professeur et vice-doyen à la Faculté des Sciences de Tunis El Manar, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être rapporteur de ma thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Olivier MONDAIN-MONVAL, Professeur à l'Université de Bordeaux1, et membre de la direction du CRPP, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Merci à Madame Marie France ACHARD, Ingénieur de Recherche au CRPP, pour ses aides précieuses, ses encouragements constants et pour la gentillesse dont elle a fait preuve tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur Philippe BAROIS, Directeur de Recherche au CNRS, directeur du CRPP lors de mon arrivée à Bordeaux et responsable du thème "cristaux liquides", pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Merci à tous les personnes du CRPP avec qui j'ai collaboré au cours de ces trois dernières années et sans qui ce travail n'aurait pas été possible : L'équipe cristaux liquides, la cellule chimie, l'atelier de mécanique, le service informatique et la cellule instrumentation.

Merci également à Monsieur Taoufik SOLTANI et à Monsieur Hassen DHAOUADI pour leur soutien et les discussions scientifiques que nous avons eues durant la préparation de nos thèses et merci à Mademoiselle Olfa AYACHI de sa générosité et de son aide technique et administrative, et enfin merci à tous les collègues du LPMM.

Je voudrais remercier tous mes ami(e)s qui m'ont soutenue...

Je remercie EGIDE, l'Université Tunis El Manar, l'Université Bordeaux I et le CNRS pour le financement de cette thèse.

Dédicaces

*A mes parents
Artisans de ma réussite*

*A Mon Adorable Frère
Akrem*

*A Ma Chère Soeur
Yosra*

A Toute Ma Famille

A Mes chères Amies et Amis

*A Mon Cher Hédi, si sans ses sacrifices et ses encouragements je n'aurais jamais effectué ce
travail*

*A tous ceux que je n'ai pas mentionnés et ont contribué de près ou de loin à être ce qui je
suis.*

Table des matières

Introduction	7
1 Généralités sur les cristaux liquides	11
1.1 Organisation des phases calamitiques	12
1.1.1 Phases achirales	12
1.1.2 Phases chirales	15
1.2 Les modèles	25
1.2.1 Modèle dit "escalier du diable"	26
1.2.2 Les modèles de "proches voisins"	27
1.3 Modèle de Hamaneh et Taylor	30
1.4 Conclusion	35
Bibliographie	37
2 Méthodes de caractérisation	41
2.1 Identification des mésophases	41
2.1.1 Microscopie en lumière polarisée	42
2.1.2 Analyse enthalpique différentielle (AED)	42
2.2 Mesures électro-optiques	44
2.2.1 Introduction, étude en phase SmC^*	44
2.2.2 Mesure sous champ électrique de différentes grandeurs électro-optiques (polarisation, temps de réponse et angle de tilt)	45
2.3 Méthode à courant constant	51

2.4	Mesures diélectriques	53
2.4.1	Propriétés diélectriques	53
2.4.2	Dispositif expérimental et principe de mesure	57
2.5	Conoscopie	58
2.5.1	Principe de la conoscopie	58
2.5.2	Dispositif expérimental ($E = 0$)	60
2.6	Technique de conoscopie à balayage	61
2.6.1	Mesures optiques sans champ électrique (conoscopie à balayage)	61
2.6.2	Mesures des indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e)	63
2.6.3	Mesure de la gyrotropie	63
2.6.4	Mesure du pouvoir rotatoire optique (PRO)	63
2.6.5	Dispositif expérimental	65
2.7	Préparation des échantillons en alignement homéotrope	67
2.7.1	Introduction	67
2.7.2	Préparation de la cellule	67
2.7.3	Alignement homéotrope de l'échantillon	71
2.8	Composés chimiques utilisés	71
2.8.1	Composés chimiques présentant la phase polaire SmC^* à champ nul	72
2.8.2	Composés chimiques ne présentant pas la phase SmC^* à champ nul	73
	Bibliographie	74
3	Diagrammes de phase Champ électrique - Température de cristaux liquides	75
3.1	Diagramme de phase Champ électrique - Température du composé C10F3	78
3.1.1	Détermination des transitions de phase avec et sans champ électrique	78
3.1.2	Diagramme de phase (E-T) complet du composé C10F3	91
3.2	Diagramme de phase Champ électrique-Température du composé C7F2	92
3.2.1	Détermination des transitions de phase avec et sans champ électrique	93
3.2.2	Diagramme de phase (E-T) complet du composé C7F2	102
3.3	Corrélation de l'expérience avec l'extension du modèle théorique d'H&T	104
3.4	Diagrammes de phases (E-T) des composés avec la phase ferroélectrique SmC^*	108

3.4.1	Détermination des transitions de phase avec et sans champ électrique . . .	109
3.4.2	Diagrammes de phases des composé (S) MHPOBC et (R) 12OF1M7 . . .	116
3.5	Conclusion	117
	Bibliographie	119
4	Les propriétés optiques du composé smectique chiral MHPOBC	120
4.1	Les propriétés optiques des phases chirales et biréfringentes	121
4.1.1	Propagation de la lumière dans une phase smectique chirale	121
4.1.2	Investigations simultanées de la biréfringence et de l'activité optique dans les phases chirales	130
4.2	Etude des propriétés optiques du composé de référence MHPOBC	135
4.2.1	Le composé de référence MHPOBC	136
4.2.2	Résultats et discussion	137
4.3	Conclusion	146
	Bibliographie	148
	Conclusion générale	150
	Annexe	157

Introduction

La découverte depuis plus de cent ans d'un nouvel état de la matière par le botaniste F.Reinitzer, en 1888, fut le point de départ de la formidable aventure de l'état cristal liquide. Ces composés ont des propriétés combinant celles d'un liquide (en étant fluide) et celles d'un solide (possédant des propriétés biréfringentes).

Dés 1922, G. Friedel accorda ces nouvelles phases du cristal liquide à de véritables états intermédiaires entre le solide et le liquide. Les cristaux liquides thermotropes sont caractérisés par des transitions de phases induites par des variations de températures. L'étude de leur propriétés est désormais connu du grand public, à partir des années 70, surtout pour leur utilisation dans le domaine des afficheurs. Cette étude est limitée essentiellement aux cristaux liquides nématiques.

La mise en évidence des propriétés ferroélectriques des mésophases smectiques de molécules chirales en 1975 par R. B. Meyer et ses collaborateurs entraîna un grand intérêt au sein de la communauté pour les cristaux liquides du point de vue application (réponse rapide au champ électrique dans la technologie des afficheurs). De ce fait, les chimistes se sont intéressés à de la synthèse de nouveaux composés smectiques chiraux. En modifiant la structure moléculaire d'un composé, il est possible de faire varier les propriétés qui dépendent directement du moment dipolaire permanent, la polarisabilité, la forme et les dimensions de la molécule.

Ce type de mésophase est constitué de molécules organiques dont la géométrie conditionne fortement les structures mésomorphes. Ces molécules sont constituées d'un coeur rigide formé de cycles aromatiques qui donne la forme générale du motif mésogène et d'une partie flexible qui se caractérisent par une forte anisotropie géométrique. C'est la gêne stérique due à l'anisotropie des mésogènes qui est à l'origine de l'apparition des mésophases.

Ces molécules allongées (dites calamitiques), en forme de bâtonnets; produisent généralement des phases nématiques et smectiques. La majorité de ces molécules sont constituées de deux noyaux benzéniques (ou plus) liés entre eux par des fourages et terminés par des chaînes alkyl ou alkoxy. La présence d'un carbone asymétrique dans l'une de ces chaînes rend la molécule chirale. Ceci provoque une perte de symétrie ayant des conséquences sur les propriétés électriques et optiques des phases; ce qui enrichit considérablement le polymorphisme, à l'origine de plusieurs mésophases différentes entre la phase cristalline à basse température et la phase liquide isotrope à haute température.

Cette thèse a été consacrée à l'étude expérimentale physique de deux types de composés cristaux liquides smectiques chiraux. Les deux premiers composés (C10F3 et C7F2), sans la phase polaire SmC^* , ont été synthétisés par H. T. Nguyen au CRPP. D'autres composés ont été aussi utilisés, tels que le composé commercial (S)MHPOBC (considéré comme un modèle de cristal liquide anticlinique) et le composé 12OF1M7 (synthétisé au CRPP par S. Gineste); ils présentent une séquence de phases avec un polymorphisme extrêmement riche dont notamment l'existence de la phase ferroélectrique SmC^* .

Apport et contributions

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont déroulés selon l'approche suivante :

- (i) Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur le comportement sous champ électrique de la séquence de phases d'un composé smectique chiral, en développant une étude sous champ électrique (E) et à température (T) variable. Cette approche expérimentale a conduit au tracé du diagramme de phase (E-T).
- (ii) Suite à l'étude de certains composés (MHPOBC et 12OF1M7) présentant la phase ferroélectrique SmC^* , le tracé de leurs diagrammes de phases (E-T) a permis de mettre en évidence un problème de coexistence entre une phase paraélectrique et une autre ferroélectrique. Pour bien localiser cette séquence de phases sans rencontrer le phénomène de démixtion, nous avons procédé à une nouvelle étude optique sans champ électrique. Cette étude optique, basée sur la méthode de conoscopie à balayage par rotation de

l'échantillon, permet l'analyse l'ellipticité de la lumière transmise. Ceci a permis de mesurer les deux indices de réfraction (n_e et n_o), la biréfringence (Δn), le pouvoir rotatoire optique (PRO) et la gyrotropie.

Organisation du document

Nous avons articulé ce mémoire en quatre chapitres, ce qui a conduit au plan de travail suivant :

- Le premier chapitre sera consacré tout d'abord à des rappels sur la structure des diverses mésophases rencontrées dans nos composés calamitiques (sous forme de bâtonnets), par la suite on présentera quelques modèles qui ont été proposés pour décrire les structures et les comportements de ces différentes phases afin de situer le contexte de ce mémoire.

- Le deuxième chapitre aura pour objet de décrire les différentes méthodes de caractérisation et les principes de mesures utilisés le long de ce travail.

- Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de différents diagrammes de phases (E-T), relatifs à deux types de composés smectiques chiraux (avec et sans la phase ferroélectrique SmC^* dans leur séquence de phases) en alignement planaire et obtenus en combinant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à travers les différentes mesures diélectriques, électro-optiques, méthode à courant constant, analyse enthalpique différentielle (AED) et microscope optique polarisant (MOP). Par la suite, ces diagrammes expérimentaux seront comparés à des diagrammes de phases numériques obtenus par le modèle théorique de Hamaneh et Taylor amélioré.

- Enfin, dans le quatrième chapitre, on commence par une étude de la propagation de la lumière dans la phase smectique chirale SmC^* . Ceci nous permettra de retrouver les modes propres possibles de propagation de la lumière dans le cas du pouvoir rotatoire optique, des deux indices de réfraction et de la gyrotropie. On enchaîne avec l'étude des propriétés optiques, par la nouvelle méthode de conoscopie à balayage sur des échantillons optiquement uniaxes et présentant plus particulièrement la phase ferroélectrique SmC^* dans leur séquence de phases. Cette étude optique nous donne accès aux indices de réfraction et à l'activité optique, paramètres permettant de préciser les structures des phases étudiées, donc les diagrammes de

phase en l'absence de champ électrique.

Finalement, la détermination de la différence de marche δ à travers une lame cristalline, pour faciliter la lecture de ce manuscrit, nous avons choisi de la présenter en annexe.

Chapitre 1

Généralités sur les cristaux liquides

Le terme cristal liquide évoque un état intermédiaire de la matière entre le solide cristallin, où les molécules adoptent un ordre tridimensionnel à longue distance en position et en orientation, et le liquide isotrope où elles possèdent un caractère fluide dû à la perte de tous les ordres. Les cristaux liquides sont des molécules organiques qui sont caractérisées par une forte anisotropie géométrique nécessaire à l'obtention de mésophases. Les différentes phases sont identifiées par leurs symétries moyennes ; cette caractéristique est mise en évidence grâce aux propriétés macroscopiques. Dans ce chapitre, on se limitera aux composés calamitiques qui sont constitués de molécules allongées ressemblant à des bâtonnets. Chacune des phases correspond à un arrangement moléculaire qui lui est caractéristique ; elles sont classées suivant les ordres de position des centres de masse et les orientations des molécules du cristal liquide. La direction moyenne où pointent les grands axes des molécules définit en général le vecteur directeur \vec{n} .

L'objectif de ce premier chapitre est de familiariser le lecteur avec les différentes notions nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. On commencera par quelques généralités sur les cristaux liquides formés de molécules calamitiques, accompagnées d'une brève revue des principales mésophases. On présentera ensuite différents modèles pour tenter d'expliquer la succession des diverses sous phases smectiques chirales et tiltées rencontrées dans ces cristaux liquides.

1.1 Organisation des phases calamitiques

Chaque mésophase est caractérisée par un ordre d'orientation ou de position. Ces mésophases sont classées en deux catégories de cristaux liquides calamitiques : nématique et smectique [1]; elles peuvent être achirales ou chirales.

1.1.1 Phases achirales

1.1.1.1 La phase nématique (N) :

Le terme nématique, du mot grec "fil", trouve l'origine de son nom dans les discontinuités linéaires observées dans la texture observée à l'aide d'un microscope en lumière polarisée. Dans cette phase, les molécules ne présentent pas d'ordre de position mais uniquement un ordre d'orientation à longue distance; elles diffusent à travers l'échantillon en conservant une direction d'orientation préférentielle selon un vecteur unitaire \vec{n} appelé vecteur directeur (Figure 1.1). C'est la phase cristal liquide la plus proche du liquide isotrope. Le milieu est la plupart du temps optiquement uniaxe.

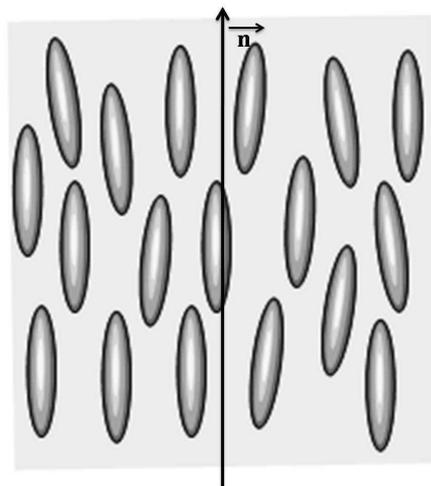


FIGURE 1 – Représentation de la phase nématique (N). Les molécules ont une orientation préférentielle mais aucun ordre de position.

Le paramètre d'ordre Isotrope-Nématique doit avoir les propriétés de symétrie de la phase

la plus ordonnée (N) en présentant une invariance par translation, par rotation autour de l'axe \vec{n} et par réflexion ($\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$). Le tenseur des susceptibilités magnétiques $\chi_{\alpha\beta}$ est le plus indiqué pour décrire ce paramètre d'ordre [2] :

$$\chi_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}_{\alpha,\beta=x,y,z} \quad (1)$$

La forme diagonale est obtenue en choisissant l'axe z parallèle à l'axe nématique \vec{n} . En retranchant la partie isotrope, on obtient un paramètre d'ordre qui s'annule en phase isotrope :

$$Q_{\alpha\beta} = G(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma}) \quad (2)$$

$Q_{\alpha\beta}$ est un tenseur réel, symétrique et à trace nulle. La définition d'un paramètre d'ordre peut être étendue à une plus large classe de cristaux liquides plutôt que des simples nématiques uniaxes. Lorsque les axes α, β sont proprement choisis pour diagonaliser la matrice symétrique Q, la structure la plus générale est :

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{pmatrix} \quad (3)$$

elle correspond à un nématique biaxial.

Dans le cas d'un nématique uniaxial la forme diagonale s'écrit :

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \end{pmatrix} \quad (4)$$

1.1.1.2 Phases smectiques A et C

Le terme smectique, du mot grec "savon", tire son origine de la structure en couches semblable à celles de films de savon. En plus de l'ordre orientationnel, elles sont caractérisées par un ordre de position de type solide selon une direction spatiale N ; un smectique peut donc être vu comme un empilement de couches plus ou moins liquides (Figure 1.2). Généralement il n'existe pas d'ordre dans le plan des couches. Grâce à leur structure lamellaire, les cristaux liquides smectiques peuvent former des films librement suspendus [3, 4].

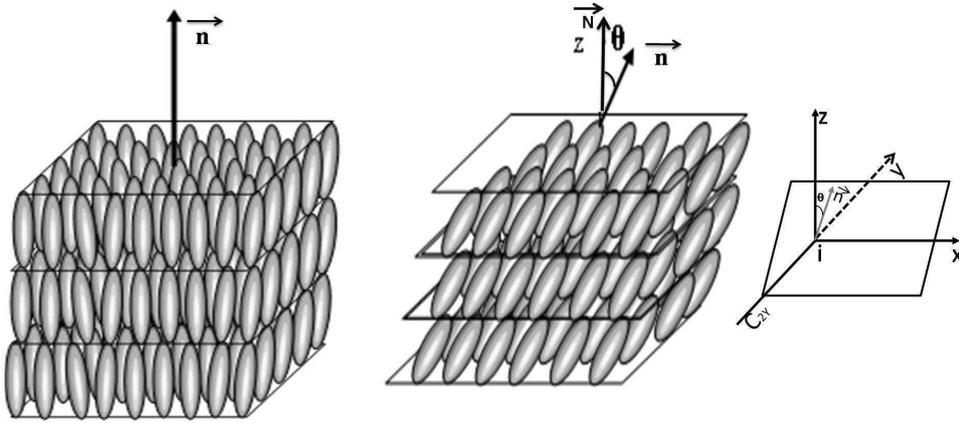


FIGURE 2 – Représentation des phases Smectique A (à gauche) et Smectique C (à droite). Les molécules s'arrangent en couches. Dans le plan des couches il n'existe pas d'ordre. Dans la phase Smectique A le directeur est perpendiculaire au plan des couches. Dans la phase Smectique C il existe un angle d'inclinaison θ entre le directeur et la normale au plan des couches.

Une phase smectique est caractérisée par une modulation unidimensionnelle de la densité

de la matière $\rho(\vec{r})$ qui est périodique suivant la direction \vec{n} et peut être développée en série de Fourier :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \psi \exp(i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) + \psi_2 \exp(2i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) + \dots \quad (5)$$

Le coefficient complexe du mode fondamental $\psi e^{iq_0 r}$ est le paramètre d'ordre approprié pour décrire la phase smectique [2], où ψ est l'amplitude de la modulation et \vec{q}_0 est le vecteur d'onde le long de la normale aux couches N.

La phase smectique A (SmA) Dans la phase smectique A (SmA), la direction d'empilement des couches se confond avec le directeur \vec{n} (Figure 1.2) ; d'un point de vue optique cette phase est uniaxe et appartient au groupe de symétrie D_∞ . Cette phase est, parmi les phases smectiques, la moins ordonnée car elle ne comporte aucun ordre de position à longue portée à l'intérieur d'une couche ; les molécules sont libres de s'y déplacer comme dans un liquide. On obtient une phase smectique A si le module du vecteur d'onde \vec{q} correspond à la longueur de la molécule a ($q = 2\pi/a$) et si elle présente une modulation périodique de la densité volumique de masse parallèlement au directeur.

La phase smectique C (SmC) Dans la phase smectique C (SmC), le vecteur directeur \vec{n} est incliné d'un angle θ (angle de tilt) par rapport à la normale aux couches \vec{N} (Figure 1.2). Le milieu est optiquement biaxe et la période des couches est proche de $a \cdot \cos\theta$, où a est la longueur moléculaire. Cette phase appartient au groupe de symétrie C_{2h} dont les éléments de symétrie sont : un plan de symétrie σ_{zx} contenant les grands axes moléculaires, un axe d'ordre 2 (C_{2y}) perpendiculaire à ce plan et un centre d'inversion i .

1.1.2 Phases chirales

La présence dans les molécules mésogènes de carbones asymétriques (centres chiraux) tend à engendrer spontanément une torsion avec la possibilité de ferroélectricité. Ceci se produit au niveau des structures nématiques et dans certaines phases smectiques, la phase SmA étant

inchangée. Ainsi la structure de la mésophase non chirale peut se modifier pour devenir une structure hélicoïdale. De ce fait la chiralité peut générer un polymorphisme très riche. Cette définition de la chiralité fut pour la première fois proposée par Lord Kelvin après la découverte de la stéréochimie par Pasteur en 1848.

1.1.2.1 La phase cholestérique (N^*)

En présence de la chiralité, une phase nématique présente une torsion spontanée d'axe perpendiculaire au directeur \vec{n} . Ce nématique torsadé s'appelle également phase cholestérique. Sur la Figure 1.3, les plans n'ont pas de réalité physique et les centres de gravité des molécules sont distribués au hasard. Il n'y a donc pas d'ordre de position à longue distance.

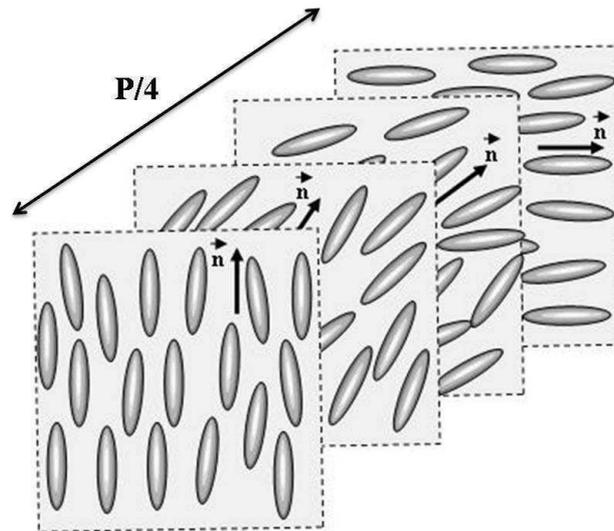


FIGURE 3 – Représentation schématique de la phase cholestérique (N^*).

1.1.2.2 Phases smectiques chirales

La chiralité tend à engendrer une précession des molécules autour d'un axe perpendiculaire aux couches smectiques avec un directeur qui tourne d'une couche à l'autre sur un cône d'angle 2θ selon lequel l'angle azimutal ϕ tourne continûment ; elle peut aussi engendrer la ferroélectricité dans les cristaux liquides smectiques [5] par la prise en compte d'un argument

de symétrie. Il est donc important de connaître les deux types de polarisations électriques permanentes que la symétrie de ces phases autorise :

* Une densité volumique de polarisation macroscopique $\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i$, qui est la somme des moments dipolaires \vec{p}_i des molécules contenues dans le volume V ($\sim 1 \mu m^3$).

* Une autre densité volumique de polarisation microscopique modulée selon z : $\vec{p}(z) = \frac{1}{v} \sum \vec{p}_i(z)$, qui est la somme des dipôles moléculaires contenus dans le volume $v(z)$ ($\sim 1 A^3$). Ce volume microscopique est le même que celui dans lequel on définit la densité massique associée au paramètre d'ordre smectique. La symétrie peut autoriser la présence d'une ou plusieurs distributions antiferroélectriques de $\vec{p}(z)$ dans toute phase smectique polaire. Il suffit pour cela qu'une (ou plusieurs) des composantes de $\vec{p}(z)$ ait une période qui soit un multiple entier de l'épaisseur des couches avec une valeur moyenne nulle sur cette période.

Cet argument de symétrie dû à Meyer [5] prévoit l'apparition, quand \vec{N} n'est pas parallèle à \vec{n} , d'une polarisation macroscopique perpendiculaire au directeur \vec{n} et parallèle aux couches smectiques avec $\vec{P} \propto \vec{N} \wedge \vec{n}$. La ferroélectricité confère des caractéristiques intéressantes aux cristaux liquides smectiques chiraux dans les applications, ce qui a focalisé les efforts de beaucoup de chercheurs.

Plusieurs phases smectiques chirales ont été découvertes et leurs structures déterminées. Le cas étudié ici correspond aux composés cristaux liquides smectiques chiraux présentant des structures allant du SmA à haute température jusqu'à la phase cristalline à basse température en passant par des structures intermédiaires telles que les sous phases smectiques chirales. Le schéma général est le suivant avec une notation définie par H. T. Nguyen [6, 7, 8] et qui tient compte de quelques notations antérieures [9] :

$$\text{Iso} - N^* - \text{SmA} - \text{SmC}_\alpha^* - \text{SmC}^* - \text{SmC}_{FI2}^* - \text{SmC}_{FI1}^* - \text{SmC}_A^* - N - \text{Cr}.$$

Dans toutes ces phases, l'angle de tilt θ est le même à l'intérieur des couches mais avec une distribution de l'angle azimutal ϕ périodique d'une à plusieurs couches. Dans la plupart de ces phases, la normale aux couches est un axe de symétrie d'où l'absence de polarisation macroscopique à l'exception des phases SmC^* et SmC_{FI1}^* [10] où la direction moyenne du grand axe est inclinée et qui possèdent une polarisation macroscopique.

Pour caractériser ces différentes mésophases smectiques chirales, plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées telles que les observations optiques, la calorimétrie et la diffraction résonnante des rayons X [11, 12]. Leurs structures ont été décrites par le clock modèle "distordu". Il s'agit d'un modèle purement expérimental qui décrit les observations sans imposer de théorie ; il est appelé encore modèle "XY" parce que toutes les directions de l'angle azimutal sont autorisées dans le plan d'une couche. Il décrit une distribution qui peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 2π avec des incréments finis $\Delta\phi_i$ (différents de $2\pi/n$ avec n entier) de couche en couche. Ces incréments sont répétés jusqu'à l'accomplissement d'un tour complet (d'où le nom de "clock" modèle). Il existe de plus une rotation macroscopique conduisant à une symétrie uniaxiale à l'échelle mésoscopique. Ce modèle est bâti à partir d'une modélisation de l'orientation des molécules dans les couches ainsi que d'un bon "fit" (paramétrage) des expériences de diffraction résonnante des rayons X. En effectuant des itérations consécutives du clock modèle initial, les concepteurs de ce modèle ont introduit quelques modifications dans la distribution de l'angle azimutal [11], afin d'avoir une symétrie anisotrope dans le plan des couches permettant d'expliquer en même temps les mesures de pouvoir rotatoire optique, de diffraction résonnante des rayons X et de conoscopie sous champ.

Maintenant, nous allons présenter en détail les structures de ces phases smectiques chirales décrites par le clock modèle distordu.

1.1.2.3 Phase SmC_α^*

Dans la phase SmC_α^* les molécules s'arrangent par couches et sont inclinées par rapport à la normale aux couches [13, 14] d'un angle θ avec une structure hélicoïdale d'axe normal aux couches dans laquelle le directeur décrit un mouvement de précession selon lequel l'angle azimutal ϕ tourne mais avec une périodicité de répétition qui peut varier de 5 à 8 couches smectiques [15, 16, 17, 18, 19] et une polarisation macroscopique nulle ; elle est macroscopiquement uniaxe [20]. Les mesures de diffraction des rayons X révèlent une diminution de l'épaisseur de couche à la transition $SmA - SmC_\alpha^*$ traduisant le début de l'inclinaison des molécules.

1.1.2.4 Phase SmC^*

L'introduction d'un centre asymétrique dans la structure moléculaire engendre des modifications dans la symétrie de la phase smectique C, notamment en ce qui concerne la disparition des éléments liés à la réflexion, car les molécules ne sont pas identiques à leur image dans un miroir. La phase SmC^* ne possède plus qu'un axe de symétrie d'ordre 2 suivant y , ce qui signifie : $P_x = P_z = 0$ et $P_y = P$; d'autre part elle est faiblement biaxe. Par rotation, l'opération de symétrie C_{2y} conserve le dipôle transverse orthogonal au directeur ; il peut donc exister une densité de polarisation spontanée suivant l'axe C_2 . En effet, l'opération de symétrie C_2 transforme les composantes (P_x, P_y, P_z) du moment dipolaire en $(-P_x, P_y, -P_z)$

Dans la phase SmC^* les molécules s'arrangent par couches et sont inclinées par rapport à la normale aux couches avec une torsion hélicoïdale (Figure 1.4), de pas beaucoup plus grand que dans la phase SmC_α^* . Dans cette structure hélicoïdale d'axe normal aux couches, le directeur décrit un mouvement de précession sur un cône de demi-angle au sommet θ selon lequel l'angle azimutal ϕ tourne continûment avec un pas très long ($\vec{N} \neq \vec{n}$). Par conséquent cette structure entraîne la polarisation macroscopique ($\vec{P} \neq \vec{0}$) dans sa rotation. L'ordre de grandeur typique du pas hélicoïdal est le micron.

Cependant au niveau mésoscopique, c'est-à-dire pour un grand nombre de couches, et à cause de la structure hélicoïdale, la polarisation précesse annulant ainsi sa moyenne. Le terme héliélectrique serait mieux adapté [3] (l'angle de tilt est le paramètre d'ordre primaire qui gouverne la transition de phase $SmA-SmC^*$, par contre la polarisation est le paramètre d'ordre secondaire). Néanmoins la destruction de cette hélice permettrait au matériau de retrouver sa polarisation macroscopique ; c'est dans ces conditions que l'on pourrait plus exactement qualifier la phase SmC^* de ferroélectrique.

Ce sont Clark et Lagerwall [21] qui ont été les premiers à exploiter la ferroélectricité de cette mésophase par l'intermédiaire du dispositif SSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal). Ce dispositif, qui sera décrit plus précisément au cours du chapitre II, permet de supprimer la structure hélicoïdale par confinement du matériau entre deux lames de verre, l'épaisseur entre ces lames étant inférieure au pas de l'hélice.

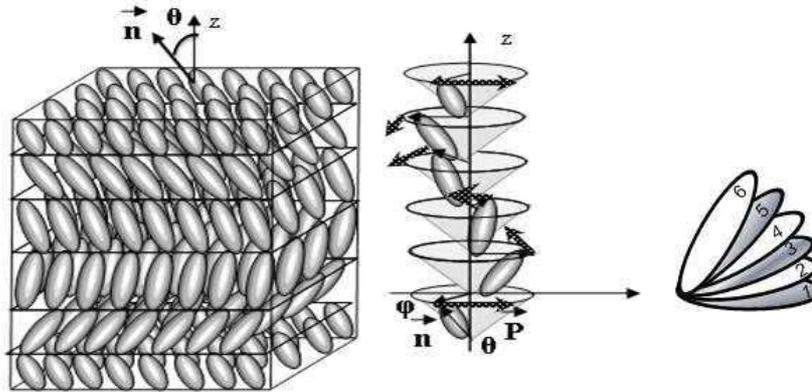


FIGURE 4 – Représentation schématique de la phase Smectique C^* qui ressemble à la phase SmC_α^* mais avec une polarisation macroscopique. La chiralité produit une torsion spontanée d'une couche à l'autre. A droite on voit une représentation de la projection du directeur sur le plan des couches (les nombres représentent les couches).

1.1.2.5 Phase smectique anticlinique (SmC_A^*)

La phase smectique C^* anticlinique (SmC_A^*) [13, 14, 22, 23] est caractérisée par une alternance de l'angle d'inclinaison moléculaire (angle de tilt θ) d'une couche à l'autre. La maille à deux couches est soumise à une torsion hélicoïdale due à la chiralité (Figure 1.5). La structure de cette phase anticlinique peut éventuellement être schématisée par deux structures ferroélectriques imbriquées l'une dans l'autre et déphasées de π l'une par rapport à l'autre.

En 1989 Chandani et al. ont proposé l'ordre anticlinique dans le 4-1-methylheptyloxycarbonyl 4'-octylbiphenyl-4-carboxylate (MHPOBC) [24] ; en même temps des expériences d'optique ont mis en évidence la structure de la phase SmC_A^* (Smectique O, Yves Galerne, [25]). Les mesures de diffraction "ordinaire" des rayons X ont seulement permis de montrer que la phase SmC_A^* est une phase smectique inclinée sans permettre d'établir sa structure. Plus tard, la diffraction résonante des rayons X a confirmé directement la structure de la phase SmC_A^* [15, 16, 17].

Initialement, la structure de la phase a été déduite indirectement de mesures électrooptiques, diélectriques ou des observations des figures conoscopiques sous un champ continu électrique. Cette phase présente un comportement particulier par rapport aux autres. Sous un champ électrique suffisamment élevé, elle transite vers une phase ferroélectrique ayant une

polarisation P . En l'absence de champ, on observe la transition inverse vers la phase initiale de polarisation nulle. Chandani et al. [24, 26] ont observé un phénomène de "tristabilité" sous champ pour le composé (MHPOBC) et en ont attribué l'origine à une transition d'une phase antiferroélectrique vers un des deux états (+/-) de la phase ferroélectrique induite par le champ (Figure 1.6).

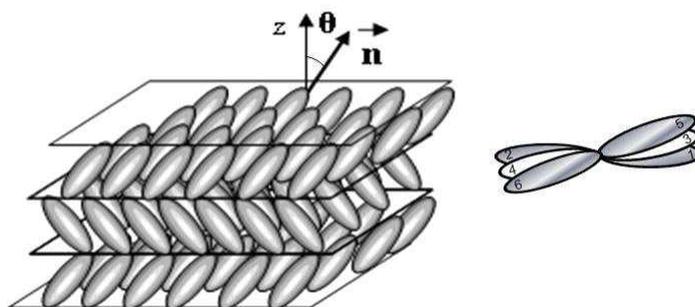


FIGURE 5 – Représentation schématique de la phase Smectique C_A^* . Structure à deux couches avec une torsion hélicoïdale.

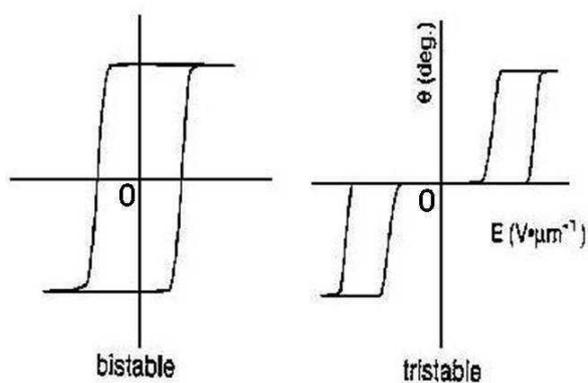


FIGURE 6 – Comportement bistable ($E=0$) de la phase SmC^* et tristable "switching" (sous champ) de la phase SmC_A^* sous champ électrique.

Pour comprendre l'origine de l'antiferroélectricité, on considère la symétrie dans les phases qui autorisent la présence d'une ou plusieurs distributions antiferroélectriques de $\vec{p}(z)$ (densité volumique de polarisation microscopique). Dans ce contexte, dans la phase SmA , $\vec{p}(z)$ est

normale aux couches, périodique de période d ou $2d$ et de valeur moyenne nulle. La phase anticlinique non chirale SmC_A possède deux polarisations antiferroélectriques, une dans la direction "z" de période d et l'autre de période $2d$ dans la direction "x", projection de la direction de la molécule dans le plan de la couche. Finalement, la phase smectique anticlinique chirale SmC_A^* , a trois polarisations antiferroélectriques : les deux premières étant celles décrites pour SmC_A et la troisième ayant la période égale à $2d$ dans la direction restante "y" (Figure 1.7) [27, 28]. Lorsqu'une tension suffisamment importante est appliquée dans cette direction "y", la phase SmC_A^* transite vers la phase ferroélectrique SmC^* ayant une polarisation volumique \vec{P} suivant la direction "y" et deux polarisations $\vec{P}(z)$ antiferroélectriques dans les directions "x" et "z" de période d . On peut retrouver ce résultat, selon le raisonnement de Clark [21] (Figure 1.7), en schématisant les molécules comme portant un dipôle transverse et un dipôle longitudinal non centrés. On définit les deux densités de polarisation transverses $P_T(z)$ et longitudinale $P_L(z)$ d'un monodomaine de SmC_A^* ; ces deux composantes sont obtenues en moyennant les moments dipolaires des molécules à travers les différentes fluctuations d'orientation, de translation et de rotation.

1.1.2.6 Les sous-phases ferriélectriques

Les sous-phases ferriélectriques ont été identifiées par des mesures d'analyse enthalpique différentielle (AED), les observations microscopiques, les mesures diélectriques [29] et la diffraction des rayons X [30]. De plus H. T. Nguyen et ses collaborateurs ont observé, sur plusieurs séries de composés smectiques chiraux, l'existence d'une transition entre deux phases "ferriélectriques" [6, 7, 8] présentant la même texture. On utilisera le sigle SmC_{FI}^* pour les phases rencontrées dans nos composés entre la phase SmC^* et la phase SmC_A^* . De nombreux autres travaux axés sur l'identification par conoscopie ont été effectués [26, 31, 32, 33, 34, 35, 36] ; ils ont mis en évidence une symétrie uniaxe en l'absence de champ électrique et un comportement biaxe quand le champ est appliqué.

Des mesures de réflexion sélective et de pouvoir rotatoire [10, 20, 24] ont permis de confirmer la structure hélicoïdale des phases ferriélectriques (SmC_{FI1}^* et SmC_{FI2}^*) dont le pas est plus grand que dans les phases SmC^* et SmC_A^* et de montrer que le sens de rotation

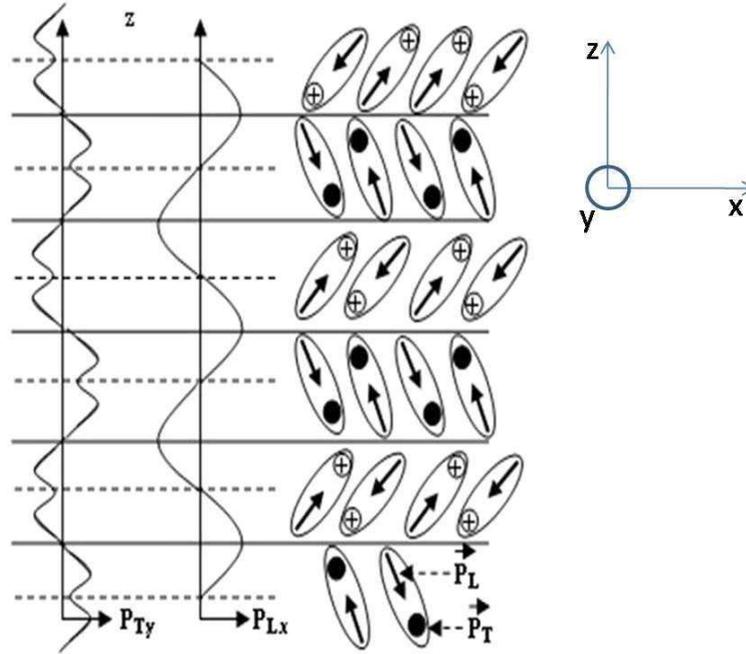


FIGURE 7 – Représentation schématique de Clark [27] de quelques couches de SmC_A^* en volume. Cette figure représente les variations possibles de $P_T(z)$ et $P_L(z)$ qui doivent nécessairement refléter les éléments de symétrie de volume ; en particulier, elles doivent être périodiques et à moyenne nulle. Dans cette phase, $P_T(z)$ ($P_L(z)$) doit être symétrique (antisymétrique) par rapport au centre de la couche à cause de l'axe de symétrie C_{2y} et antisymétrique (symétrique) au niveau des interfaces entre les couches à cause du changement de signe de l'angle de tilt dans deux couches successives. La densité de polarisation intégrée sur tout le volume est nulle pour toutes les composantes. La polarisation totale est donc nulle et la phase est paraélectrique.

de l'hélice s'inverse à la transition entre les phases SmC_{FI2}^* et SmC_{FI1}^* . La diffraction des rayons X ne permet pas de les différencier des phases smectiques qui les entourent. Ce sont les expériences de diffraction résonnante des rayons X qui ont permis de déterminer directement les structures des deux phases ferriélectriques (SmC_{FI1}^* et SmC_{FI2}^*) [15, 16, 17] qui sont données par le clock modèle distordu.

Phase smectique SmC_{FI2}^* Dans la phase ferriélectrique SmC_{FI2}^* l'angle azimutal ϕ a une périodicité de quatre couches. La maille élémentaire est soumise à une torsion hélicoïdale

due à la chiralité (Figure 1.8). Dans cette phase l'incrémentation de l'angle azimutal d'une couche à la suivante est différente de 90° selon le clock modèle distordu ; ceci est une condition nécessaire pour l'obtention d'un pouvoir rotatoire optique non nul. Par ailleurs, cette phase n'a pas de polarisation spontanée parce que $\vec{N} \parallel \vec{n}$.

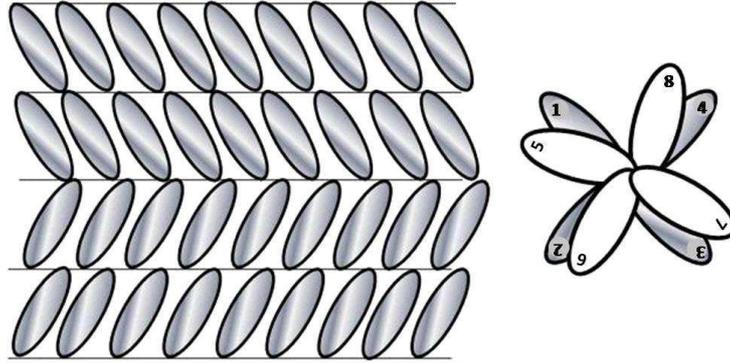


FIGURE 8 – Représentation schématique de la phase Smectique C_{FI2}^* . Structure à quatre couches avec une torsion hélicoïdale.

Phase smectique SmC^*_{FI1} Dans la phase SmC^*_{FI1} la périodicité est de trois couches. La maille élémentaire est soumise à une torsion hélicoïdale due à la chiralité (Figure 1.9). Dans cette phase l'incrémentation de l'angle azimutal d'une couche à la suivante est différente de 120° selon le clock modèle distordu. Par ailleurs, cette phase possède une polarisation macroscopique spontanée ce qui est incompatible avec le clock modèle "pur". Elle est appelée aussi phase ferriélectrique car sa polarisation se situe entre celle des phases ferroélectrique et paraélectrique.

En résumé, le clock modèle distordu a été utilisé pour décrire les structures chirales complexes des phases smectiques chirales (SmC^* et SmC^*_A) et des sous phases associées (SmC^*_{FI2} et SmC^*_{FI1}) (Figure 1.10). Les périodicités fondamentales de la phase SmC^*_α et des phases ferriélectriques SmC^*_{FI2} et SmC^*_{FI1} ont été élucidées [15, 16, 17]. Les aspects fondamentaux des diverses phases sont représentés dans la figure 1.10. A propos de l'étude de l'influence du champ électrique sur la séquence de phases du cristal liquide smectique chiral [37, 38], toutes les hypothèses avancées tiendront compte de ce modèle.

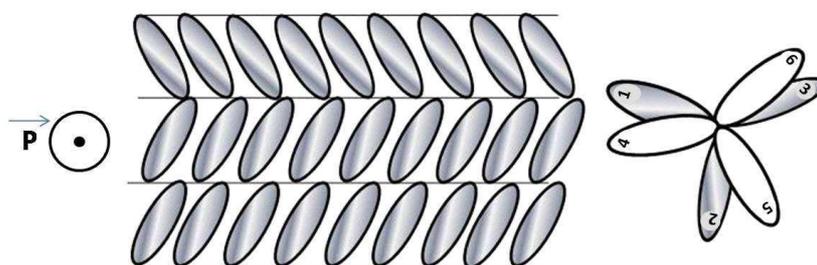


FIGURE 9 – Représentation schématique de la phase Smectique C_{FI1}^* . Structure à trois couches avec une torsion hélicoïdale.

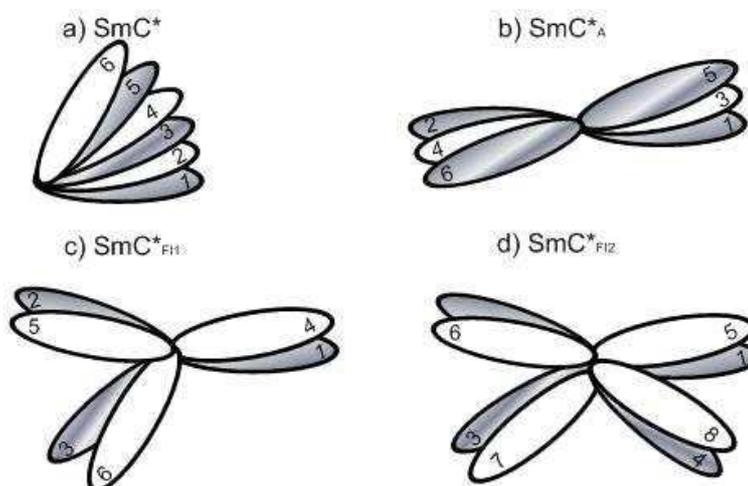


FIGURE 10 – Représentation schématique de la projection du directeur dans le plan des couches des différentes phases observées dans les systèmes smectiques chiraux par le clock modèle distordu.

D'autres modèles ont été proposés pour décrire les structures et les comportements de ces phases smectiques chirales. Dans la suite, on en mentionnera quelques-uns.

1.2 Les modèles

Les phases smectiques chirales que nous venons d'évoquer, à savoir de la phase SmC^* à la phase SmC_A^* , sont universellement reconnues. Elles peuvent être caractérisées par des observations optiques, des mesures calorimétriques et de diffraction résonante des rayons X [16]. L'existence d'autres phases a été proposée [35, 39], mais elles sont basées sur les hypothèses

de modèles qui ne sont pas acceptés par l'unanimité de la communauté scientifique. Nous rappelons brièvement les principaux d'entre eux :

1.2.1 Modèle dit "escalier du diable"

Ce modèle dit "escalier du diable", est aussi appelé modèle d'Ising à une dimension car une seule direction est autorisée pour l'angle azimutal ϕ . Il a été proposé dès la découverte des phases smectiques tiltées par Chandani et ses collaborateurs [24, 35, 40, 41]. On fait l'hypothèse que les molécules sont situées dans un même plan, c'est à dire que l'angle azimutal dans une représentation déroulée est quantifié sur deux seules valeurs 0 et π .

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la compétition entre l'ordre synclinique (S) (où l'angle azimutal ϕ est le même entre deux couches successives) et anticlinique (A) (où l'angle azimutal ϕ est alterné d'une couche à l'autre) est à l'origine des différentes phases smectiques chirales qui présentent une succession périodique de transitions S et A.

Chaque structure de phase prévue par ce modèle est caractérisée par un nombre rationnel irréductible q_T qui est défini comme étant la fraction $S/(S+A)$ (avec S le nombre de transitions synclinales et (S+A) le nombre total) qui constitue la séquence de Farey (Figure 1.11). Quelques structures caractérisées par des nombres rationnels simples sont illustrées dans la partie supérieure de la Figure 1.11.

Ce modèle "prévoit" d'autres structures de phases smectiques chirales à la différence de la séquence "normale"; mais on montre que l'indice q_T est le même dans des phases de symétrie différente (Figure 1.11). Ceci nous conduit à dire qu'il n'est pas pertinent.

Le modèle de l'escalier du diable a été proposé pour interpréter les mesures de conoscopie et surtout pour expliquer la rotation de la figure conoscopique de la phase SmC_{FI}^* qui passe d'une position parallèle à une position perpendiculaire au champ électrique. Il a été longuement soutenu [39]; mais il est incompatible avec les résultats de diffraction résonnante des rayons X [16].

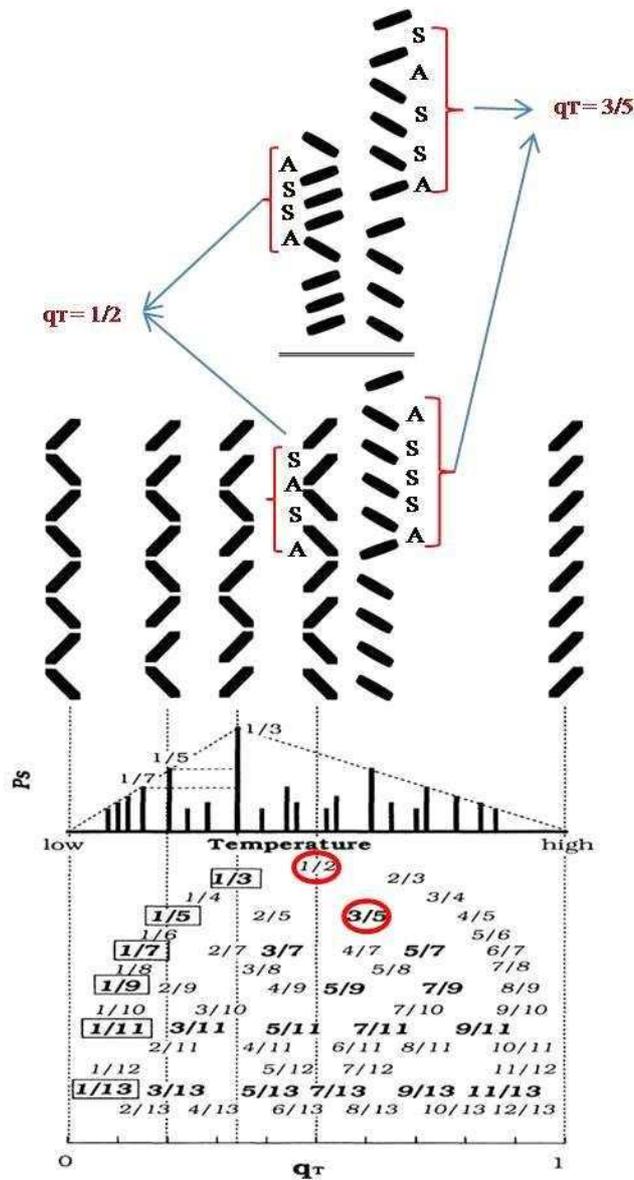


FIGURE 11 – Modèle dit "escalier du diable". De bas en haut : séquence de Farey, donnant l'évolution de la fraction irréductible q_T en fonction de la température ; valeur de la polarisation spontanée pour les q_T correspondants ; représentation de quelques structures pour des valeurs simples de q_T . $1/2$ et $3/5$ s'obtiennent pour des structures différentes.

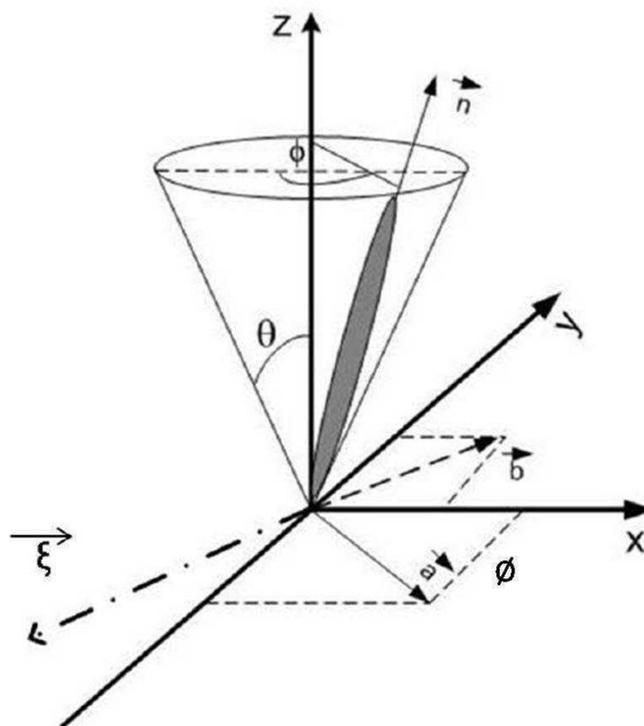
1.2.2 Les modèles de "proches voisins"

Nous regroupons sous ce nom différents modèles qui tentent de traiter les différentes sous-phases SmC^* . Ils possèdent un point commun à savoir qu'ils sont basés sur la combinaison

d'un paramètre d'ordre $\xi_i = (-n_{iy}n_{iz}, n_{ix}n_{iz}, 0)$ où i est l'indice des couches successives et (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) sont les coordonnées du directeur \vec{n} des molécules dans un repère où xy est le plan smectique et z la normale aux couches. La Figure (1.12) donne les deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} qui sont utilisés pour définir ce vecteur $\vec{\xi}_i$ avec $\vec{\xi}_i = \vec{n} \wedge \vec{a}$. $\vec{\xi}_i$ est perpendiculaire à la projection de ce directeur dans le plan smectique ($\xi_i \cdot n_i = 0$). Il peut être représenté à l'aide du paramètre d'ordre nématique uniaxe $Q_{\alpha\beta} = (n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta})$, alors $\xi_i = (-Q_{yz}, Q_{xz})$. Ce paramètre d'ordre est considéré comme macroscopique; il mesure l'inclinaison à l'intérieur d'une couche avec les coordonnées du directeur [2] :

$$\begin{pmatrix} \xi_{xz} \\ \xi_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \cos \phi \end{pmatrix} \quad (6)$$

Quand ce vecteur ξ_i est considéré comme paramètre d'ordre macroscopique, il peut être choisi pour décrire la transition de phase SmA-SmC [42, 43] car il est de module proportionnel à l'angle d'inclinaison $\theta \sim \sin \theta$. Ce vecteur peut être défini comme ξ_i^j au niveau de chaque couche j , ensuite il peut être utilisé pour écrire l'énergie libre sous la forme d'un développement de Landau et en prenant en considération les interactions entre les couches. Plusieurs théories ont été proposées; elles prennent en considération les interactions entre couches voisines $\xi^j \xi^{j+1}$ et deuxièmes plus proches voisines $\xi^j \xi^{j+2}$. Dans ces théories, l'angle azimutal résultant de la minimisation de l'énergie libre décrit l'empilement des couches les unes par rapport aux autres le long de la normale aux couches. Ces théories ont été développées dans les modèles proposés par Orihara et al. [43, 44], Roy et al. [45, 46], Vaupotic [47] et Lorman [48, 49]. Ces modèles ne considèrent qu'un seul angle d'inclinaison, qui est l'angle de tilt θ , comme paramètre d'ordre; θ est nul en phase SmA et non nul pour une température inférieure à la température de transition de phase SmA-SmC*. Il est accompagné de l'angle azimutal ϕ . Par contre la différence entre deux angles azimutaux successifs $\delta\phi = \phi_{j+1} - \phi_j$ peut présenter des changements brusques au niveau de différentes transitions de phases. Dans tous les cas, une combinaison des termes de couplage pourrait conduire à des diagrammes de phase compatibles avec l'observation.

FIGURE 12 – Vecteurs utilisés pour définir le vecteur ξ_i .

Par exemple le diagramme de variation de $\delta\phi$ en fonction de la température dans le modèle de Roy a permis d'établir que les différentes phases ressemblent à une phase SmC^* mais avec un pas d'hélice variable.

V. Lorman présente son propre modèle en 1994 [48], basé sur un développement de Landau, comme pour le modèle d'Orihara, Roy et Vaupotic et dans le cadre d'un modèle bicouche, tricouche puis quadricouche [49]. V. Lorman a introduit des combinaisons linéaires du paramètre d'ordre ξ_i jusqu'à quatre couches dont le traitement conduit à la prédiction de différentes sous-phases smectiques inclinées à l'exception de la phase SmC_α^* . Finalement, la théorie de V. Lorman et al. est une théorie complète; elle a permis de prédire les diagrammes de phase et tient compte des phénomènes électrostatiques comme les interactions flexoélectriques, dipolaires et quadrupolaires. Lorman a montré que le pas de l'hélice peut changer de signe entre les phases SmC^* et SmC_{FI1}^* , alors que le résultat lors de la mesure de l'activité optique dans les phases smectiques inclinées présente un changement entre les phases SmC_{FI1}^* et SmC_{FI2}^*

[10].

D'un point de vue expérimental, ces modèles sont peu prédictifs et il est préférable d'utiliser un modèle plus récent qui a été construit pour retrouver les résultats du clock modèle distordu.

1.3 Modèle de Hamaneh et Taylor

Ce modèle a été proposé récemment par Hamaneh et Taylor [50]; ils ont exposé une nouvelle manière phénoménologique pour décrire les structures des différentes phases smectiques chirales. L'énergie d'une phase est modélisée par l'intermédiaire d'un Hamiltonien "H" décrivant un système de N couches smectiques. Cet Hamiltonien décrit les interactions au niveau microscopique; par contre du point de vue macroscopique ces interactions sont décrites à l'aide d'une énergie libre [50, 51]. Ce modèle est basé sur un équilibre entre un terme à courte portée V_{sr} qui tente d'imposer une incrémentation α de l'angle azimutal ϕ entre les couches adjacentes et d'un terme à longue portée V_{lr} lié à l'anisotropie de l'énergie élastique dans le plan des couches.

* Le premier, tend à imposer $\Delta\phi$ (angle entre les directeurs dans les couches successives) égal à α ; sa nature varie selon quelques paramètres de contrôle comme la température ou la pression et ne distingue pas les structures commensurables où α serait égal à $2\pi/n$ des structures incommensurables.

$$V_{sr} = F_0 \langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle \quad (7)$$

L'ordre de grandeur de F_0 est une énergie électrostatique ($-P_s \cdot E_s$), celle qui est nécessaire pour la transition d'une phase initiale (à champ nul) vers une phase ferroélectrique avec une polarisation P_s [37]. L'angle azimutal ϕ_l (entre le directeur de la l^{ieme} couche et l'axe x) est uniforme au sein de chaque couche; $\phi_l = constante + l\alpha$ correspond à la phase SmC_α^* . Lorsque la température varie dans le domaine d'existence des phases smectiques chirales, α est supposé être variable.

* Le deuxième, favorise les structures commensurables décrites par le clock modèle distordu.

En combinant les deux termes précédents, on obtient l'énergie libre totale F dans l'échantillon comme étant la somme des contributions des interactions à longue portée et à courte portée :

$$\frac{F}{F_0} = \underbrace{\langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle}_{V_{sr}} + \underbrace{\eta J^2}_{V_{lr}} \quad (8)$$

Le paramètre d'ordre $J = \langle \cos 2\phi_l \rangle$ est une moyenne sur les angles azimutaux à l'intérieur de la maille élémentaire. Ce paramètre d'ordre est non nul dans les différentes phases smectiques chirales (SmC^* , SmC_{FI1}^* , SmC_{FI2}^* et SmC_A^*) et il est associé à une énergie ηJ^2 où η est un coefficient qui décrit les interactions à longue portée et qui est de l'ordre de l'unité.

Des analyses numériques conduisent à un diagramme de phase (η, α) indiquant les séquences de phases des cristaux liquides (Figure 1.13), qui peuvent apparaître quand la température diminue. Pour cela on peut chercher à connaître la fonction $\alpha(\eta)$ qui peut être éventuellement obtenue à partir de $\alpha(T)$ et $\eta(T)$. La forme la plus commune de $\alpha(\eta)$ est alors une courbe reliant la partie inférieure gauche de la figure 1.13 à la partie supérieure droite; cette variation $\alpha(\eta)$ constitue une caractéristique d'un composé smectique chiral. Le chemin suivi détermine alors la séquence des différentes phases, exemple le pointillé de la figure 1.13. En augmentant la température, on passe de la phase anticlinique SmC_A^* , avec une période à deux couches, à la phase intermédiaire SmC_{FI1}^* qui a une période à trois couches. En continuant, on passe par la seconde phase intermédiaire SmC_{FI2}^* , avec une structure à quatre couches. Puis, on atteint la phase SmC^* , avec une période à une couche. Par la suite, on obtient la phase incommensurable SmC_α^* dans laquelle η est petit. Finalement, on atteint la phase SmA représentée par l'axe vertical ($\eta = 0$). M. B. Hamaneh et al. ont remarqué que seules quelques phases commensurables existent dans ce modèle, et il n'y a pas de phases stables d'ordre de commensurabilité supérieur à 6. Cette périodicité à six couches, a été prévue par Dolganov et al. [52, 53] mais n'a pas été confirmée expérimentalement. Les diagrammes de phases résultant

de l'application de cette théorie sont compatibles avec les séquences observées expérimentalement. Quand l'interaction à courte portée est modifiée à partir de la forme la plus simple donnée dans la relation (1.8) le diagramme est modifié.

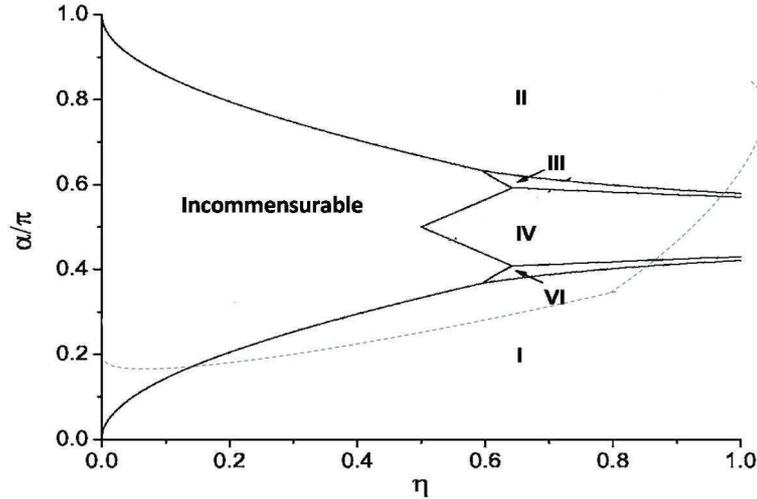


FIGURE 13 – Ce diagramme montre les phases stables dans ce modèle simple en fonction de α (angle de l'hélice favorisée par les interactions entre les couches voisines les plus proches) et η (terme de l'interaction à longue portée). Les chiffres romains indiquent le nombre de couches par période dans les phases commensurables.

Ce modèle présente quelques insuffisances, car d'une part la phase à six couches n'a jamais été observée expérimentalement et d'autre part le domaine de la phase à trois couches est très faible.

Une amélioration a été apportée à ce modèle par des membres de notre équipe (Dhaouadi et al. [54]) en ajoutant un nouveau paramètre d'ordre orientationnel qui décrit la contribution de la polarisation macroscopique P_s . Dans le modèle de H&T, on introduit le paramètre d'ordre $J = \langle \cos 2\Delta\phi_l \rangle$ non nul dans toutes les phases décrites par le clock modèle distordu; dans notre modèle, on spécifie par analogie l'existence d'un autre paramètre d'ordre noté $I = \langle \cos \Delta\phi_l \rangle$ qui est aussi non nul dans les phases SmC^* et SmC_{FI}^* qui possèdent une polarisation macroscopique ($\Delta\phi_l = \phi_l - \phi_0$ avec ϕ_0 choisi comme l'origine des angles azimutaux pour lequel la moyenne des fonctions sinus est nulle [50]). Ce terme, dû à la polarisation macroscopique P_s , peut s'écrire $\tilde{\gamma}\sqrt{\eta}I^2$ ($= -P_s^2/2\varepsilon_0\chi$) et il peut être ajouté à l'expression de

l'énergie libre de H&T.

Un nouveau paramètre d'ordre orientationnel Q_{ij} a été développé dans ce modèle pour toutes les phases smectiques chirales dont la structures a été représentée par le clock modèle distordu. Tout d'abord en calculant pour chaque couche le résultat d'une rotation d'un angle θ autour d'un axe à l'intérieur d'une couche où sa direction azimutale fait un angle ϕ avec l'axe y (ϕ l'angle entre le vecteur directeur et l'axe x), ensuite en moyennant ce paramètre Q_{ij} sur tout l'échantillon.

Une formule générale de ce paramètre d'ordre Q_{ij} en fonction des angles θ et ϕ_0 (ϕ_0 angle origine des angles azimutaux et l'axe x) s'écrit sous la forme suivante dans toutes les phases smectiques chirales y compris la phase SmC_α^* où la moyenne des cosinus de l'angle azimutal ϕ est nulle pour la deuxième et la troisième matrice :

$$Q_{ij} = \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} + \frac{J}{2} \sin^2 \theta \begin{pmatrix} \cos 2\phi_0 & \sin 2\phi_0 & 0 \\ \sin 2\phi_0 & -\cos 2\phi_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$+ I \sin \theta \cos \theta \begin{pmatrix} & 0 & 0 & \cos \phi_0 \\ & 0 & 0 & \sin \phi_0 \\ \cos \phi_0 & \sin \phi_0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Les paramètres qui doivent être conservés pour la construction de l'énergie libre sont les coefficients mis en facteur $J \sin^2 \theta \simeq \theta^2 J$ et $I \sin \theta \cos \theta \simeq \theta I$. Ainsi le terme de H&T s'écrit $\tilde{\eta} \theta^4 J^2$ et le nouveau terme dû à la polarisation s'écrit $\tilde{\gamma} \theta^2 I^2$. Toutes ces considérations nous conduisent à écrire l'énergie libre du modèle de H&T modifié sous la forme suivante :

$$\frac{F}{F_0} = \langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle + \tilde{\eta} \theta^4 J^2 + \tilde{\gamma} \theta^2 I^2 = \langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle + \eta J^2 + \gamma \sqrt{\eta} I^2 \quad (11)$$

On a supposé que la dépendance du coefficient η en fonction de la température est due à $\theta^4 = (T - T_c)^2$ (selon l'approximation du champ moyen de l'angle de tilt θ), tel que T_c

est la température à partir de laquelle apparaît la première phase smectique chirale (début d'apparition de l'angle de tilt θ) et que le coefficient γ ne dépend que de la nature du composé mais pas de la température. Comme résultat, un diagramme de phase a été construit dans le plan (η, α) pour chaque valeur de γ . Avant de donner les résultats, qui montrent que les domaines des phases SmC^* et SmC_{FI}^* s'élargissent avec γ c'est à dire avec la valeur de la polarisation permanente, il a été intéressant d'examiner l'effet d'un champ électrique qui a la propriété d'induire les transitions de phase vers des phases polaires [37, 38]. En fait, ce champ électrique appliqué sur l'échantillon crée une faible polarisation qui lui est proportionnelle et qui est la même dans toutes les phases étudiées. En présence d'une polarisation macroscopique spontanée P_s , un autre terme sera ajouté dans l'expression de l'énergie libre qui s'écrit $(-P_s \cdot E)$; ainsi l'énergie libre peut s'écrire sous cette forme moyennant quelques approximations :

$$\frac{F}{F_0} = \langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle + \eta J^2 + \gamma \sqrt{\eta} I^2 + \delta \eta^{1/4} I \quad (12)$$

Avec $I = \langle \cos(\phi_l) \rangle$ et $J = \langle \cos(2\phi_l) \rangle$. Le terme I^2 est dû à la polarisation (tel que $\gamma \sqrt{\eta} I^2 \simeq -P_s^2/2\varepsilon_0\chi$) et le terme en I est dû au couplage au champ électrique (avec $\delta \eta^{1/4} I = -P_s \cdot E$).

Cette expression de l'énergie libre a été utilisée afin d'évaluer les diagrammes de phase (η, α) pour différentes valeurs de γ et δ . En utilisant les structures des différentes phases représentées par le clock modèle distordu et correspondant à la figure 1.10, on a établi la première expression de l'énergie libre correspondant à chaque phase en calculant les paramètres d'ordre I et J ainsi que les quantités $\langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle$ pour chaque structure. La signification de ces diagrammes est la suivante : sur l'axe x, qui représente la diminution de la température de la phase SmA de la gauche vers la droite, sont portées les valeurs du paramètre η ; l'axe y montre la gamme de variation de l'angle α de 0 à π . Ce paramètre α contient la richesse du modèle de H&T, c'est l'équilibre entre cette tendance à la rotation du directeur et l'ordre mesuré par les paramètres d'ordre I et J qui donne lieu à l'apparition des différentes structures.

Grâce à ce modèle de H&T amélioré il y aura une élimination de la phase à six couches qui

a été prédite par le modèle initial de H&T d'une part par le fait qu'elle n'a jamais été observée expérimentalement et d'autre part elle disparaît du diagramme une fois que le terme dû à la polarisation est ajouté.

Ce nouveau modèle étendu par notre équipe (Dhaouadi et al. [54]), permet d'établir de nouveaux diagrammes de phases numériques (Figure 1.14). Ils ont été corrélés aux diagrammes de phase sous champ électrique trouvés expérimentalement et qui seront détaillés au troisième chapitre de cette thèse ; on montrera la séquence de phases en fonction de la température et du champ électrique dans certains de nos composés smectiques chiraux [37, 38].

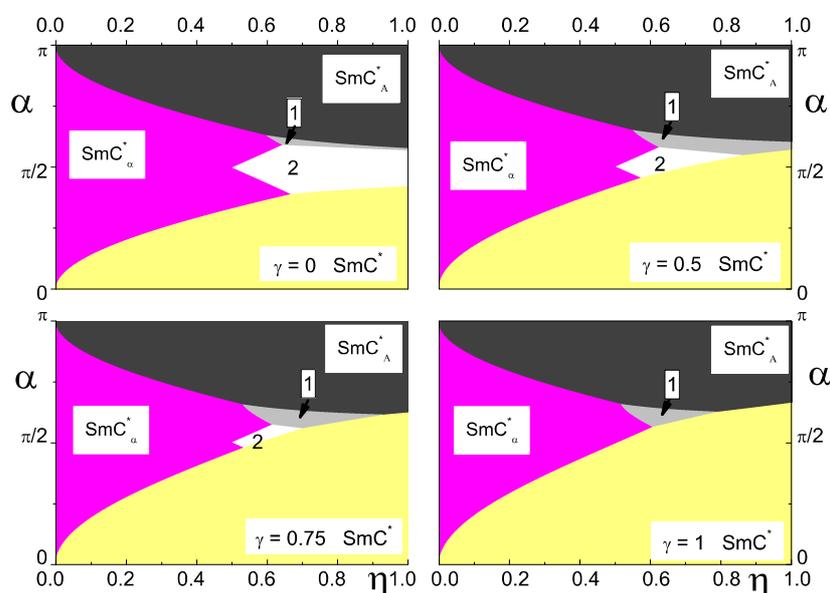


FIGURE 14 – Diagrammes numériques qui donnent les séquences des phases sans champ pour différents valeurs de γ [54].

1.4 Conclusion

L'analyse des différents modèles, élaborés depuis la découverte des multiples phases smectiques inclinées, permet de choisir un modèle phénoménologique satisfaisant pour expliquer théoriquement et vérifier expérimentalement les séquences de phases. Ces différents modèles peuvent être répartis en plusieurs groupes :

* Le modèle dit "escalier du diable" est théorique ; il impose que, dans les multiples phases inclinées, les molécules soient situées dans un même plan, c'est à dire que leur angle azimutal dans une représentation déroulée soit quantifié aux deux seules valeurs 0 et π . Il est incompatible avec l'expérience, donc insuffisant. De plus le paramètre q_T n'est pas pertinent.

* Les modèles de Lorman, de Zeks, de Roy et de Vaupotic sont théoriques et reposent sur des bases communes. Mais ils restent insuffisants pour expliquer la séquence de phase des différentes structures tiltées.

* Finalement, le modèle de Hamaneh est le modèle théorique récent qui est le plus satisfaisant pour expliquer la série de phases représentée par le clock modèle distordu. Il est cohérent avec les résultats expérimentaux. On se basera sur ce modèle pour expliquer les séquences de phases compte tenu des améliorations apportées par Dhaouadi et ses collaborateurs. Les deux termes correspondant à la polarisation et au champ électrique dans l'expression de l'énergie libre peuvent expliquer la séquence de phase de ces composés. Par la suite en se basant sur ce dernier modèle modifié, on va essayer d'interpréter les diagrammes de phases "champ électrique en fonction de la température" (E-T) pour ce type de composé, ce qui fera l'objet du chapitre III. Auparavant, il est nécessaire de présenter les différentes techniques que nous utiliserons pour la caractérisation physique des composés smectiques chiraux et pour tracer les diagrammes de phase (E-T) ; ces techniques seront détaillées dans le chapitre II.

Bibliographie

- [1] G. Friedel. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 18 :273, 1922.
- [2] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals, second ed., Clarendon Press , Oxford, 1993.*
- [3] P. Oswald and P. Pieranski. *Les Cristaux Liquides, Tome 2, GB Science Publishers, 2002.*
- [4] W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii, and A. N. Shalaginov. *Structure and fluctuations of smectic membranes, Rev. Mod. Phys.*, 75, 2003.
- [5] R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki, and P. Keller. *J. Phys. Lett.*, 36 :69, 1975.
- [6] H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, P. Cluzeau, G. Sigaud, C. Destrade, and N. Isaert. *Liq. Cryst.*, 17 :571, 1994.
- [7] P. Cluzeau, H. T. Nguyen, C. Destrade, N. Isaert, P. Barois, and A. Babeau. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 260 :69, 1995.
- [8] V. Faye, J. C. Rouillon, C. Destrade, and H. T. Nguyen. *Liq. Cryst.*, 19 :47, 1995.
- [9] M. Fukui, H. Orihara, Y. Yamada, N. Yamamoto, and Y. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 :L849, 1989.
- [10] F. Beaubois, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, and J. C. Rouillon. *Eur. Phys. J. E*, 3 :273, 2000.
- [11] A. Cady, J. A. Pitney, R. Pindak, L. S. Matkin, S. J. Watson, H. F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, A. M. Levelut, and W. Caliebe. *Phys. Rev. E*, 64 :050702(R), 2001.
- [12] L. S. Hirst, S. J. Watson, H. F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, R. Pindak, J. Pitney, A. Cady, P. M. Johnson, C. C. Huang, A. M. Levelut, G. Srajer, J. Pollmann, W. Caliebe, A. Seed, M. R. Herbert, J. W. Goodby, and M. Hird. *Phys. Rev. E*, 65 :041705, 2002.
- [13] Y. Takanishi, H. Takezoe, M. Johno, T. Yui, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 :4605, 1993.
- [14] P. Cladis and H. R. Brand. *Liq. Cryst.*, 14 :1327, 1993.
- [15] A. J. Seed, M. Hird, P. Styring, H. F. Gleeson, and J. T. Mills. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 299 :19, 1997.

- [16] P. Mach, R. Pindak, A. M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, C. C. Huang, and L. Furenlid. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :1015, 1998.
- [17] P. Mach, R. Pindak, A. M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, H. Baltes, M. Hird, K. Toyne, A. Seed, J. W. Goodby, C. C. Huang, and L. Furenlid. *Phys. Rev. E*, 60 :6793, 1999.
- [18] M. Skarabot, M. Cepic, B. Zeks, R. Blinc, G. Heppke, A.V. Kityk, and I. Musevic. *Phys. Rev. E*, 58 :575, 1998.
- [19] V. Laux, N. Isaert, H. T. Nguyen, P. Cluzeau, and C. Destrade. *Ferroelectrics*, 179 :25, 1996.
- [20] J. Philip, J. R. Lalanne, J. P. Marcerou, and G. Sigaud. *Phys. Rev. E*, 52 :1846, 1995.
- [21] N. A. Clark and S. Lagerwall. *Appl. Phys. Lett.*, 36 :899, 1980.
- [22] Y. Galerne and L. Liebert. *Communication O-27, Second International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Goteborg, Sweden, 1989.*
- [23] G. Heppke, P. Kleinberg, and D. Löttsch. *Liq. Cryst.*, 14 :67, 1993.
- [24] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 :L1265, 1989.
- [25] Y. Galerne and L. Liebert. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :906, 1990.
- [26] T. Matsumoto, A. Fukuda, M. Johno, Y. Motoyama, T. Yui, S. Somun, and M. Yamashita. *J. Mater. Chem.*, 9 :2051, 1999.
- [27] D. R. Link, J.E. MacLennan, and N. A. Clark. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :2237, 1996.
- [28] K. Miyachi, J. Matsushima, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Phys. Rev. E*, 52 :R215, 1995.
- [29] K. Hiraoka, A. Taguchi, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 :L103, 1990.
- [30] A. Ikeda, Y. Takanishi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 :L97, 1993.
- [31] H. Takezoe, J. Lee, A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, and A. Fukuda. *Ferroelectrics*, 114 :187, 1991.

- [32] E. Gorecka, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 :131, 1990.
- [33] N. Okabe, Y. Suzuki, I. Kawamura, T. Isozaki, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 :L793, 1992.
- [34] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, and I. Kawamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 :L1435, 1992.
- [35] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, and H. Takezoe. *J. Mater. Chem.*, 4 :997, 1994.
- [36] L. J. Baylis, H. F. Gleeson, A. J. Seed, P. J. Styring, M. Hird, and J. W. Goodby. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 13 :328, 1999.
- [37] J.P. Marcerou, H.T. Nguyen, N. Bitri, A. Gharbi, S. Essid, and T. Soltani. *Eur. Phys. J. E*, 23 :319, 2007.
- [38] S. Essid, N. Bitri, H. Dhaouadi, A. Gharbi, and J. P. Marcerou. *Liq. Cryst.*, 36 :359, 2009.
- [39] N. M. Shtykov, A. D. L. Chandani, A. V. Emelyanenko, A. Fukuda, and J. K. Vij. *Phys. Rev. E*, 71 :021711, 2005.
- [40] A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa, and A. Kishi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 :L1261, 1989.
- [41] T. Matsumoto, A. Fukuda, M. Johno, Y. Motoyama, T. Isozaki, T. Yui, S.S. Seomun, and M. Yamashita. *J. Mater Chem.*, 9 :2051, 1999.
- [42] T. Carlsson, B. Zeks, A. Levstik, C. Filipic, and R. Blinc. *Phys. Rev. A*, 36 :1484, 1987.
- [43] H. Orihara and Y. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 :L115, 1990.
- [44] H. Sun, H. Orihara, and Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60 :1991, 1991.
- [45] A. Roy and N.V. Madhusudana. *Europhys. Lett.*, 36 :221, 1996.
- [46] A. Roy and N.V. Madhusudana. *Eur. Phys. J. E*, 1 :319, 2000.
- [47] N. Vaupotic and M. Cepic. *Phys. Rev. E*, 71 :041701, 2005.
- [48] V. Lorman, A. A. Bulbitch, and P. Toledano. *Phys. Rev. E*, 49 :2, 1994.

- [49] V. L. Lorman. *Liq. Cryst.*, 20 :267, 1996.
- [50] M. B. Hamaneh and P. L. Taylor. *Phys. Rev. E*, 72 :021706, 2005.
- [51] M. B. Hamaneh and P. L. Taylor. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :167801, 2004.
- [52] P. V. Dolganov, V.M. Zhilin, V. K. Dolganov, and E. I. Kats. *Phys. Rev. E*, 67 :041716, 2003.
- [53] P. V. Dolganov, V. M. Zhilin, V. E. Dmitrienko, and E. I. Kats. *JETP Lett.*, 76 :498, 2002.
- [54] H. Dhaouadi, N. Bitri, S. Essid, T. Soltani, A. Gharbi, and J. P. Marcerou. *Phys. Rev. E*, 80 :031712, 2009.

Chapitre 2

Méthodes de caractérisation

L'objet de ce chapitre est de décrire :

- * les différentes techniques de caractérisation des cristaux liquides étudiés.
- * les dispositifs de mesure avec et sans champ électrique.

Ces outils permettent de déterminer la séquence de phase à champ nul puis de tracer les diagrammes de phases Champ électrique-Température (E-T) de cristaux liquides smectiques chiraux. Il est à noter que le dispositif de la méthode à courant constant et celui de la méthode de préparation des échantillons en alignement homéotrope ont été mis en place lors de ce travail. En bref, ce chapitre a pour but de donner au lecteur tous les éléments nécessaires à la compréhension des différentes techniques expérimentales permettant le tracé des différents diagrammes de phase (E-T).

2.1 Identification des mésophases

Afin de mettre en évidence le riche polymorphisme des cristaux liquides, on a réalisé diverses expériences à l'aide de deux techniques :

- la microscopie en lumière polarisée
- l'analyse enthalpique différentielle (AED).

Les informations recherchées concernent l'identification éventuelle du type de mésophase à partir de la texture (géométrie planaire ou homéotrope) ainsi que la détermination de la

température et de l'enthalpie relatives à chaque transition de phase.

2.1.1 Microscopie en lumière polarisée

Cette technique est la base des méthodes de caractérisation des cristaux liquides. Les mésophases étudiées sont biréfringentes et observées entre polariseur et analyseur croisés; l'image transmise n'est pas éteinte et présente des domaines d'orientations différentes, reliés les uns aux autres par des défauts (dislocation ou disinclinaison) liés à la structure de la mésophase. L'arrangement de ces défauts constitue la texture de la mésophase. En faisant varier la température, l'observation des textures donne une première indication sur la nature des mésophases d'un composé.

En pratique, le matériau à étudier est introduit par capillarité entre une lame et une lamelle couvre-objet que l'on dispose à l'intérieur d'un four équipé d'un régulateur thermique. L'ensemble est placé entre polariseur et analyseur croisés dans le champ d'un microscope. Les textures sont observées en fonction de la température et la température de clarification est facilement détectée (transition vers l'état liquide) par le passage à un état éteint. L'orientation des molécules doit être uniformisée afin de permettre l'observation de grands monodomains par d'autres techniques. Deux géométries sont alors utilisées : planaire (Figure 2.1.b) ou homéotrope (Figure 2.1.a).

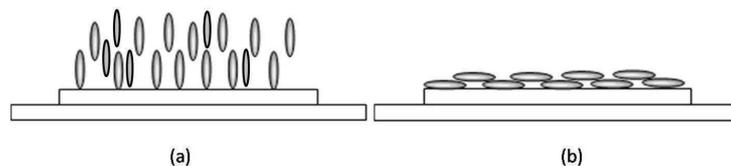


FIGURE 15 – Schéma de deux types de géométries : homéotrope (a) et planaire (b).

2.1.2 Analyse enthalpique différentielle (AED)

Cette technique permet de détecter les transitions de phase et de mesurer les enthalpies de transition. Bien qu'elle ne nous renseigne pas sur la nature des phases, elle constitue un

complément essentiel à l'observation microscopique.

Le dispositif utilisé est un appareil de type DSC 7 de Perkin Elmer. Le montage expérimental comporte deux capsules identiques, l'une contenant l'échantillon et l'autre vide, soumises à une variation de température fonction linéaire du temps ($T - T_0 = a(t - t_0)$). Le dispositif permet de mesurer la différence ΔP des puissances qu'il faut fournir à l'une et à l'autre pour les maintenir à égale température. Lors d'une transition de phase, l'échantillon nécessite un apport d'énergie. Le thermogramme présente un pic dont la surface représente l'énergie de transition :

$$\Delta H_{tr} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta P(t).dt = \frac{1}{a} \int_{T_1}^{T_2} \Delta P(T).dT \quad (13)$$

Pour les composés étudiés, les enthalpies de transition et les domaines d'existence de certaines phases intermédiaires sont faibles (SmC_α^* et $SmC_{FI1,2}^*$). Néanmoins, nous avons pu obtenir des thermogrammes convaincants grâce à des conditions expérimentales appropriées : vitesse de balayage ($\geq 1^\circ C/min$), capsule ouverte et quantité de produits importante (~ 18 mg).

Certains de nos composés, comme les deux énantiomères (R) et (S) du composé 12OF1M7 1-méthylheptyl-4-(4'-dodecyloxybiphenyl-4-ylcarbonyloxy)-3-fluorobenzène (synthétisés par les chimistes du CRPP à Bordeaux) possèdent un polymorphisme très riche puisque les phases SmC^* et SmC_A^* sont séparées par deux phases ferriélectriques SmC_{FI2}^* et SmC_{FI1}^* . Les trois pics de transition séparant ces quatre phases sont observés sur les Figure (2.2.a) et (2.2.b). Les textures, les mesures diélectriques, les mesures électrooptiques (cf Chapitre III), ainsi que les mesures optiques (PRO et indices de réfraction ordinaire et extraordinaire) et conoscopique (cf Chapitre IV) confirment les séquences de phases déterminées par ces mesures d'AED. Il est à signaler que l'existence de la phase SmC_α^* et d'autres phases exotiques dans ces mêmes produits, brièvement reportées dans les publications de Vij et al. [1, 2, 3], n'a pas été prouvée par nos résultats.

Les valeurs des températures de transition de phase obtenues en AED peuvent ne pas coïncider avec celles relevées par la microscopie optique ; ceci relève d'une différence d'étalonnage

des régulateurs thermiques utilisés. Dans ce cas les intervalles de température d'existence des phases sont préservés.

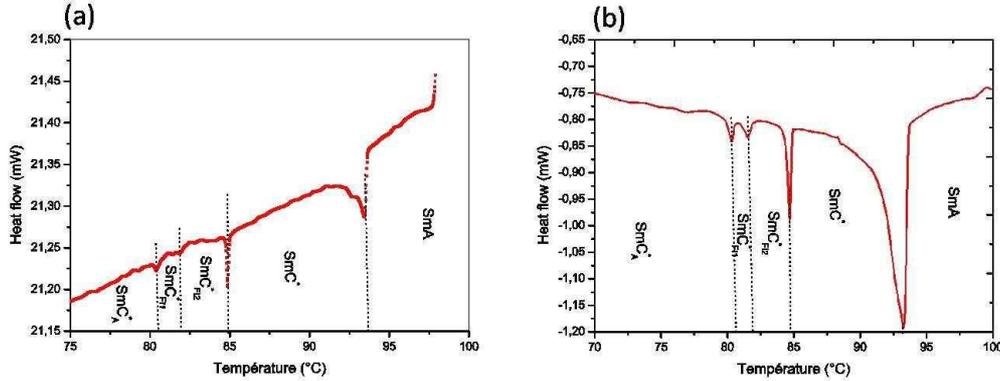


FIGURE 16 – Thermogrammes des deux énantiomères (*R*) et (*S*) du composé 12OF1M7 obtenus en descente de température ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

2.2 Mesures électro-optiques

2.2.1 Introduction, étude en phase SmC^*

Les cristaux liquides présentant des phases smectiques inclinées sont particulièrement intéressants dans le domaine des afficheurs grâce à leurs propriétés ferroélectriques sous champ électrique. Une des caractéristiques importantes des cristaux liquides ferroélectriques est la valeur de leur polarisation spontanée. Nous avons rappelé dans le premier chapitre que la polarisation dans la phase SmC^* tourne avec l'angle azimuthal ϕ de sorte que, dans un échantillon épais (d'épaisseur e très supérieure au pas p de l'hélice), la valeur moyenne de \vec{P} est nulle. Par conséquent, il faut dérouler cette hélice de sorte que la polarisation moyenne \vec{P} soit non nulle. Le déroulement de l'hélice peut se faire par différentes techniques, tel que le dispositif SSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) mis au point par N. A. Clark et S. T. Lagerwall [4] (Figure 2.3) ou bien suite à l'application d'un champ électrique d'intensité supérieure à celle du champ seuil pour le déroulement de l'hélice.

La cellule est constituée de deux lames de verre rendues conductrices par un dépôt d'ITO

et traitées pour assurer un ancrage planaire des molécules. Lorsque le cristal liquide ferroélectrique est introduit par capillarité entre les deux électrodes, les molécules sont disposées d'une manière unidirectionnelle parallèlement aux lames (alignement planaire). Dans la phase SmA, les conditions de surface forcent les couches à se mettre perpendiculairement à la surface des électrodes suivant une configuration dite "rangée de livres" (book-shelf), provoquant ainsi le déroulement de l'hélice. Il existe deux positions équivalentes sur le cône smectique de la phase SmC^* : les états "Up" et "Down" correspondant aux directions possibles de la polarisation. Ces deux états sont énergétiquement équivalents à champ nul. Ces matériaux possèdent un comportement bistable. Selon la polarité du champ électrique, le basculement d'un état vers l'autre se fait par rotation des molécules sur le cône smectique d'angle au sommet égal à 2θ . Cette rotation s'effectue par couplage entre le champ électrique et la polarisation, entraînant la rotation de la polarisation \vec{P} et de l'axe optique principal qui est parallèle au directeur \vec{n} (Figure 2.4).

Les expériences d'électro-optique, portant sur des cristaux liquides ferroélectriques, permettent de mettre en évidence les principales grandeurs physiques suivantes : la polarisation \vec{P} , le temps de réponse électrique τ et l'angle d'inclinaison θ des molécules par rapport à l'axe hélicoïdal.

2.2.2 Mesure sous champ électrique de différentes grandeurs électro-optiques (polarisation, temps de réponse et angle de tilt)

2.2.2.1 Mesure de la polarisation et du temps de réponse électrique

La cellule, contenant l'échantillon à étudier, est branchée en série avec un conducteur ohmique de résistance $1 \text{ k}\Omega$. Elle se comporte comme un condensateur [5, 6] qui se charge sous l'action d'un champ électrique.

Le courant électrique qui traverse la cellule résulte de la superposition de plusieurs contributions ; il s'écrit :

$$i = \int \int_S \vec{j}_{tot} d\vec{S} \quad (14)$$

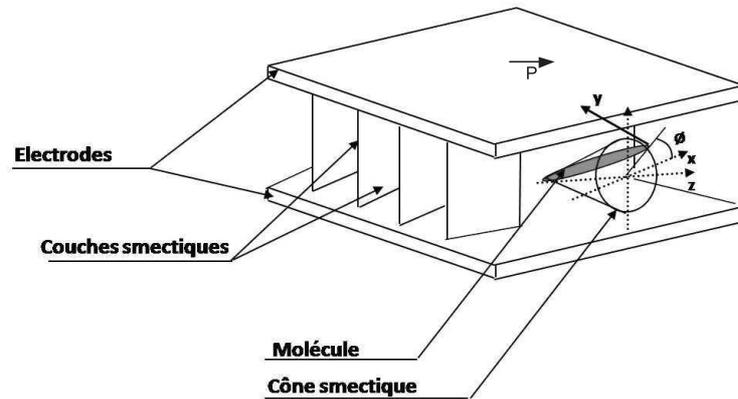


FIGURE 17 – Dispositif SSFLC. Le mouvement des molécules est induit par application d'un champ électrique externe.

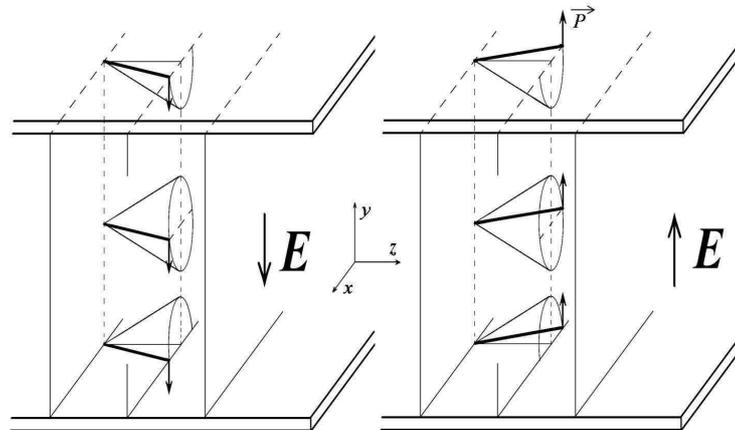


FIGURE 18 – Basculement des molécules de cristal liquide sous l'effet d'un champ électrique "Up" ou "Down" dans une cellule planaire. Les flèches représentent les polarisations moléculaires. Les plans smectiques sont perpendiculaires aux lames de verre.

avec $\vec{dS} = dS \cdot \vec{u}_y$ et \vec{u}_y normale aux électrodes. D'où : $i = \int \int_S J_{tot.y} \cdot dS$ et $j_{tot.y} = \vec{j}_{tot} \cdot \vec{u}_y$.

Par ailleurs :

$$\vec{j}_{tot} = \overrightarrow{rot H} = \vec{j}_{libre} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (15)$$

$$\vec{D} = (1 + \chi)\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_s \quad (16)$$

avec χ susceptibilité diélectrique et \vec{P}_s polarisation.

Soit :

$$j_{tot} = \underbrace{\vec{j}_{libre} \cdot \vec{u}_y}_{j_i} + \underbrace{\varepsilon_0(1 + \chi) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot \vec{u}_y}_{j_c} + \underbrace{\frac{\partial(\vec{P}_s \cdot \vec{u}_y)}{\partial t}}_{j_p} \quad (17)$$

Parmi les contributions précédentes on distingue :

- le courant ionique j_i dû au mouvement des impuretés présentes dans le matériau
- le courant de charge j_c , contribution diélectrique en l'absence de polarisation
- le courant de polarisation i_p dû aux charges de polarisation et qui s'écrit sous la forme :

$$i_P = \int \int_S \frac{\partial P_{S,y}}{\partial t} \cdot dS = \frac{dQ_P}{dt} \quad (18)$$

En inversant le sens du champ électrique, la polarisation \vec{P}_S bascule. Dans une cellule de surface S, possédant une charge de polarisation $\sigma_P = \vec{P}_S \cdot \vec{n}$, on peut déterminer la polarisation spontanée aux surfaces d'un échantillon parfait à partir de l'expression suivante :

$$2Q_P = \int_0^\infty i_P(t) \cdot dt = 2\sigma_P S = 2P_S S \quad (19)$$

Notons que le signal observé sur la Figure 2.5 résulte de la superposition des trois tracés élémentaires qui ont des comportements très différents au cours du temps.

Pour accéder à la valeur de la polarisation, on applique une tension rectangulaire ou triangulaire aux bornes de la cellule ; la mesure de l'aire du pic nous permet de déduire la valeur de la polarisation P . Par ailleurs l'aire A du pic de polarisation est liée à la charge Q_P par :

$$A = 2RQ_P = 2RP_S S \quad (20)$$

On peut faire l'intégration du pic de polarisation en admettant que :

- la contribution i_i est faible et constante pour les valeurs des fréquences utilisées
- la contribution i_c décroît exponentiellement avec une constante de temps très courte .

Pour déterminer le temps nécessaire aux molécules pour passer de l'état "Up" à l'état "Down", on établit l'équation du mouvement. L'application d'un champ électrique dans le plan des couches smectiques induit :

- * des couplages directs qui peuvent être classés en :
 - ferroélectrique
 - électroclinique (inclinaison des molécules)
 - diélectrique (présence d'une anisotropie diélectrique)
- * une réaction hydrodynamique :
 - élastique
 - visqueuse.

Pour établir l'équation du mouvement des molécules, on néglige :

- l'effet électroclinique
- les couplages flexoélectrique et diélectrique.

En résumé on suppose qu'il y a un équilibre entre les couplages agissant sur le directeur :

- le couple visqueux $\Gamma_v = \gamma \frac{\partial \phi}{\partial t}$, où γ est la viscosité orientationnelle et ϕ l'angle azimutal
- le couple ferroélectrique $\Gamma_f = -P_S E \sin \phi$
- le couple élastique $\Gamma_e = -K \Delta \phi$, où K est la constante élastique de torsion.

L'équation du mouvement s'écrit alors :

$$\gamma \frac{\partial \phi}{\partial t} = K \Delta \phi - P_s E \sin \phi \quad (21)$$

En négligeant l'effet du couple élastique, on obtient :

$$\gamma \frac{\partial \phi}{\partial t} = -P_s E \sin \phi \quad (22)$$

Le temps de réponse électrique est donné par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{\gamma}{P_s E} \quad (23)$$

où P_s est la polarisation spontanée, E est le champ électrique appliqué et γ est la viscosité orientationnelle du matériau.

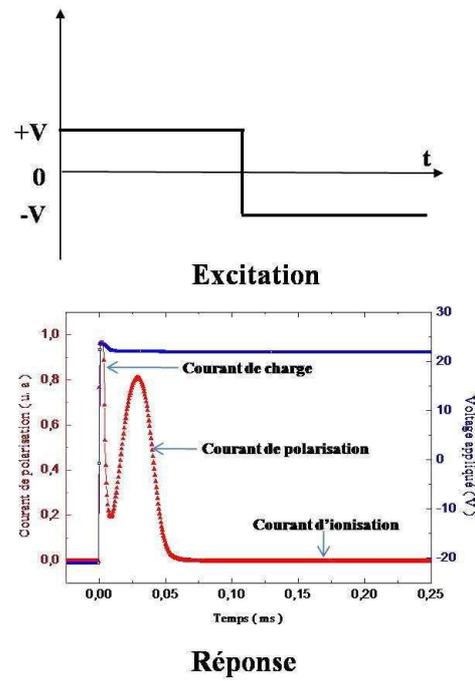
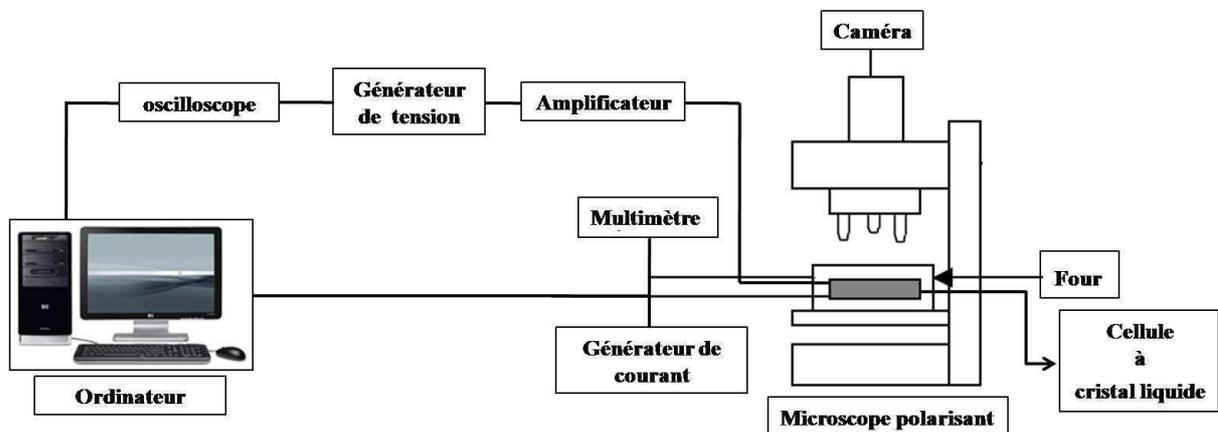
Il est à signaler que, sur le plan expérimental, le temps de réponse électrique est approximé par la position du maximum du pic de polarisation. Ce temps est la durée au bout de laquelle la charge Q_P atteint 50 % de sa valeur totale.

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure 2.6 ; il est constitué essentiellement de :

- un microscope polarisant
- un étage pour la régulation thermique (une alimentation, un multimètre et un four)
- un étage pour l'excitation et l'acquisition des données (un générateur de signaux, un amplificateur, un oscilloscope et un PC).

2.2.2.2 Mesure de l'angle de tilt (inclinaison)

L'angle de tilt des molécules par rapport à la normale aux couches conditionne le contraste entre les états d'extinction et d'éclairage de la cellule. Le principe de cette mesure est simple.

FIGURE 19 – *Courant de polarisation.*FIGURE 20 – *Montage pour les mesures électrooptiques.*

On applique un champ alternatif à très basse fréquence (0,15 Hz) ; pour chaque alternance du champ, l'axe optique bascule d'un angle $\pm 2\theta$ (Figure 2.4). Cet angle est déterminé en recherchant les deux positions d'extinction (par rotation de la platine contenant l'échantillon).

Pour des échantillons bien alignés, la précision de cette mesure est de l'ordre de $\pm 1^\circ$.

2.3 Méthode à courant constant

On connaît le phénomène classique de la fonte de la glace dans un flux de chaleur constant selon lequel la température augmente linéairement en fonction de la capacité calorifique de la glace jusqu'à ce qu'elle atteigne $0^\circ C$. Le niveau du mercure ne quitte pas cette valeur jusqu'à ce que le flux de chaleur soit consommé par la chaleur latente de la transition de phase de l'état solide à l'état liquide; puis la température augmente de nouveau dans la phase liquide. Il en va de même, dans les systèmes étudiés dans cette thèse, à propos d'une transition de premier ordre entre deux phases de polarisations spontanées différentes (0 et P_s) ou (P_s^1 et P_s^2). En effet la cellule, contenant l'échantillon à cristal liquide confinée et alignée dans la géométrie plane, constitue un condensateur. Si ce condensateur est branché à un générateur qui délivre un courant constant de l'ordre du nanoampère et jouant le rôle d'un flux de chaleur constant, la tension à ses bornes présente la même variation avec le temps que la température dans le cas d'une fusion.

Ainsi aux bornes de cette cellule, assimilée à un condensateur de capacité C , la tension V est une fonction linéaire du temps dans une phase donnée :

$$V = \frac{i.t}{C} \quad (24)$$

i : courant constant débité par le générateur de courant, t : durée de charge du condensateur, C : capacité du condensateur de valeur constante et $Q = i.t$: charge acquise par le condensateur.

Il en sera de même pour le champ local E :

$$E = \frac{V}{e} = \frac{it}{Ce} = \frac{it}{\varepsilon_\perp S} \quad (25)$$

e : épaisseur de la cellule et ε_\perp : constante diélectrique de la phase initiale. On trouve une

augmentation linéaire de ce champ en fonction du temps, qui reflète la charge du condensateur, avec une pente inversement proportionnelle à ε_{\perp} .

Examinons maintenant la forme de la courbe $E(t)$ (Figure 2.7). L'excitation électrique D s'écrit en fonction de E et de P_s d'une manière générale pour une phase unique ou pendant une transition :

$$D = \varepsilon_{\perp} E + P_s \quad (26)$$

D'autre part :

$$i = S \frac{\partial D}{\partial t} = S \varepsilon_{\perp} \frac{\partial E}{\partial t} + S \frac{\partial P_s}{\partial t} \quad (27)$$

est maintenu constant.

Dans le cas d'une transition de premier ordre, on distingue trois régimes dans la courbe de variation du champ E en fonction du temps (Figure 2.7) :

1. Une variation linéaire du champ E en fonction du temps t . En effet, si $E < E_s$ (champ seuil) alors $P = \text{constante}$ et $E(t) = it/\varepsilon_{\perp} S$; cette dernière expression traduit bien une variation linéaire de E en fonction de t , avec une pente positive $i/\varepsilon_{\perp} S$.
2. Un palier apparaît à la transition. Dans ce cas, comme $E = E_s = \text{constante}$ alors $\frac{\partial E}{\partial t} = 0$ et $i = S \frac{\partial P}{\partial t}$.
3. Après la transition, $(\partial P_s/\partial t) \simeq 0$ et on retrouve une croissance rectiligne du champ E en fonction du temps t , avec une pente $i/\varepsilon_{\perp} S$ différente de celle du premier régime.

Deux types d'informations peuvent être extraites de ces plateaux; en premier lieu les valeurs de E_s et T au début de chaque palier donnent un point remarquable qui repère la transition dans le diagramme de phase (E - T) et la deuxième information, à partir de la durée Δt du plateau, permet de déterminer la valeur de la différence de polarisation ($\Delta P = P_2 - P_1$) entre les deux phases :

$$\Delta P = \frac{i\Delta t}{S} \quad (28)$$

Le tracé des couples (E_s -T) pour chaque transition de phase donne une squelette du diagramme de phase (E-T). C'est une méthode facile et rapide; elle est très utile pour compléter la caractérisation des phases smectiques chirales inclinées après la synthèse et plus particulièrement pour les composés ne présentant pas la phase polaire SmC^* dans leur séquence de phases de base (à champ nul). Elle permet, en plus de la détermination du diagramme de phase Champ électrique-Température (E-T) de l'échantillon, de déduire certains paramètres électriques caractéristiques des phases smectiques chirales et en particulier le champ seuil E_s .

2.4 Mesures diélectriques

2.4.1 Propriétés diélectriques

La technique de mesures diélectriques est basée sur le couplage entre d'une part l'ensemble des moments dipolaires permanents et des charges libres et d'autre part un champ électrique extérieur au sein d'un composé cristal liquide. L'évolution de ce couplage, en fonction de la fréquence du champ électrique alternatif, permet de préciser les différents constituants du milieu étudié. Les grandeurs caractéristiques de ce couplage sont les parties imaginaires et réelles de la permittivité diélectrique complexe $\varepsilon_{im}(f,T)$ et $\varepsilon_{re}(f,T)$, qui dépendent de la fréquence f et de la température T .

2.4.1.1 Polarisation diélectrique statique

Lorsqu'on applique un champ électrique continu \vec{E} à un composé non ferroélectrique, la polarisation \vec{P} et le champ \vec{E} sont liés par la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (29)$$

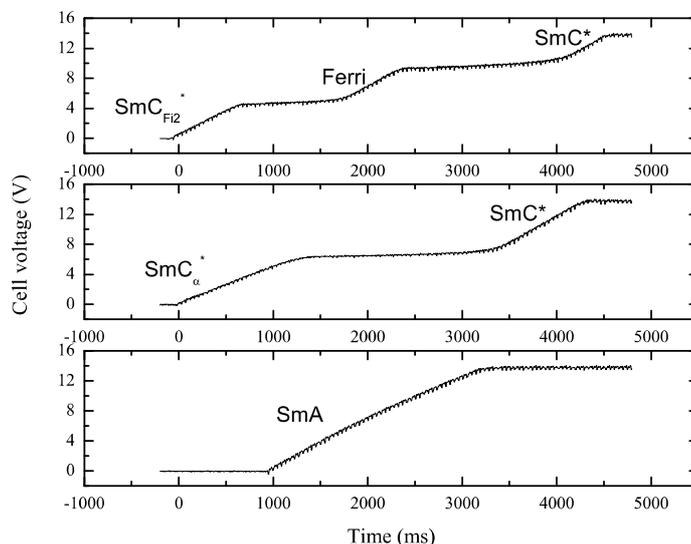


FIGURE 21 – Courbes typiques d'un composé smectique chiral montrant l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps suite à l'application d'un courant constant de 5 nA. Une pente qui augmente dans une phase donnée correspond principalement à la charge du condensateur puis on voit un plateau à chaque fois qu'une transition de premier ordre se produit. Au niveau de ces plateaux, les charges électriques sont utilisées pour compenser la polarisation statique dont la valeur change. Le dernier plateau ne correspond pas à une transition de phase ; il donne la valeur du champ de saturation fixé par le générateur à courant constant.

où χ est la susceptibilité diélectrique, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du matériau dite constante diélectrique statique. Pour les cristaux liquides intervenant dans cette étude, le tenseur diélectrique se réduit à une matrice diagonale.

Cette polarisation résulte de deux contributions :

- la polarisation d'orientation, qui existe uniquement dans les milieux polaires, est due à l'alignement des dipôles permanents suivant la direction du champ
- la polarisation électronique \neq dipôles.

2.4.1.2 Polarisation diélectrique dynamique

Sous l'action d'un champ électrique sinusoïdal de faible amplitude $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, la polarisation \vec{P} suit les variations temporelles du champ. Au delà d'une certaine fréquence, l'inertie empêche de suivre les variations de \vec{E} ; il apparaît alors un déphasage entre \vec{P} et \vec{E} , accompagné d'une absorption d'énergie dans le composé. A haute fréquence, les molécules n'arrivent plus à suivre les oscillations du champ appliqué. Ces phénomènes conduisent à un processus de relaxation diélectrique. La relation entre \vec{P} et \vec{E} fait alors intervenir la permittivité complexe ε^* :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon^* - 1)\vec{E} \quad (30)$$

$$\text{avec } \varepsilon^* = \varepsilon_{re} - i\varepsilon_{im}$$

ε_{re} et ε_{im} représentent respectivement les phénomènes de dispersion et d'absorption.

La réponse diélectrique des cristaux liquides ferroélectriques fait intervenir, en plus de la polarisation spontanée P_s , différents mécanismes de relaxation. Leurs comportements sont déduits des modèles théoriques décrivant la phase SmC^* et permettant de prévoir les propriétés diélectriques des phases SmC^* et SmA au voisinage de cette transition. Ces modèles sont basés sur la théorie de Landau. Ils considèrent un échantillon orienté en géométrie planaire avec un champ électrique appliqué parallèlement aux couches smectiques (perpendiculairement à l'axe hélicoïdal).

Suite à l'application de ce champ électrique, la réponse d'un cristal liquide ferroélectrique fait apparaître des processus collectifs :

- le mode mou, observé dans les phases SmC^* et SmA, correspond aux variations d'amplitude de l'angle d'inclinaison moléculaire et de la polarisation (Figure 2.8.b et Figure 2.8.c). Dans la phase SmA, les molécules sont perpendiculaires au plan des couches smectiques. Sous l'effet d'un champ électrique, les molécules peuvent osciller autour de leur position moyenne. En se basant sur des arguments de symétrie R. B. Meyer et al. [7] ont prévu cet effet qu'ils ont appelé "effet électroclinique".

- le mode de Goldstone, uniquement observé dans la phase SmC^* enroulée en hélice, correspond aux fluctuations azimuthales de la polarisation spontanée sur l'hélice (Figure 2.8.a) [8, 9]. L'application d'un champ électrique dans une direction contenue dans le plan de la couche smectique produit un changement de l'angle azimuthal ϕ . Cet effet conduit à la distorsion de la structure hélicoïdale de la phase et fait varier la polarisation moyenne dans la direction du champ.

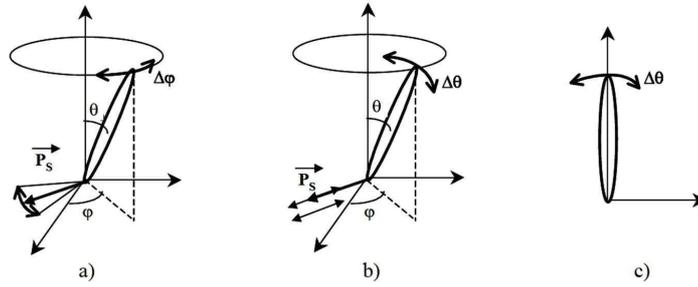


FIGURE 22 – (a) Mode de Goldstone, (b) mode mou dans la phase SmC^* et (c) mode mou dans la phase SmA .

La situation la plus simple est celle d'un système monodispersif où le modèle de Debye est bien adapté. L'expression de la permittivité complexe est alors la suivante :

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\frac{f}{f_c}} \quad (31)$$

où ε_∞ est la permittivité du cristal liquide à fréquence élevée. On définit également $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ comme l'amplitude du mécanisme de relaxation avec ε_s permittivité statique et f_c fréquence de relaxation. Les expressions de ε_{re} et de ε_{im} sont données ci-dessous :

$$\varepsilon_{re} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\frac{f}{f_c})^2} \quad (32)$$

$$\varepsilon_{im} = \frac{\Delta\varepsilon \frac{f}{f_c}}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2} \quad (33)$$

2.4.2 Dispositif expérimental et principe de mesure

La permittivité complexe des cristaux liquides smectiques chiraux est déterminée à partir de la mesure d'admittance :

$$Y = G + iB \quad (34)$$

$$\text{où } G = \frac{1}{R} \text{ et } B = 2\pi fC$$

La cellule plane remplie par le cristal liquide est celle décrite précédemment pour les études électro-optiques ; elle est caractérisée par son épaisseur "e" et sa surface active "S". La partie active de la cellule de mesure est équivalente à un condensateur de capacité $C = C_0\varepsilon_{re}$ et d'une résistance R en parallèle ; $C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$ est la capacité à vide mesurée avant le remplissage de la cellule. Le cristal liquide sous étude est un milieu diélectrique avec perte ; par conséquent sa permittivité diélectrique relative est complexe : $\varepsilon^* = \varepsilon_{re} - i\varepsilon_{im}$ où ε_{im} est liée à ces pertes. Le courant complexe dans la cellule est $I = I_{re} + iI_{im} = Y.U$ où U est la tension aux bornes de la cellule.

Le dispositif correspondant à ces mesures diélectriques (Figure 2.9) comporte principalement un étage de régulation thermique (alimentation et multimètre), un microscope polarisant, un générateur de tension Philips PM5192 qui délivre une tension jusqu'à 10 volts avec une composante continue et une modulation alternative ; les réponses diélectriques sont données par un détecteur synchrone PAR 5301 (Lock-In Amplifier). Celui-ci permet une détection à la fréquence de travail et indique les composantes du signal en phase (I_{re}) et en quadrature de phase (I_{im}) qui sont directement liées à ε_{re} et à ε_{im} .

Autour d'une transition, la constante diélectrique peut dépendre fortement de la température et présenter un maximum à la transition ; ceci constitue une bonne méthode permettant

de compléter le diagramme de phase Champ électrique-Température (E,T) pour les composés étudiés. On mesure la contribution de la constante diélectrique par exemple du mode mou et on suit ses variations en fonction de la température dans les différentes mésophases en superposant un champ statique de quelques volts par micromètre. Nous appliquons un petit champ sinusoïdal d'environ 150mV (rms) dont la fréquence varie de 200 Hz à 200 kHz.

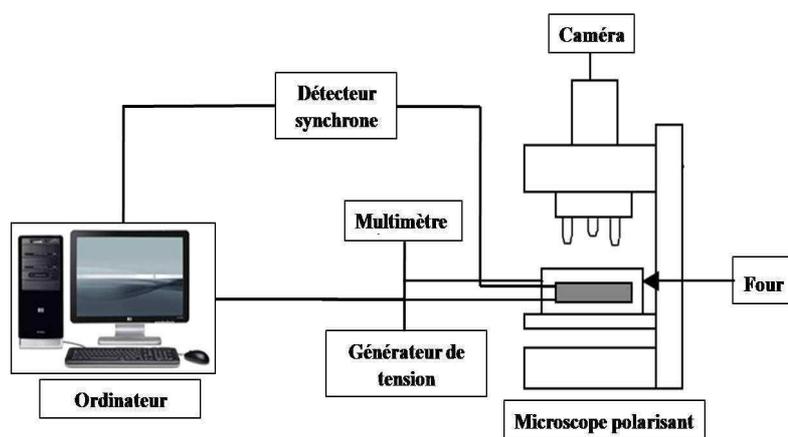


FIGURE 23 – Montage pour les mesures diélectriques.

2.5 Conoscopie

2.5.1 Principe de la conoscopie

Depuis longtemps, la conoscopie [10] est une méthode utilisée pour l'étude des échantillons anisotropes. Les figures conoscopiques sont générées lorsque les échantillons sont placés entre polariseurs croisés sous une lumière fortement convergente. Une lumière monochromatique passant à travers l'échantillon sera divisée en un rayon ordinaire et un rayon extraordinaire d'indices de réfraction respectifs n' et n'' . Pour un milieu uniaxe éclairé suivant son axe optique, on peut observer une figure conoscopique composée de cercles concentriques et une croix (Figure 2.10). L'observation de la figure biaxe [11], est très intéressante dans l'étude de transition de phase de second ordre SmA-SmC [12] ou bien pour distinguer les différentes mésophases smectiques tiltées pour des études sous champ électrique, comme les phases ferroélectriques,

ferriélectriques ou anticliniques [13, 14, 15].

Pour une étude sans champ électrique, les figures conoscopiques uniaxes des différentes phases tiltées d'un cristal liquide smectique chiral ne changent pas de forme mais les rayons des cercles augmentent quand la température diminue. Les images dans chaque phase sont celles d'une structure uniaxe à cause de la structure hélicoïdale du type onde plane $\phi(z) = q \cdot z$ ($q = \frac{2\pi}{p}$ est le vecteur d'onde, p est le pas de l'hélice). En observant suivant l'axe Oz de l'hélice, la distribution des molécules paraîtra isotrope. Par conséquent, la moyenne spatiale du tenseur diélectrique de cette structure est uniaxe, l'axe optique étant suivant l'axe de l'hélice. Dans le cas de la phase SmC^* , le tenseur diélectrique s'écrit :

$$\underline{\varepsilon}(z) = \bar{\varepsilon}\delta_{ij} + \sum_{m=-2}^{m=2} \varepsilon_m e^{im\phi} \quad (35)$$

La moyenne spatiale de ce tenseur diélectrique qui est dû à la structure hélicoïdale s'écrit :

$$\langle \underline{\varepsilon}(z) \rangle = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (36)$$

Conoscopie sous champ Suite à l'application d'un champ électrique continu parallèlement aux couches smectiques, les figures conoscopiques apparaissent différemment ; on obtient une succession de figures conoscopiques typiques de chaque phase. La Figure 2.11 correspond aux figures associées aux différentes phases smectiques chirales SmC^* , $SmC_{FI1,2}^*$ et SmC_A^* . Pour des faibles valeurs du champ électrique, la figure conoscopique se déforme dans une direction perpendiculaire au champ pour les phases SmC^* et SmC_{FI2}^* , par contre suivant la direction du champ pour la phase SmC_{FI1}^* ; ceci indique le début du processus du déroulement de la structure hélicoïdale. Sous l'effet d'un champ suffisamment élevé, la figure conoscopique est déplacée dans la direction perpendiculaire au champ pour toutes les phases chirales inclinées, ce qui s'explique par le déroulement de l'hélice et par l'alignement des molécules qui est devenu

biaxe comme dans un SmC déroulé. Pour les phases SmC_α^* et SmC_A^* les biaxialités sont petites par rapport à celles des phases SmC^* et $SmC_{FI,2}^*$. La phase SmC_{FI}^* se transforme d'abord en un milieu biaxe mais avec un plan optique perpendiculaire à celui obtenu pour la phase SmC^* sous champ électrique puis devient SmC^* à champ fort.

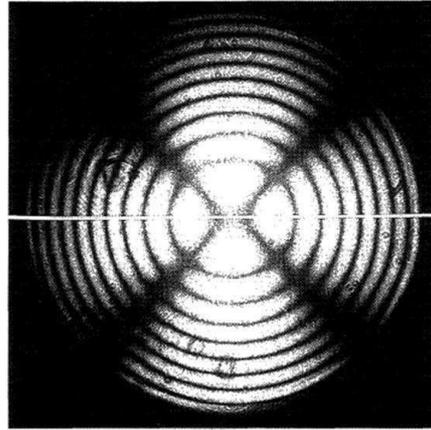


FIGURE 24 – *Figure conoscopique d'un cristal liquide smectique chiral uniaxial. Il y'a un seul axe optique dans la direction perpendiculaire au plan de la figure [16].*

2.5.2 Dispositif expérimental ($E = 0$)

Le montage utilisé pour cette étude est représenté sur la Figure 2.12. Un faisceau laser est focalisé sur l'échantillon. L'étude a été menée sur une cellule en configuration homéotrope. Ce faisceau se propage suivant un cône dans le cristal liquide étudié et se partage en deux ondes ordinaire et extraordinaire qui interfèrent à la sortie de la cellule et présentent une différence de marche optique $\delta = e(n'' \cos \theta'' - n_o \cos \theta_o)$ où e est l'épaisseur de la cellule, θ'' et θ_o sont respectivement les angles que font dans l'échantillon le rayon extraordinaire et ordinaire avec l'axe du cône tels que : $\sin \theta_{ext} = n_o \sin \theta_o = n'' \sin \theta''$. D'après la symétrie du montage, la figure d'interférence obtenue est formée, dans le cas d'un milieu uniaxe, par une série de cercles concentriques alternativement sombres et brillants. Pour notre étude optique (détaillée dans le chapitre 4) on ne s'intéressera qu'à l'étude conoscopique sans champ électrique d'un milieu uniaxe, avec un faisceau parallèle se propageant dans une cellule tournant de manière

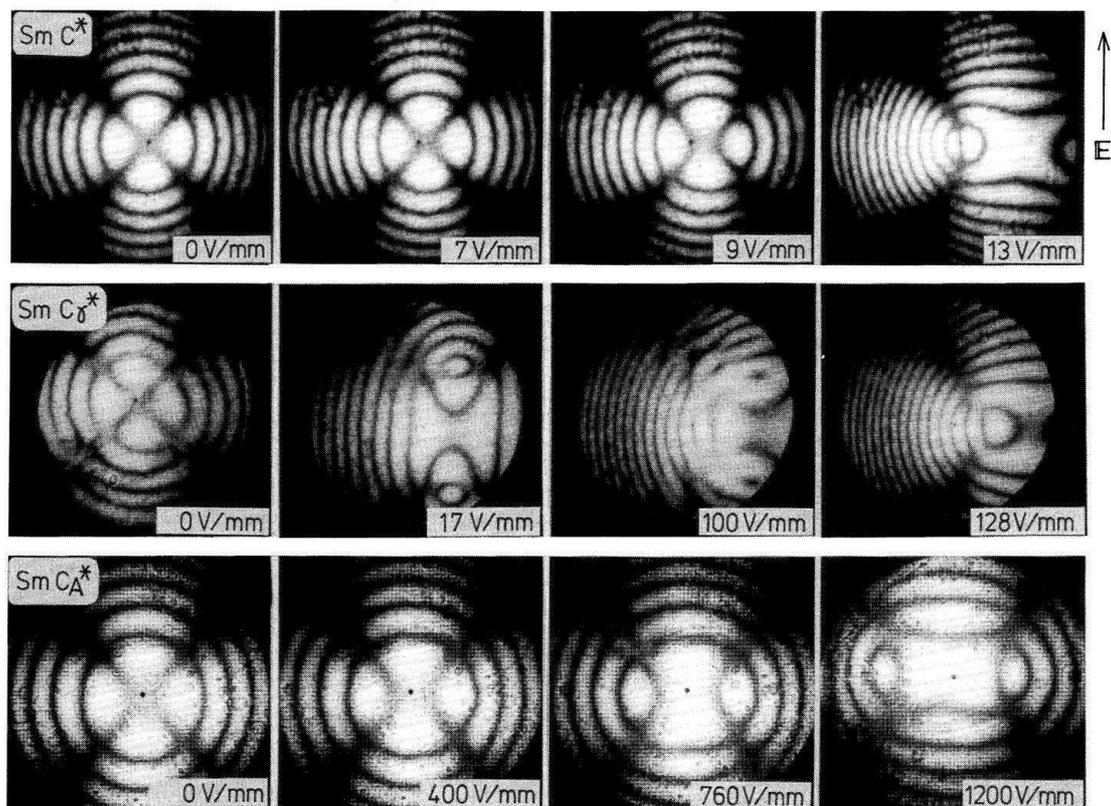


FIGURE 25 – Figures conoscopiques typiques des phases SmC_α^* , SmC^* , SmC_{FI}^* (représentée par la phase SmC_γ^*) et SmC_A^* suite à l'application d'un champ électrique dc [14].

à faire varier l'angle d'incidence θ_{ext} .

2.6 Technique de conoscopie à balayage

2.6.1 Mesures optiques sans champ électrique (conoscopie à balayage)

Dans les différents composés smectiques chiraux, la relation entre le champ électrique \vec{E} et le vecteur déplacement \vec{D} peut s'écrire localement :

$$D_i(\vec{r}) = \bar{\epsilon}\delta_{ik}E_k(\vec{r}) + \gamma_{ijk}\partial_j E_k(\vec{r}) + \sum_{m=-2,+2} e^m e^{imqz} T_{ik}^m E_k(\vec{r}) \quad (37)$$

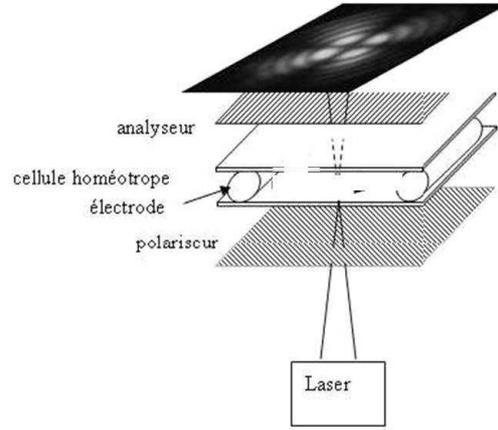


FIGURE 26 – Montage de conoscopie. La figure conoscopique est projetée sur une plaque de verre munie d'un papier calque

où la direction z est la normale aux couches, q est le vecteur d'onde de la torsion.

Les éléments T_{ik}^m des tenseurs de base T^m se transforment en $\exp^{-im\varphi} T_{ik}^m$ après une rotation d'angle φ autour de la normale aux couches ; ces tenseurs s'écrivent (à une constante multiplicative près) comme suit :

$$T^o = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad T^{\pm 1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \pm i \\ 1 & \pm i & 0 \end{pmatrix} \quad T^{\pm 2} = \begin{pmatrix} 1 & \pm i & 0 \\ \pm i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (38)$$

Le premier terme dans l'équation (2.25) donne la moyenne de l'indice de réfraction $n = \sqrt{\varepsilon}$. Le deuxième terme, appelé gyrotropie, décrit l'activité optique ordinaire que l'on trouve dans les liquides chiraux ou solides comme le quartz [17]. Le dernier terme, développé dans la base des tenseurs T^m , décrit la précession d'une structure locale qui est anisotrope dans le plan de la couche et effectue une rotation autour de la normale aux couches z avec un pas $p = 2\pi/q$.

Avec cette méthode de conoscopie à balayage, on cherche à mesurer expérimentalement quelques grandeurs physiques (indices de réfraction, gyrotropie et pouvoir rotatoire optique) dans un échantillon de cristal liquide smectique chiral et, par la suite, à obtenir des informations sur les paramètres structuraux.

2.6.2 Mesures des indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e)

Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire de la phase uniaxe moyenne due à l'hélice, sont $n_o(T) = \sqrt{\widetilde{\varepsilon}_\perp}$ et $n_e(T) = \sqrt{\widetilde{\varepsilon}_\parallel}$; avec $\widetilde{\varepsilon}_\parallel = \bar{\varepsilon} + 2\varepsilon^0$ et $\widetilde{\varepsilon}_\perp = \bar{\varepsilon} - \varepsilon^0$.

Dans la phase SmC^* , tiltée à un angle θ de la normale aux couches, l'enroulement en hélice donne :

$$\varepsilon^0 = \frac{\varepsilon_a}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (39)$$

avec $\varepsilon_a = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$, où ε_\parallel et ε_\perp sont les constantes diélectriques du tenseur local uniaxial avant la précession. Dans ce cas, la mesure des indices optiques donne une détermination de l'angle de tilt $\theta(T)$.

2.6.3 Mesure de la gyrotropie

Le terme γ_{ijk} de l'équation (2.25) décrit la gyrotropie c'est à dire une généralisation du pouvoir rotatoire optique des liquides chiraux ordinaires. Ce coefficient du terme gradient s'écrit habituellement à une longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi/k_0$:

$$k_0 \gamma_{ijk} = e_{ilk} g_{lj} \quad (40)$$

où g_{ij} est le tenseur gyrotropique à deux coefficients g_\parallel et g_\perp dans un système uniaxe, alors que e_{ilk} est le tenseur totalement antisymétrique de Levi-Civita. La détermination expérimentale de ces coefficients donne essentiellement des informations sur le pas de l'hélice dans les phases très torsadées, comme la phase SmC_α^* , où le pouvoir rotatoire optique n'est pas mesurable.

2.6.4 Mesure du pouvoir rotatoire optique (PRO)

Le développement en termes tensoriels T_{ik}^m décrit un autre phénomène dû à la rotation autour de l'axe z d'une unité élémentaire qui est anisotrope dans le plan xy. Dans la phase

SmC^* , modélisée comme une phase uniaxiale tiltée, les coefficients des développements T^m s'écrivent :

$$\varepsilon^0 = \frac{\varepsilon_a}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right); \varepsilon^{\pm 1} = \frac{\varepsilon_a}{2} \sin \theta \cos \theta; \varepsilon^{\pm 2} = \frac{\varepsilon_a}{4} \sin^2 \theta. \quad (41)$$

ε^0 , $\varepsilon^{\pm 1}$ et $\varepsilon^{\pm 2}$ sont les coefficients ε^m ($m = 0, 1, 2$) et θ est l'angle de tilt.

La théorie de ce pouvoir rotatoire optique (PRO) a été développée pour la première fois par De Vries [18]. L'équation d'onde, décrivant cette propagation et obtenue à partir des équations de Maxwell, est :

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}(z)) - \underline{\varepsilon}(z) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(z) = \vec{0} \quad (42)$$

où $\varepsilon(z)$ est le tenseur diélectrique du milieu et c est la célérité de la lumière dans le vide. La résolution de cette équation d'onde donne l'expression de ce pouvoir rotatoire optique appelé aussi formule de De Vries :

$$\rho = (\varepsilon^{\pm 2})^2 \frac{\pi p^3}{\pi^4 \lambda^2 \left(\frac{\lambda^2}{n^2} - p^2 \right)} \quad (43)$$

où n est l'indice moyen dans le plan des couches, λ/n est la longueur d'onde du laser dans l'échantillon, p est le pas de l'hélice et $\varepsilon^{\pm 2}$ est le coefficient de $T^{\pm 2}$ dans l'équation (2.25) montrant que le pouvoir rotatoire optique est lié à l'anisotropie locale. Cette formule est le résultat d'un calcul théorique exact qui ne dépend que des trois paramètres p , $\varepsilon^{\pm 2}$ et n .

Les phases à trois et à quatre couches du clock modèle original sont telles que $\varepsilon^{\pm 2} = \varepsilon^{\pm 1} = 0$ et ne donnerait pas lieu au PRO. Ceci a permis de démontrer la nécessité d'une évolution du modèle vers le clock modèle distordu où $\varepsilon^{\pm 2} \neq 0$.

Expérimentalement le pouvoir rotatoire optique est observé lorsqu'une onde lumineuse monochromatique incidente polarisée rectilignement se propage le long de l'axe hélicoïdal

d'une phase smectique chirale; à la sortie du cristal, la direction de la polarisation de l'onde tourne par rapport à celle d'entrée. Cet angle de rotation est de l'ordre de $100^\circ \text{ mm}^{-1}$ pour la phase SmC^* de pas $p = 1 \mu\text{m}$. Ce pouvoir rotatoire optique (PRO) résulte de l'arrangement hélicoïdal du cristal liquide.

2.6.5 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer ces mesures est représenté sur la figure 2.13. La cellule, présentant un alignement homéotrope et contenant un échantillon uniaxial d'épaisseur $100 \mu\text{m}$, est placée dans un four à triple paroi dont deux sont chauffantes. La température, maintenue au milliKelvin, est contrôlée par un ordinateur. Deux lasers He-Ne de longueurs d'onde $543,5$ et $632,8 \text{ nm}$ sont utilisés avec une très faible puissance (\sim quelques μW à l'intérieur de l'échantillon) afin d'éviter tout chauffage excessif. Le faisceau passe suivant une direction z (horizontale) à travers l'échantillon placé à l'intérieur du four. Le four est monté de telle sorte que l'échantillon puisse tourner autour de la direction verticale x avec un angle α entre l'axe optique et le faisceau du laser. La polarisation d'entrée est fixée par un polariseur qui peut tourner avec un angle θ_P sans perte de puissance alors que la polarisation à la sortie de l'échantillon est contrôlée par la rotation de l'analyseur et de la lame quart d'onde $\lambda/4$. L'intensité du faisceau laser est modulée par un atténuateur AT contrôlé par un ordinateur. L'analyseur A et la lame quart d'onde ($\lambda/4$) sont montés sur des rotateurs Micro-Contrôle interfacés à l'ordinateur. Le pas de rotation est de $0,0025^\circ$. Les moteurs sont mis en rotation suivant la direction où l'intensité diminue, permettant d'obtenir une position approximative du minimum de l'intensité de la lumière. Ensuite, une parabole est tracée en prenant cinq mesures ou plus de part et d'autre du minimum. La position angulaire θ_Q de la lame quart d'onde ($\lambda/4$) donne la direction de polarisation de l'onde à la sortie de l'échantillon, pendant que l'angle de rotation de l'analyseur A donne l'ellipticité ψ . Au cours d'une étude en fonction de la température, cette procédure expérimentale est automatiquement répétée à chaque température avec un pas fini de $0,01\text{-}0,5\text{K}$.

La fixation de la valeur de l'angle θ_P et la variation de l'angle α de la cellule de notre géométrie correspond à un déplacement le long d'un diamètre faisant un angle θ_P avec la

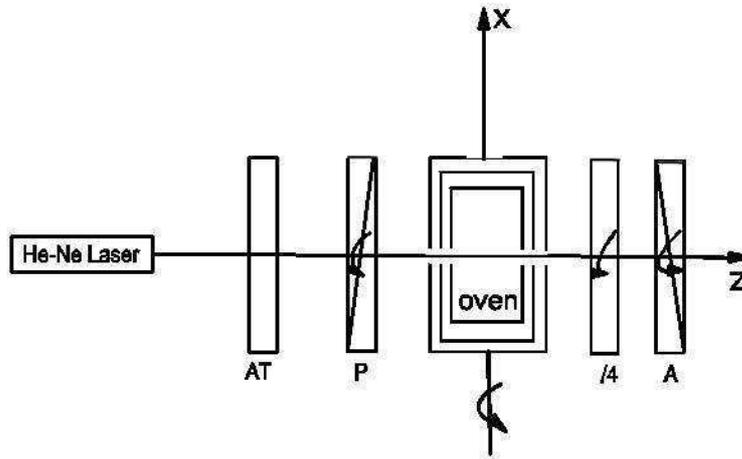


FIGURE 27 – *Dipositif expérimental pour les mesures du pouvoir rotatoire optique (PRO). He-Ne laser $\lambda=632,8$ ou $543,5$ nm; puissance 1 mW; AT : Atténuateur motorisé; P : Polariseur; $\frac{\lambda}{4}$: lame quart d'onde biréfringente motorisée; A : Analyseur motorisé; au centre : four motorisé dans lequel se trouve l'échantillon.*

branche ordinaire de la croix de la figure conoscopique d'un milieu uniaxial (Figure 2.14). On a augmenté la précision en mesurant l'angle α de la cellule à $\pm 1/100^\circ$ au lieu de $\sim 1^\circ$ sur le dispositif expérimental habituel de conoscopie.

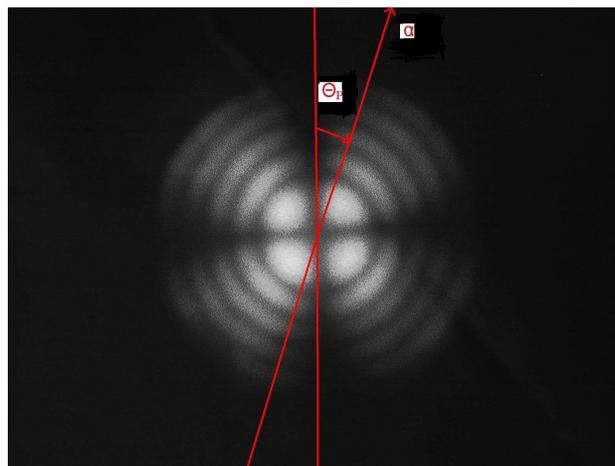


FIGURE 28 – *Figure conoscopique d'un cristal liquide smectique. α : angle de la cellule contenant l'échantillon, θ_P : angle de rotation du polariseur.*

Cette technique de conoscopie à balayage doit permettre de mesurer expérimentalement différentes grandeurs optiques (indices de réfraction, pouvoir rotatoire optique et gyrotropie) dans les cristaux liquides smectiques chiraux ; ce qui permet d'accéder aux paramètres de structure comme l'angle de tilt.

2.7 Préparation des échantillons en alignement homéotrope

La technique de caractérisation utilisée dans cette thèse (conoscopie à balayage) nécessite un soin particulier dans l'alignement homéotrope du cristal liquide.

2.7.1 Introduction

Le soin apporté dans la préparation des échantillons en alignement homéotrope conditionne directement la qualité des différents résultats optiques expérimentaux obtenus. Cette préparation dépendra de la qualité du nettoyage des lames de verre, du dépôt de la couche de silane sur ces lames de verre et enfin du remplissage et de l'assemblage de la cellule, ce qui permet la reproductibilité des mesures optiques.

2.7.2 Préparation de la cellule

On peut diviser la préparation des cellules en trois étapes : la préparation des lames de verre, le dépôt de la couche de silane (silanisation ou surfactage) et enfin le remplissage et l'assemblage de la cellule.

2.7.2.1 Préparation des lames de verre

La cellule est composée de deux lames de verre séparées par une cale de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (Figure 2.15). Ces deux lames sont intensivement nettoyées en six étapes successives pour assurer leur propreté extrême. On effectue deux types de nettoyage avant l'étape de silanisation : un nettoyage humide avec des produits chimiques organiques et aqueux, et un nettoyage à sec en combinant l'irradiation UV et l'oxydation chimique dans une atmosphère d'ozone.

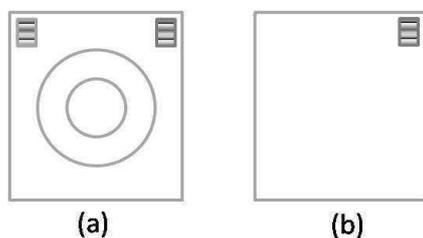


FIGURE 29 – Schéma des deux lames de verre (a) et (b).

Les six étapes de la procédure de nettoyage de ces deux lames de verre sont décrites suivant le protocole expérimental de la figure 2.16 :

(1) Dégraissage avec deux bains de sonication dans le chloroforme à dix minutes d'intervalle, pour enlever la contamination organique.

(2) Un nettoyage à sec par une photo-oxydation à l'ultraviolet dans une atmosphère oxygénée à la pression et à la température ambiante pendant 30 minutes. Cette technique d'oxydation chimique est très puissante ; elle transforme les composés organiques comme les hydrocarbures en gaz ou en des espèces solubles dans l'eau telles que les acides gras. Cette étape est refaite jusqu'à ce que la surface des lames devienne entièrement mouillable par l'eau. Cette condition est nécessaire pour faciliter la prochaine attaque acide en solution aqueuse.

(3) Une attaque chimique par voie humide pendant 15 minutes, consiste en l'immersion des deux lames de verre dans un mélange d'acide sulfochromique fraîchement préparé.

(4) Un rinçage complet des deux lames de verre avec l'eau du robinet et l'eau pure désionisée. Pendant cette étape, il est important de vérifier que le mouillage total par l'eau est réalisé sur chaque lame de verre et qu'il ne reste aucune partie hydrophobe qui pourrait plus tard étendre les contaminants sur la surface de l'eau. Si ce n'est pas mouillable, il faut tout refaire à partir de la deuxième étape.

(5) Bien sécher les deux lames après rinçage sous flux d'argon dépoussiéré. Ensuite les sécher dans un four à une température de 150°C à la pression atmosphérique pendant une heure. On peut noter que ce chauffage modéré préserve la couche d'eau naturellement adsorbée.

(6) La dernière étape est de nouveau une oxydation photochimique à l'ultraviolet, suivi d'un séchage pendant une heure pour éliminer les dernières traces de contaminants. Il est toujours

préférable de finir le processus de nettoyage de cette manière quelque soit le solvant, même dans sa catégorie la plus pure, car il est toujours susceptible d'être le siège de contaminants tensio-actifs.

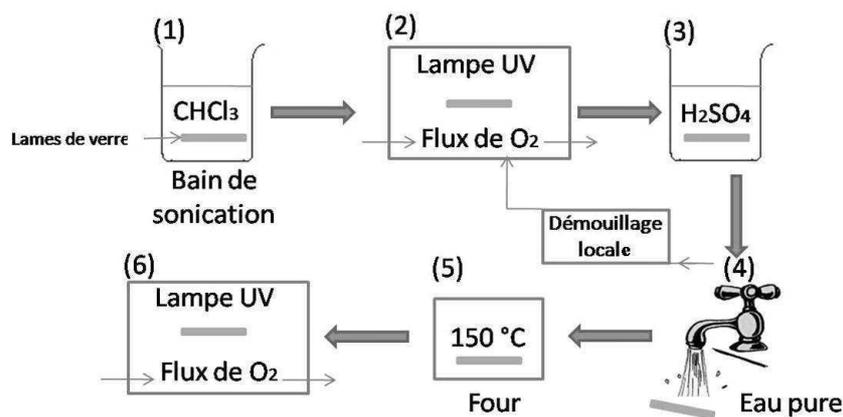


FIGURE 30 – Les six étapes de la procédure de nettoyage des deux lames de verre.

Il est préférable, immédiatement après le nettoyage final des deux lames, de ne pas les laisser exposées longtemps dans l'air et d'y déposer une couche de silane pour favoriser un bon alignement homéotrope.

2.7.2.2 Dépôt d'une couche de silane (silanisation et surfactage)

Le solvant utilisé pour la préparation de la solution surfactante (réaction de silanisation) est l'hexadécane $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, car sa longueur de chaîne est ajustée à celle du surfactant octadécyltrichlorosilane (constitué d'une longue chaîne alkyl ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}-$) et d'une tête polaire (SiCl_3-)).

La solution surfactante ou de silanisation est composée de $\sim 70\%$ d'hexadécane, $\sim 30\%$ de tétrachlorure de carbone (CCl_4) et de quelques μL d'octadécyltrichlorosilane. Le silane est en général ajouté au dernier moment (~ 1 min avant de tremper les deux lames de verre dans cette solution) pour éviter le contact prolongé avec l'humidité atmosphérique, susceptible d'induire une polymérisation volumique et surfacique du réactif.

Le bécher contenant les deux lames de verre trempées dans la solution de silanisation est immergé dans un autre bécher contenant de l'heptane pour que la température de la solution de

silanization soit constante et maintenue à 16°C par un bain thermostaté. Tout cela pour éviter la formation des gouttes d'eau sur les parois du bécher contenant la solution de silanisation, car ceci empêche le silane de se déposer sur les lames. La réaction de silanisation a lieu pendant 10 à 15 minutes. Le protocole expérimental est sur la Figure 2.17. En retirant les lames de la solution de silanisation, on doit observer un démouillage spontané sur la surface. Ceci montre que les lames ont été recouvertes d'une monocouche dense de longue chaîne alkyl. Cette couche agit en tant que couverture de protection et rend les lames imperméables à la contamination ; ainsi elles peuvent être stockées dans l'air sans être endommagées. Par la suite on effectue deux bains successifs de sonication dans le chloroforme pour enlever les composés qui n'ont pas réagi. Enfin on les stocke dans des boîtes.

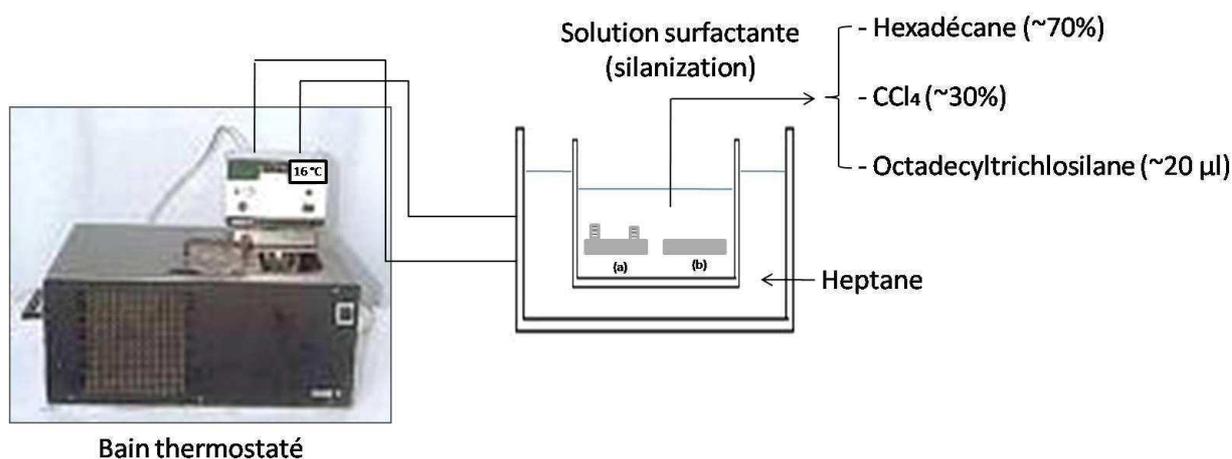


FIGURE 31 – *Protocole expérimental du surfactage ((a) et (b) sont des lames).*

2.7.2.3 Remplissage et assemblage de la cellule

Après avoir obtenu deux lames de verre silanées, on effectue un remplissage de la cellule avec le composé à cristal liquide. Cette opération se fait à une température supérieure à la température ($T_{\text{transition-isotrope}}$) sur une plaque chauffante (Figure 2.18). Tout d'abord on met le produit au centre du cercle de la première lame, ensuite on assemble tout doucement les deux lames de verre recouvertes de surfactant. Les lames de verre recouvertes de silane et présentant une « anti-affinité » avec le cristal liquide, permettent à chaque molécule de minimiser sa

surface de contact avec le silane en se plaçant perpendiculairement à cette surface. Ainsi on a réalisé une cellule permettant un bon ancrage homéotrope.

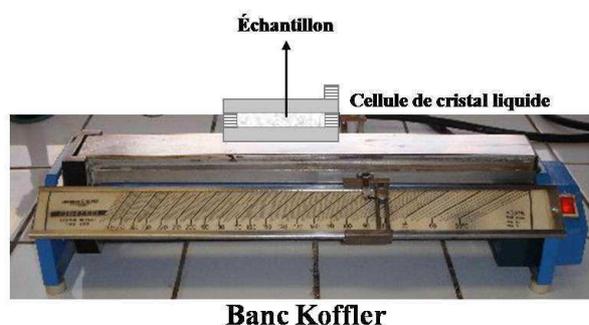


FIGURE 32 – Schéma de la cellule utilisée pour des expériences de conoscopie à balayage sur des échantillons alignés homéotropes.

2.7.3 Alignement homéotrope de l'échantillon

Une vérification optique de l'alignement est systématiquement réalisée à l'aide d'un microscope polarisant (Olympus). La cellule est placée sur une plaque chauffante (Figure 2.18) où un traitement thermique permettra de parfaire l'alignement ; suite à ce traitement l'alignement est jugé convenable et l'échantillon peut être utilisé dans les dispositifs expérimentaux des méthodes de conoscopie à balayage.

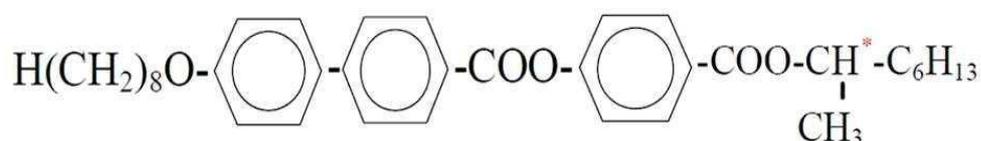
2.8 Composés chimiques utilisés

Dans cette partie on procédera à la présentation des principaux composés chimiques utilisés, en indiquant leur nom abrégé et en donnant leur structure moléculaire ainsi que leur séquence de phases déterminée par la méthode de AED et réalisée dans notre laboratoire en descente de température à partir de la phase isotrope avec une faible vitesse ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$). Pour quelques-uns de ces différents composés, il s'agit d'établir le diagramme de phase final Champ électrique-Température (E,T) en combinant tous les résultats obtenus suite à des études avec et sans champ électrique (optique, diélectrique, par la méthode à courant constant et électro-optique).

2.8.1 Composés chimiques présentant la phase polaire SmC^* à champ nul

2.8.1.1 MHPOBC

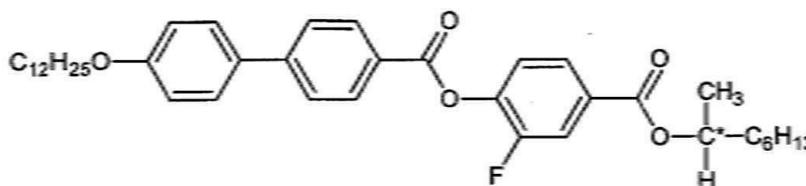
Le MHPOBC [4-1(-methylheptyloxy-carbonyl)phenyl 4' octyloxy- biphenyl-4-carboxylate] fut synthétisé en 1987. Ce cristal liquide, largement utilisé par la communauté scientifique s'intéressant aux cristaux liquides, a été un élément de base dans les activités expérimentales élaborées dans le cadre de cette thèse.



Iso \rightarrow (148°C) SmA \rightarrow (124.2°C) SmC^*_α \rightarrow (123°C) SmC^* \rightarrow (121.6°C) SmC^*_{FI1} \rightarrow (121.2°C) SmC^*_A .

2.8.1.2 12OF1M7

Les deux énantiomères (R) et (S) du composé 12OF1M7 [4-1(-methylheptyloxy-carbonyl)3fluorophenyl-dodecyloxy-biphenyl-4-carboxylate], synthétisés par S. GINESTE dans un de nos laboratoires (CRPP), sont aussi utilisés.



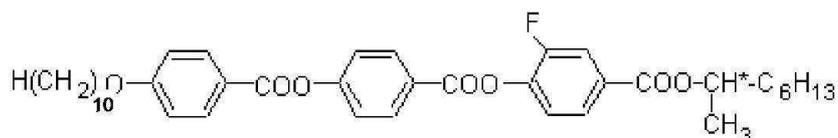
* (R)12OF1M7 : SmA \rightarrow (93.47°C) SmC^* \rightarrow (84.88°C) SmC^*_{FI2} \rightarrow (81.85°C) SmC^*_{FI1} \rightarrow (80.41°C) SmC^*_A ; il s'est prêté à de nombreuses publications donnant lieu à chaque fois à une séquence différente.

* (S)12OF1M7 : SmA \rightarrow (93.32°C) SmC^* \rightarrow (84.68°C) SmC^*_{FI2} \rightarrow (81.59°C) SmC^*_{FI1} \rightarrow (80.33°C) SmC^*_A .

2.8.2 Composés chimiques ne présentant pas la phase SmC^* à champ nul

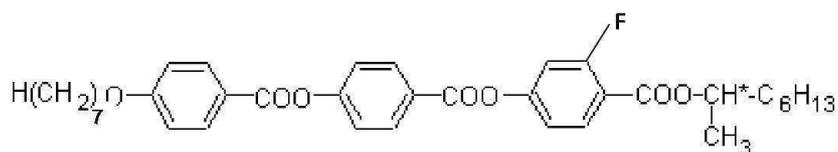
Il s'agit de deux composés ferroélectriques fluorés, synthétisés par H. T. Nguyen dans un de nos laboratoires (CRPP). L'introduction du fluor vise à augmenter la valeur du moment dipolaire de la molécule et par conséquent à améliorer ses propriétés. On utilisera les deux composés suivants, le C_7F_2 de la série (C_nF_2) avec un fluor à la position méta et le $C_{10}F_3$ de la série (C_nF_3) à la position para du premier noyau benzénique par rapport à l'atome de carbone chiral.

2.8.2.1 C10F3



Iso \rightarrow (108°C) SmA \rightarrow (73.6°C) SmC^*_α \rightarrow (64°C) SmC^*_{FI2} .

2.8.2.2 C7F2



Iso \rightarrow (144.5°C) SmA \rightarrow (107.3°C) SmC^*_α \rightarrow (103.5°C) SmC^*_A .

Bibliographie

- [1] V. P. Panov, J. K. Vij, Y. P. Panarin, C. Blanc, V. Lorman, and J. W. Goodby. *Phys. Rev. E*, 75 :042701, 2007.
- [2] V. Manjuladevi and J. K. Vij. *liq. Cryst.*, 34 :8, 2007.
- [3] B. K. McCoy, Z. K. Liu, S. T. Wang, V. P. Panov, J. K. Vij, J. W. Goodby, and C. C. Huang. *Phys. Rev. E*, 73 :041704, 2006.
- [4] N. Clark and S. T. Lagerwall. *Ferroelectrics*, 59 :25, 1984.
- [5] P. Martinot-Lagarde. *J. Phys. Lett.*, 36 :17, 1977.
- [6] K. Skarp, I. Dahl, S. T. Lagerwall, and R. Stebler. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 114 :283, 1984.
- [7] R. B. Meyer S. Garoff. *Phys. Rev. A*, 18 :2739, 1978.
- [8] J. Hemine, C. Legrand, A. Daoudi, N. Isaert, A. El Kaaouachi, and H. T. Nguyen. *J. Phys : Condens. Matter A*, 19 :29603, 2007.
- [9] J. Hemine, A. Daoudi, C. Legrand, N. Isaert, A. El Kaaouachi, and H. T. Nguyen. *Physica B*, 399 :60, 2007.
- [10] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*, 1980.
- [11] M. Warengem and C. P. Grover. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 159 :15, 1988.
- [12] Y. Galerne. *J. Phys.*, 39 :1311, 1978.
- [13] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 :L1265, 1989.
- [14] E. Gorecka, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys*, 29 :131, 1990.
- [15] H. Takezoe, J. Lee, A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, and A. Fukuda. *Ferroelectrics*, 114 :187, 1991.
- [16] M. Manai. *Thèse à l'Université de Tunis*, 2006.
- [17] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals* ,Oxford, 1985.
- [18] ActaCrystallogr H. DeVries. *Ferroelectrics*, 4 :219, 1951.

Chapitre 3

Diagrammes de phase Champ électrique - Température de cristaux liquides

La découverte des cristaux liquides smectiques chiraux ferroélectriques ou antiferroélectriques est d'un grand apport :

- du point de vue application dans le domaine de la technologie des afficheurs [1, 2], à savoir une réponse électro-optique induite par un couplage linéaire entre la polarisation et le champ électrique appliqué, et une commutation rapide
- du point de vue fondamental.

Ce sujet a connu un grand développement grâce à la synthèse de nouvelles structures moléculaires et de composés présentant ces phases smectiques et par la suite à leur analyse. Ces composés sont dotés d'un moment dipolaire permanent et peuvent présenter des propriétés électriques intéressantes. Dans les smectiques chiraux plusieurs phases sont rencontrées avec le même angle de tilt θ à l'intérieur des couches mais avec une distribution périodique de l'angle azimuthal ϕ , de période qui varie de une à plusieurs couches (SmC^* , SmC_A^* , SmC_{FI1}^* , SmC_{FI2}^* et SmC_α^*) conformément à ce qui a été vu au premier chapitre avec le clock modèle distordu. Dans la majorité de ces phases, la normale aux couches est un axe de symétrie

d'où l'absence de polarisation macroscopique ($P_s = 0$) à l'exception des phases SmC_{FI1}^* et SmC^* dans lesquelles la direction moyenne du grand axe est inclinée. Leur comportement sous champ électrique conduit au tracé du diagramme de phases (E-T) comme dans les deux exemples suivants :

- La transition de phase de premier ordre SmA- SmC^* : elle peut être tracée dans le plan (E-T) comme une ligne de premier ordre qui se termine par un point critique et se prolonge par une ligne de pseudo-transition qui sépare la vraie phase SmC^* , qui possède un angle de tilt (θ) et une polarisation spontanée (P_s), de la phase SmC_{el}^* . En fait, la phase SmA sous champ est un SmC avec un petit angle d'inclinaison proportionnel au champ appliqué suivant le plan des couches smectiques ; il s'agit donc de cette phase SmC_{el}^* (électroclinique).
- Le cas des composés bananes dans lesquels il a été montré que la séquence de phases à champ nul est différente de l'ensemble des phases ferroélectriques sous champ ; il est donc nécessaire d'établir un diagramme de phase à deux dimensions dans le plan des deux variables thermodynamiques indépendantes intensives T (Température) et E (Champ électrique).

Dans le cadre de cette thèse la question de l'effet du champ électrique sur la séquence de phases d'un composé smectique chiral a conduit à développer une étude sous champ électrique et à température variable. L'étude de certains de ces composés chiraux avec leur différentes phases stables (qui peuvent être paraélectrique, ferriélectrique ou ferroélectrique) a permis de montrer que, suite à l'application d'un champ électrique, toutes les phases de base de ces composés transitent vers l'état déroulé de la phase SmC^* avec, pour certaines, le passage par un état intermédiaire qui est une phase ferriélectrique. Nous avons procédé à la combinaison de tous les résultats obtenus par les différentes méthodes décrites dans le deuxième chapitre de cette thèse (méthode à courant constant, diélectrique, électro-optique et observation microscopique des changements de textures suite à l'application d'un champ électrique) en appliquant un champ électrique dans le plan des couches smectiques d'un échantillon en alignement planaire et par la suite en mesurant une certaine grandeur qui peut être électrique (polarisation, courant de basculement, tension) ou optique (biréfringence, intensité de lumière) afin d'établir

les diagrammes de phase Champ électrique-Température (E-T) sur différents composés smectiques chiraux. La caractérisation de ces composés chiraux dans le plan (E-T) nous permet de localiser les différents domaines de phases et les lignes de transition qui les séparent. Les deux premières parties de ce chapitre sont consacrées à établir expérimentalement les diagrammes (E-T) de deux composés particuliers (C10F3 et C7F2) qui présentent une séquence de phase à champ nul sans la phase polaire SmC^* ; par la suite on les comparera avec les diagrammes numériques obtenus par le modèle phénoménologique présenté récemment par Hamaneh-Taylor sur la base du clock modèle distortu [3]. Dans une dernière partie, on s'intéressera à l'étude d'un autre type de composés (MHPOBC et 12OF1M7) qui présentent une séquence de phase avec la phase ferroélectrique polaire SmC^* afin d'essayer d'établir leurs diagrammes de phase (E-T). Deux comportements inattendus ont été observés pour ce type d'échantillon avec un alignement planaire :

- Le premier est une coexistence de la phase SmC^* avec une autre phase dans un domaine de température où il devrait y avoir une phase ferriélectrique ou anticlinique (SmC_A^*) à l'état pur. Ce phénomène de démixtion n'est pas dû à l'épaisseur mais il est probablement induit par un effet de champ.
- Le second correspond au déroulement en deux étapes de la phase SmC^* ferroélectrique en passant par une phase intermédiaire ferriélectrique.

Pour éviter tout risque de fausse interprétation de ces diagrammes, deux conditions doivent être vérifiées :

- La séquence et les températures de transition de phase à champ nul doivent être identiques à celles déterminées en volume, par exemple, par microscope optique polarisant (MOP) et par analyse enthalpique différentielle (AED). L'inverse a été rencontré dans le composé MHPOBC [4] où il a été montré que dans un échantillon en alignement planaire et à faible épaisseur, le domaine de la phase SmC_{FI}^* est remplacé par un mélange des phases SmC^* et SmC_A^* .
- Les lignes tracées dans le diagramme doivent correspondre à des lignes de transition de phase et non pas à des réorientations ou des réarrangements du directeur dans une même phase. Quelques exemples d'un tel comportement seraient les transitions de Fredericks

[5] ou l'ancrage bistable dans les composés nématiques [6, 7].

3.1 Diagramme de phase Champ électrique - Température du composé C10F3

Nous avons choisi ce composé de référence C10F3, car il présente uniquement deux phases inclinées mais pas la phase polaire SmC^* qui n'apparaît que sous champ électrique. Afin de détecter les transitions de phase avec et sans champ électrique en fonction de la température, nous avons utilisé des techniques complémentaires telles que le microscope optique polarisant, l'analyse enthalpique différentielle, la méthode à courant constant et la spectroscopie diélectrique sous champ continu (d.c.) sur le même échantillon en alignement planaire avec une cellule d'épaisseur $5,5 \mu\text{m}$.

3.1.1 Détermination des transitions de phase avec et sans champ électrique

3.1.1.1 Analyse enthalpique différentielle (AED) et microscope optique polarisant (MOP)

Les premières identifications de ce composé (C10F3) à l'aide du microscope optique polarisant et par analyse enthalpique différentielle après la synthèse, ont conduit à l'existence probable de trois mésophases (SmA , SmC_α^* et SmC_{FI2}^*) dans sa séquence de phases à champ nul; la phase SmC_α^* n'a pas été clairement identifiée pour deux raisons : sa faible enthalpie de transition et sa texture identique à celle des deux phases SmA et SmC_{FI2}^* en alignement planaire. Les résultats obtenus par ces deux techniques nous ont fourni les premières informations nécessaires mais pas suffisantes pour identifier la séquence des phases de base présentes dans ce produit.

Les difficultés rencontrées lors de l'utilisation de ces deux méthodes préliminaires, pour distinguer certaines transitions de phase, rendaient nécessaire l'utilisation d'autres techniques de caractérisation sous champ électrique, sur le même échantillon planaire de $5,5 \mu\text{m}$, afin d'en tirer un diagramme de phase (E-T) complet. Nous allons développer et présenter les différents résultats obtenus par ces techniques complémentaires sous champ électrique tout au long de

cette partie.

3.1.1.2 Détermination des transitions de phase sous champ électrique

Selon les méthodes précédentes d'identification de mésophases, le composé (C10F3) présente deux transitions de phase ($SmA-SmC_{\alpha}^*$ et $SmC_{\alpha}^*-SmC_{FI2}^*$). La première transition de phase ($SmA-SmC_{\alpha}^*$) a été mise en évidence seulement par les courbes d'analyse enthalpique différentielle alors que la seconde ($SmC_{\alpha}^*-SmC_{FI2}^*$) a été confirmée par les observations optiques.

La cellule contenant le composé (C10F3) (fabriquée par la société japonaise EHC) est d'épaisseur $5,5 \mu m$ avec un alignement planaire. Cette cellule joue le rôle d'un condensateur de quelques nF en série avec une résistance de $1 k\Omega$ ce qui donne une fréquence de coupure de l'ordre de 100 kHz pour les mesures diélectriques.

Résultats expérimentaux

Méthode à courant constant Nous avons enregistré la tension aux bornes de la cellule à courant constant de 5 nA et à des températures régulièrement espacées de la phase smectique A vers la phase SmC_{FI2}^* (Figures 3.1.a, b et c.). Ces figures montrent, qu'à partir de zéro se dessine une pente linéaire en fonction du temps pour toutes les phases de base (à champ nul); ceci reflète la charge du condensateur avec une pente inversement proportionnelle à la constante diélectrique ϵ_{\perp} de la phase initiale (e : épaisseur, S : surface, i : courant, t : temps et Q : charge à un instant t) :

$$E = \frac{V}{e} = \frac{Q}{Ce} = \frac{it}{\epsilon_{\perp}S} \quad (44)$$

* Pour la phase SmA (Figure 3.1.a) : le champ continue à augmenter jusqu'à atteindre la valeur du champ de saturation fixée par le générateur à courant constant; ceci se traduit par un plateau qui ne correspond pas à une transition de phase.

* Pour la phase SmC_{α}^* (Figure 3.1.b) : en plus de la pente linéaire, à partir d'une certaine valeur $E = E_s$ (E_s correspondant au champ seuil de transition de phase) le champ se stabilise jusqu'à la disparition complète de la phase initiale et obtention de la deuxième ; ceci se traduit par un plateau pendant une durée Δt qui correspond au temps de coexistence des deux phases. Cette transition de phase $SmC_{\alpha}^*-SmC^*$ est de premier ordre. Par la suite, le champ continue à augmenter avec une pente liée à la nouvelle constante diélectrique. Le dernier plateau ne correspond pas à une transition de phase.

* Pour la phase SmC_{FI2}^* (Figure 3.1.c) : le premier plateau traduit la transition de phase de premier ordre paraélectrique (SmC_{FI2}^*)-ferriélectrique (Ferri) ; lorsque la phase initiale a totalement disparu le champ électrique se met de nouveau à augmenter avec une pente inversement proportionnelle à la nouvelle constante diélectrique. Un second plateau se dessine alors, correspondant à la transition de phase de premier ordre ferriélectrique (Ferri)-ferroélectrique (SmC^*) ; là encore lorsque la phase Ferri a totalement disparu, le champ électrique évolue selon le même scénario que précédemment. Enfin on aboutit à un dernier plateau qui ne correspond à aucune transition de phase.

Deux informations peuvent être extraites de ces plateaux : en premier lieu les valeurs du champ seuil (E_s) et la température (T) au début de chaque plateau donnent lieu à un point de transition dans le diagramme de phase (E-T) ; la deuxième correspond à la détermination de la valeur de la différence de polarisation ($\Delta P = P_2 - P_1$) entre les deux phases à partir de la durée Δt du plateau :

$$\Delta P = \frac{i\Delta t}{S} \quad (45)$$

La figure 3.2 présente les estimations de la polarisation de la phase ferriélectrique et celle de la phase ferroélectrique SmC^* calculées à partir de la durée Δt de chacun des deux plateaux. Ces valeurs de polarisations sont compatibles avec celles obtenues par les méthodes classiques les plus précises comme les mesures électro-optiques qui montrent que dans ce type de produit la valeur de la polarisation à la saturation est de 60 nC/cm².

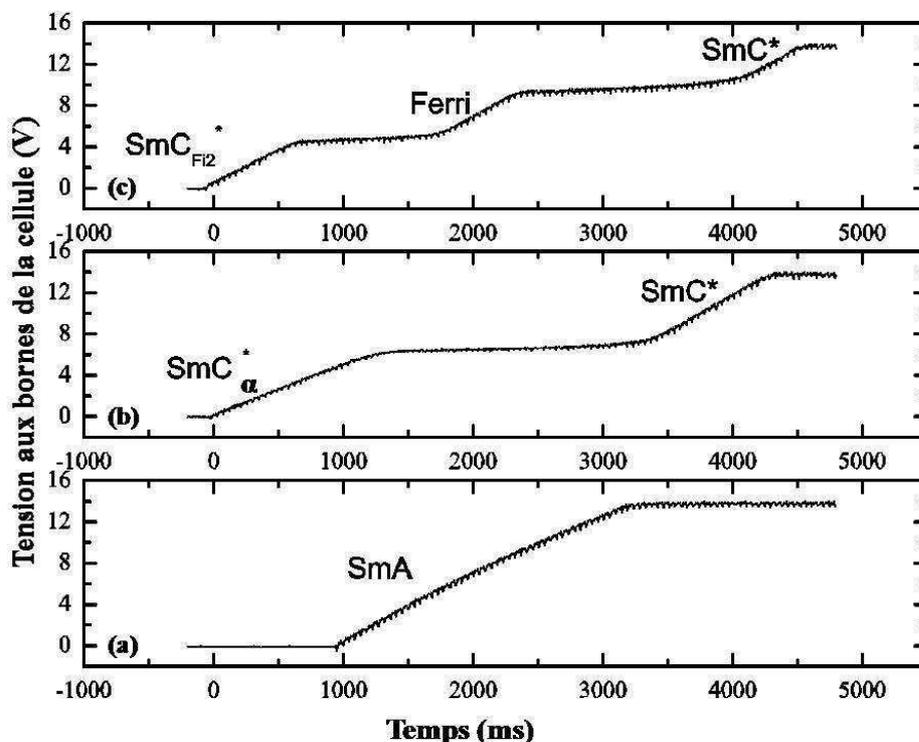


FIGURE 33 – Figures typiques du composé smectique chiral C10F3 montrant l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps dans les différentes mésophases stables (SmA , SmC^*_α et SmC^*_{F12}) suite à l'application d'un courant constant de 5 nA.

Les valeurs du champ seuil E_s déterminées à partir des débuts de plateaux des courbes à courant constant sont tracées en fonction de la température dans la figure 3.3; ceci nous donne un premier squelette du diagramme de phase (E-T) du composé de référence C10F3. Sur cette figure, tracée à l'aide de l'unique valeur de voltage déterminée à partir du plateau, on observe seulement une transition de phase directe de la phase de base SmC^*_α vers la phase ferroélectrique SmC^* déroulée. Cette ligne de transition de phase est une fonction monotone décroissante qui finit en un point "A" à environ ($73,6^\circ C$, $0,58V/\mu m$); à partir de ce point le plateau devient difficilement reconnaissable. À plus basses températures la ligne de transition se dédouble à partir d'un point "B" et une nouvelle phase apparaît, que nous

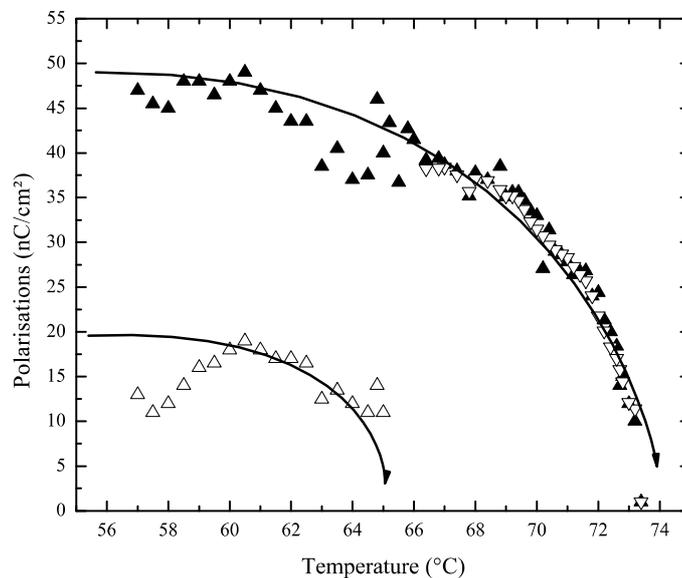


FIGURE 34 – *Polarisations des phases ferriélectrique (courbe du bas) et ferroélectrique SmC^* (courbe du haut) à partir de la durée Δt des plateaux.*

appelons phase ferriélectrique (Ferri) avec une polarisation statique plus faible que celle de la phase ferroélectrique SmC^* (Figure 3.2). Ceci a été observé dans le cas des deux plateaux de la figure 3.1.c ; le deuxième plateau correspond à la transition de phase vers le ferroélectrique SmC^* déroulé. Une observation microscopique simultanée de l'échantillon planaire C10F3 dans le cadre de la méthode actuelle à courant constant nous permet de suivre les transitions de phase "in situ". La phase SmC^* apparaît toujours au niveau du plateau avec un domaine de coexistence avec la phase qui précède et l'apparition de bandes au niveau de la texture. En effet, il y a des bandes jaunes qui gagnent sur une texture verte au niveau du plateau par contre la transition de phase SmC^*_{FI2} -Ferri est moins visible car elle n'implique que des changements subtils dans la texture verte de la phase SmC^*_{FI2} (Figure 3.4).

Le diagramme de phase (E-T) (Figure 3.3) provisoire tracé par la méthode à courant constant semble incomplet et certaines transitions de phase sont manquantes. Il est évident qu'il faut chercher à tracer en fonction du champ les lignes de transition entre les phases à champ nul qui existent ainsi que la ligne de pseudo-transition entre les phases SmC^* et

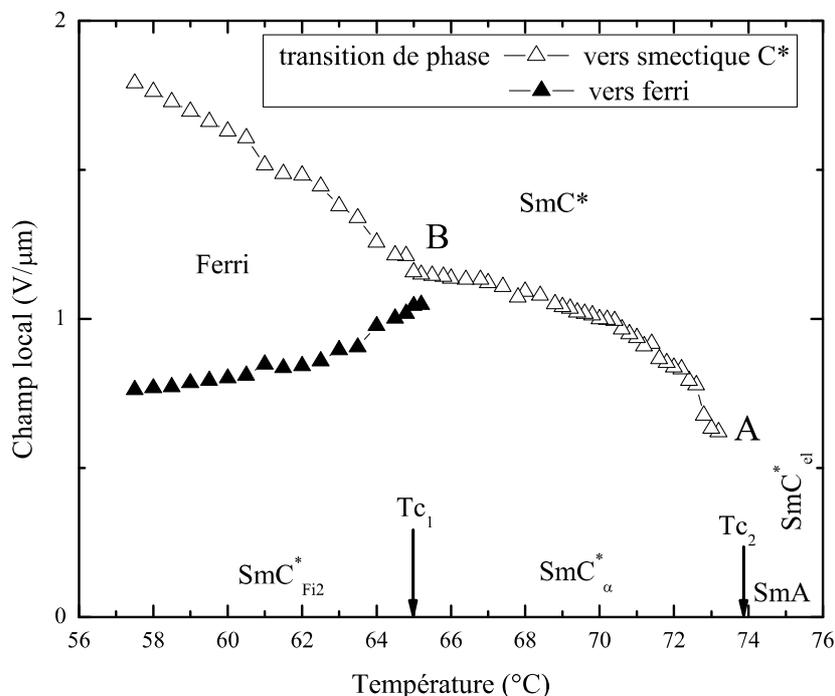


FIGURE 35 – Premier squelette du diagramme de phases du composé C10F3 obtenu à partir de la position des tensions au début des plateaux des courbes à courant constant en fonction de la température.

SmC_{el}^* à haute température. La manière la plus appropriée pour compléter ce diagramme de phase (E-T) dans les régions où la discontinuité de la polarisation n'est pas assez élevée, est d'effectuer des mesures de spectroscopie diélectrique.

Mesures diélectriques du mode mou Nous avons utilisé cette technique de spectroscopie diélectrique, pour mesurer la contribution du mode mou de la constante diélectrique ϵ_{\perp} . L'idée a été d'effectuer un balayage de cette constante diélectrique en fonction des deux variables thermodynamiques tels que la température (T) et le champ électrique (E). A chaque point du diagramme de phase (E-T) du composé C10F3 on applique un signal sinusoïdal d'amplitude égale à 150 mV (rms) avec un balayage de fréquence de 200 Hz à 200 kHz. Le courant

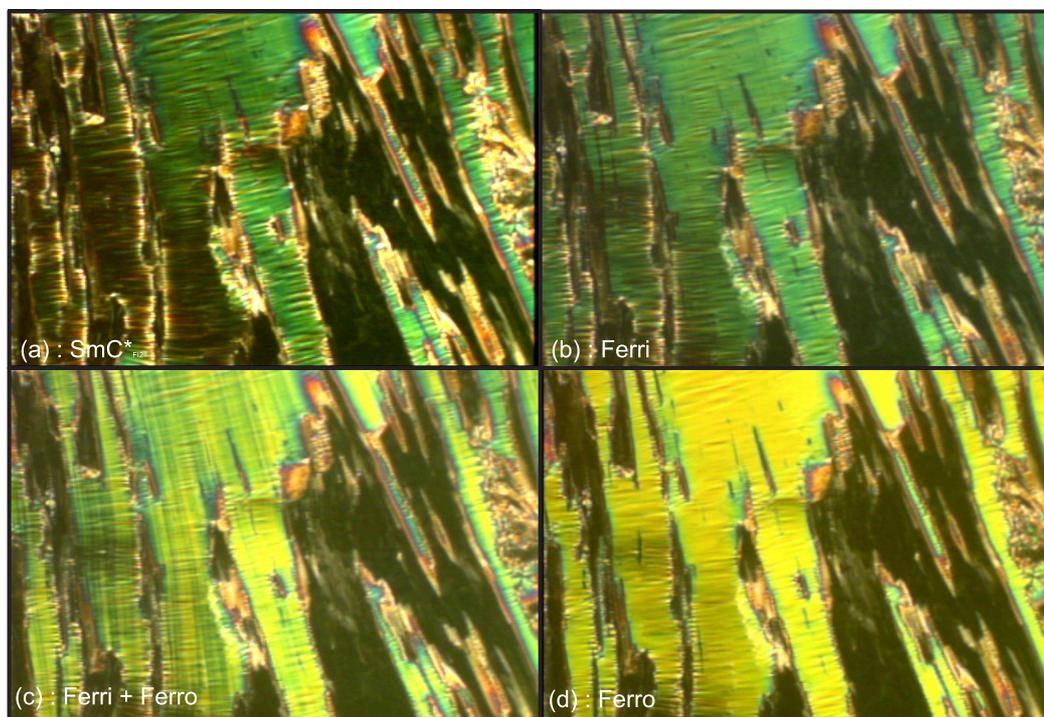


FIGURE 36 – *Evolution de la texture du composé C10F3 en alignement planaire avec le champ à 60°C. (a) phase SmC_{FI2}^* , (b) phase Ferri avec P_S , (c) coexistence des phases Ferri et Ferro avec l'apparition de bandes jaunes dans la texture et (d) phase Ferro.*

complexe $I_{a.c}^* = I_{re} + i I_{im}$ qui circule dans la cellule a été mesuré par un détecteur synchrone décrit au chapitre II. I_{re} et I_{im} sont liés respectivement aux constantes diélectriques, réelle (ϵ_{re}) et imaginaire (ϵ_{im}). Au voisinage de T_{AC} , on récupère une relaxation de Debye : la figure 3.5 montre l'existence d'une relaxation à environ 10 kHz correspondant au mode mou à basse fréquence. On analyse ces courbes dans le but d'obtenir l'amplitude A_0 du mode mou ainsi que sa fréquence de relaxation f_c . Ensuite, nous pouvons effectuer les tracés de l'amplitude A_0 (Figure 3.6.a) et de la fréquence f_c (Figure 3.6.b) en fonction du champ E à une température fixe, ou bien ce même tracé portera sur la valeur de ϵ_{im} à une fréquence inférieure à la fréquence de relaxation f_c en fonction de T à une valeur de E fixe (Figure 3.7). Sous l'effet d'un champ électrique continu (d.c.), il y a une transition entre la phase initiale (à champ nul) et la phase induite ferroélectrique ayant une polarisation spontanée. Autour de la transition, la constante diélectrique (donc la susceptibilité) dépend fortement de la température et du

champ; elle présente un maximum à la transition ce qui constitue une bonne méthode pour compléter le diagramme de phase Champ-Température (E,T) pour le composé étudié.

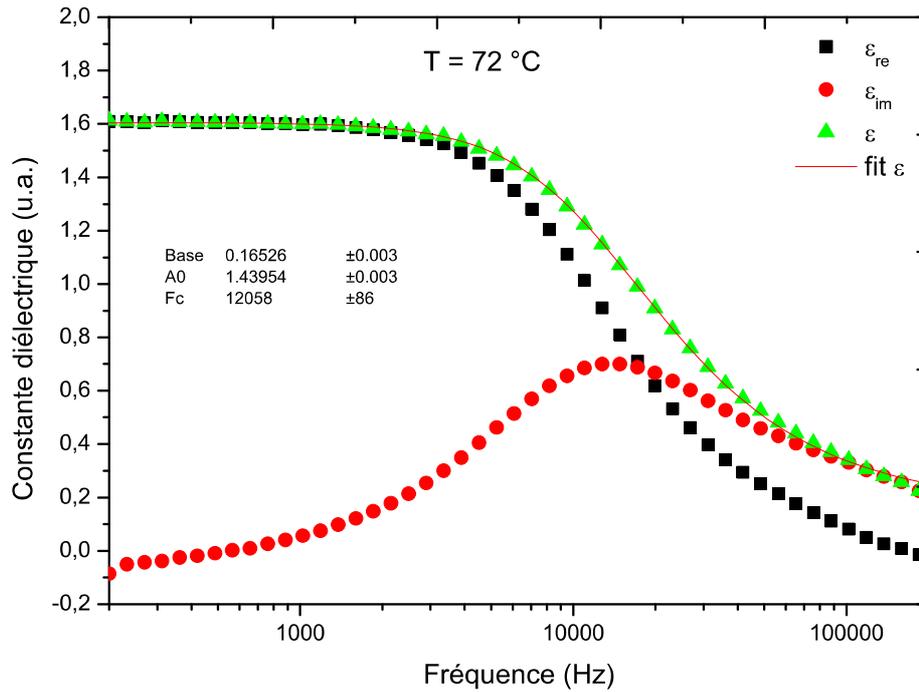


FIGURE 37 – Variation à champ nul, avec la fréquence, de la partie réelle ε_{re} , de la partie imaginaire ε_{im} et du module ε de la constante diélectrique.

Selon les deux premières méthodes de caractérisation à champ nul, il n'y a que deux transitions de phase. Tout d'abord, la transition de phase $SmC_{FI2}^* - SmC_{\alpha}^*$ mise en évidence par AED et par l'observation optique ensuite la transition de phase $SmC_{\alpha}^* - SmA$ identifiée par les courbes d'AED. Pour mieux les localiser, nous avons effectué un balayage de la constante diélectrique ε_{im} dans un échantillon planaire en fonction de la température à champ nul (Vd.c. = 0); le signal sinusoïdal appliqué est caractérisé par une fréquence $f = 4$ kHz et une amplitude Va.c. = 0,5 V pic à pic (Figure 3.8). En diminuant la température à partir de la phase SmA, on observe une divergence centrée à une température T_{c2} (égale à environ à $74^{\circ}C$), puis une brusque diminution à une température T_{c1} (égale à environ à $65^{\circ}C$) confirmant

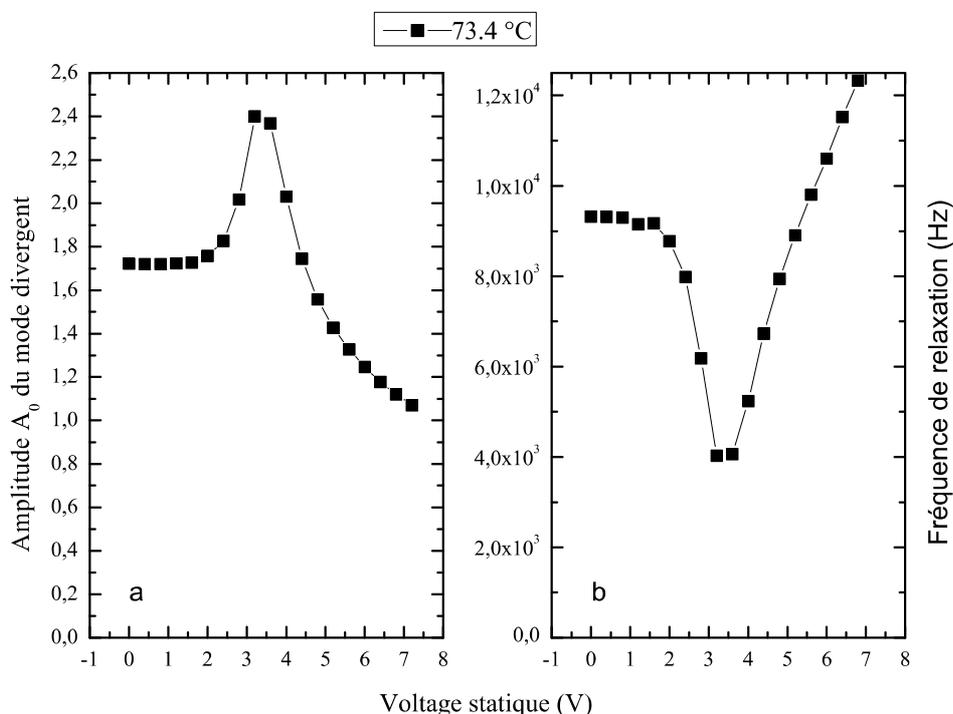


FIGURE 38 – Variations de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mode diélectrique en fonction du champ à une température égale à 73.4°C .

la localisation des transitions de phase. La première divergence est une façon plus évidente de déterminer la température T_{c2} de transition de phase $\text{SmA}-\text{SmC}_{\alpha}^*$ comparée au faible pic observé par les mesures d'analyse enthalpique différentielle (AED) qui était difficile à distinguer et aux mesures de biréfringence qui nécessitent des expériences plus complexes. Les caractéristiques de ces transitions de phase à champ nul sont rapportées dans la figure 3.8, à savoir le changement brusque de la valeur de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ε_{\perp} à une température T_{c1} [8] et la divergence à une température T_{c2} ; elles seront utilisées afin de déterminer les transitions de phase à faible valeur de champ appliqué. Cette méthode de spectroscopie diélectrique sous champ continu (d.c) est également plus sûre que la méthode à courant de basculement [9] sous champ alternatif (a.c) et à une valeur de fréquence de quelques Hz car elle implique des valeurs de tension très élevées outre le fait qu'elle soit sensible à la transition de phase dans une autre partie du plan (E-T). Cette technique ne

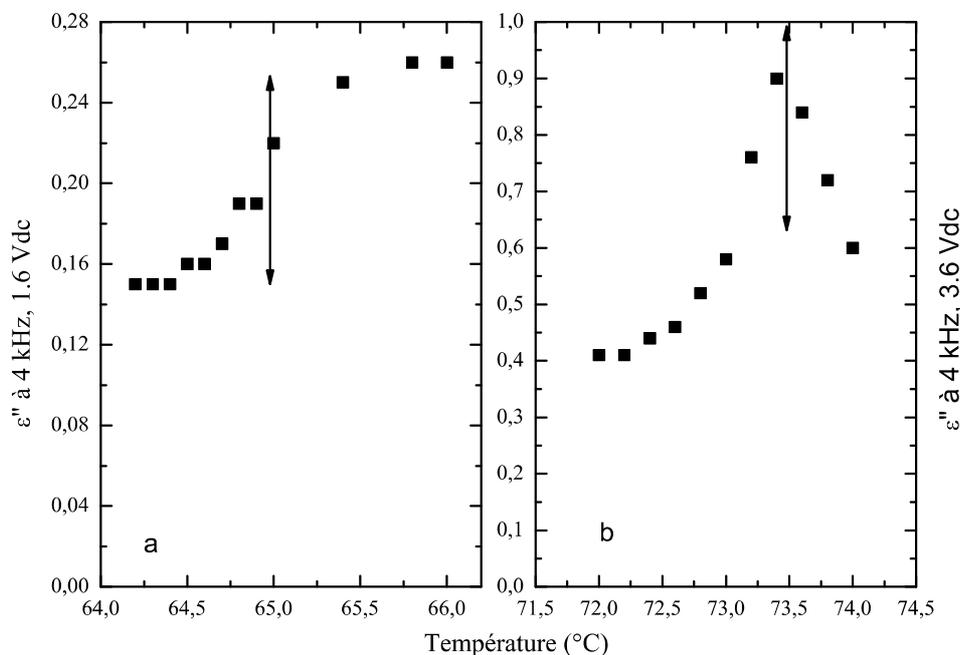


FIGURE 39 – Variation de la partie imaginaire du mode mou à 4 kHz en fonction de la température aux transitions de phase $SmC_{\alpha}^*-SmC_{FI2}^*$ (a) et $SmA-SmC_{\alpha}^*$ (b). Les flèches donnent les températures de transition estimées.

devrait pas être utilisée pour déterminer les transitions de phase à champ nul.

a- Confirmation du diagramme provisoire : Parmi les trois lignes de transition du diagramme provisoire (Figure 3.3) tracé par la méthode à courant constant, on retrouve les transitions de phase SmC_{FI2}^* -Ferri et $SmC_{\alpha}^*-SmC^*$ comme l'endroit où l'amplitude A_0 du mode diélectrique à basse fréquence est maximale et la fréquence de relaxation f_c est minimale (Figure 3.6). Mais il n'y a aucune contribution pour la transition de phase Ferri- SmC^* . Cela signifie que parmi les transitions de phase visibles qui sont de premier ordre et qui présentent une discontinuité de la polarisation (P_s), il n'y a une augmentation de la valeur de la susceptibilité que lors d'une transition de phase qui sépare une phase sans polarisation et une autre avec polarisation.

En traçant l'amplitude du mode diélectrique le long des lignes de transition de phase

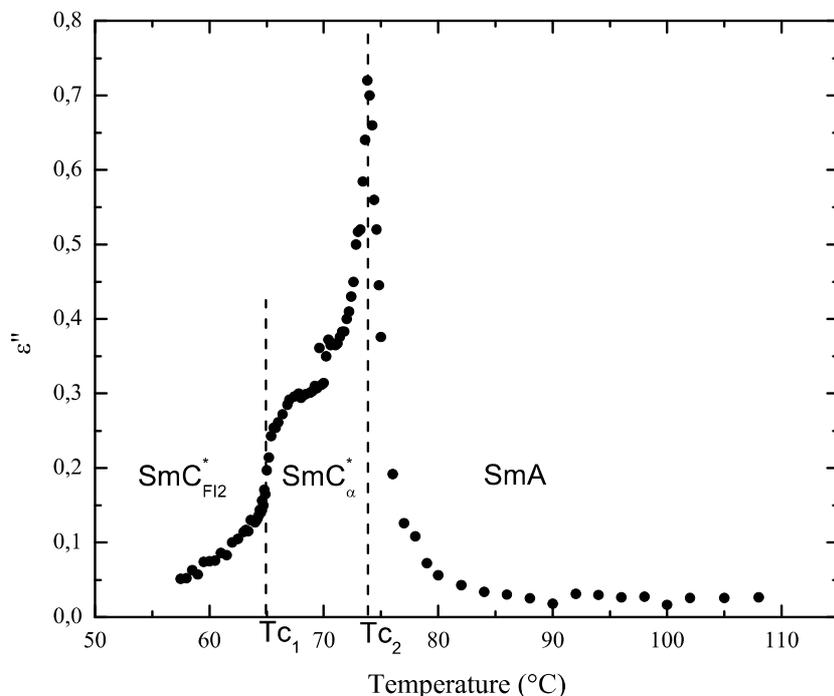


FIGURE 40 – Variations thermiques de la partie imaginaire du mode mou à 4 kHz à valeur d'offset nul. Cela donne facilement les températures de transitions de phase à T_{c_1} et à T_{c_2} .

(Figure 3.9), on relève deux maxima correspondant aux deux points triples remarquables A et B du diagramme. En ces deux points trois phases se rencontrent : les phases SmC_{FI2}^* -Ferri- SmC^* se rejoignent au point "B", les phases SmC_{α}^* - SmC^* - SmC_{el}^* se rejoignent au point "A". La projection de cette dernière courbe (Figure 3.9) donne une confirmation du diagramme de phase provisoire Champ électrique-Température (E-T) obtenu par la méthode à courant constant (Figure 3.3).

b- Localisation des lignes de transitions de phases manquantes : Trois lignes de transition de phase sont prévues mais elles n'ont pas été détectées par la méthode à courant constant ; elles correspondent aux transitions de phase SmC_{FI2}^* - SmC_{α}^* , SmC_{α}^* - SmC_{el}^* et SmC_{el}^* - SmC^* .

La première ligne (SmC_{FI2}^* - SmC_{α}^*) a été détectée par un changement brusque de la

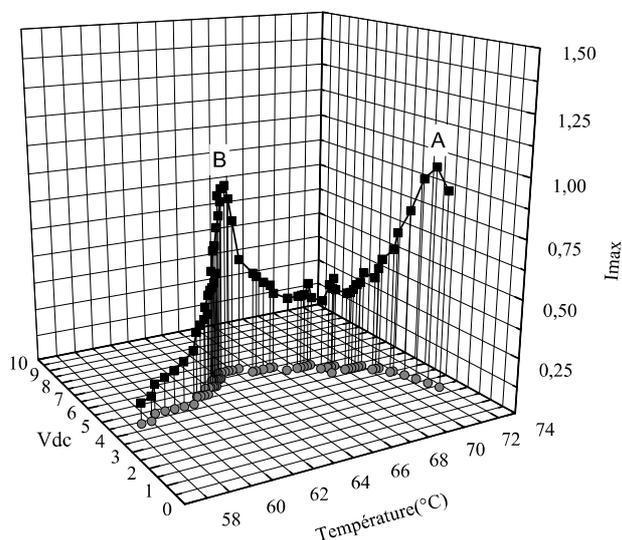


FIGURE 41 – Tracé à 3D des maxima de l'amplitude du mode mou à 4 kHz à différentes températures et différents Vdc sous champ (d.c.) obtenu par la spectroscopie diélectrique. Les points multiples "A" et "B" correspondent aux points de rencontres des trois phases qui sont donnés par les maxima du signal. La projection dans le plan (E-T) confirme le diagramme de phase tracé par la méthode à courant constant.

partie imaginaire de la constante diélectrique ε_{\perp} à une température T_{c1} dans la séquence de phase à offset nul (Figure 3.8). Par la suite, une discontinuité analogue a été observée dans la figure 3.7.a en augmentant la valeur d'offset ; on la suit pour tracer cette ligne de transition de phase (Figure 3.10). La seconde ligne ($SmC_{\alpha}^* - SmC_{e1}^*$) est aussi donnée par le mode mou en continuité avec la séquence de phases de base ; comme l'allure de la variation de ε_{\perp} en fonction de la température lors de la transition de phase $SmC_{\alpha}^* - SmA$ (Figure 3.7.b) ne change pas en augmentant la valeur d'offset, cette transition de phase peut être suivie de la température T_{c2} jusqu'au point triple "A" (Figure 3.11).

La dernière ligne est un rappel de la pseudo-transition de phase $SmA - SmC^*$. En effet, l'application d'un champ électrique parallèle aux couches smectiques dans la phase SmA produit une polarisation différente de zéro et entraîne une rotation du directeur (effet electroclinique) [10], due à un couplage linéaire du directeur du cristal liquide avec la

polarisation. La phase SmC_{el}^* obtenue possède la même symétrie que la phase SmC^* . La transition $SmC^*-SmC_{el}^*$ peut être tracée dans l'espace (E-T) (Figure 3.12) comme une ligne de premier ordre qui se termine par un point critique et se prolonge par une ligne de pseudo-transition. Ces lignes séparent la vraie SmC^* (qui possède une inclinaison et une polarisation spontanée) de la SmC_{el}^* . La ligne de pseudo-transition observée dans le C10F3 a été déterminée par mesures électro-optiques lors de l'apparition d'une déformation au niveau de l'exponentielle qui représente la variation du courant en fonction du temps au fur et à mesure que l'amplitude de la tension du signal carré appliqué augmente.

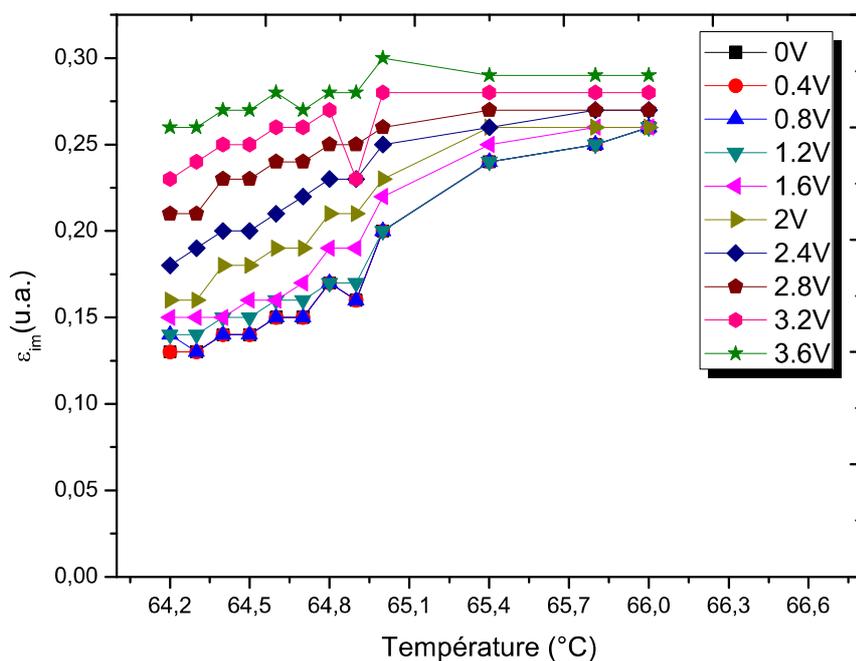


FIGURE 42 – Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ_{im} au voisinage de la transition de phase $SmC_{FI2}^* - SmC_{\alpha}^*$ du composé C10F3 à 4 KHz.

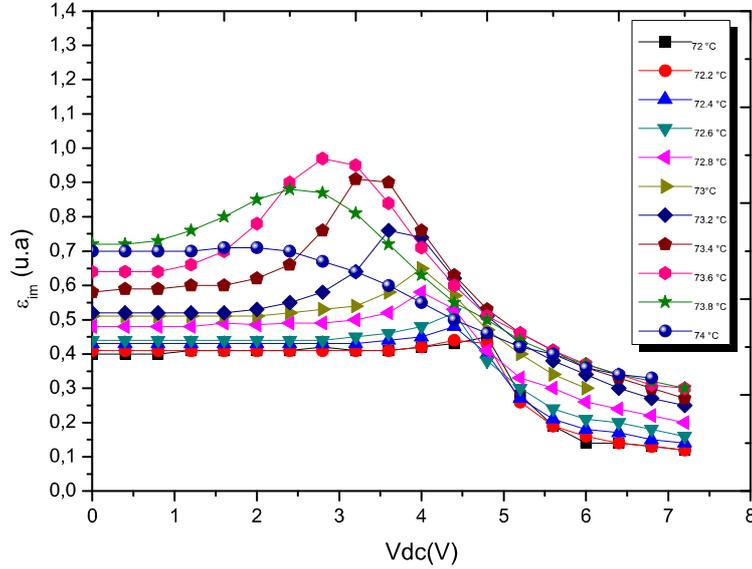


FIGURE 43 – Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ε_{im} au voisinage de la transition de phase $SmC_{\alpha}^* - SmC_{el}^*$ du composé C10F3 à 4 KHz.

3.1.2 Diagramme de phase (E-T) complet du composé C10F3

Nous venons d'étudier le diagramme de phase Champ-température (E-T) du composé chiral (C10F3) (Figure 3.13) présentant un minimum de phases à champ nul; nous constatons que le champ et la température produisent des transitions des phases de base vers d'autres phases induites. Pour une valeur de champ suffisamment élevée on induit toujours la phase ferroélectrique (sans hélice). Nous avons vu que dans ce composé la phase SmC_{α}^* a transité directement vers la phase SmC^* déroulée tandis que la phase SmC_{F12}^* a transité en passant par un état intermédiaire qui est une nouvelle phase ferriélectrique (probablement un SmC_{F11}^* à trois couches). L'argument qui plaide pour cette phase intermédiaire ferriélectrique est le diagramme de phase numérique obtenu à partir de l'extension du modèle théorique de Hamaneh-Taylor et élaboré, dans notre équipe, par Dhaouadi et al. [3].

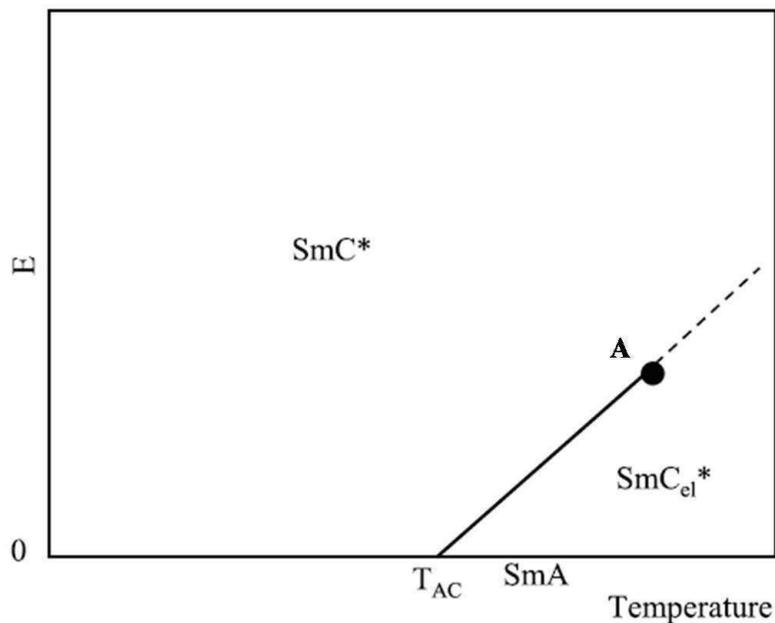


FIGURE 44 – *Diagramme de phase de la transition de phase de premier ordre $SmA-SmC^*$.*

3.2 Diagramme de phase Champ électrique-Température du composé C7F2

Cette partie est consacrée à l'étude d'un autre composé smectique chiral C7F2 qui présente la séquence de phase suivante à champ nul : $SmA \rightarrow SmC_{\alpha}^* \rightarrow SmC_A^*$. Il a été choisi pour le domaine relativement large de la phase SmC_{α}^* et parce qu'il n'est pas sujet à la démixtion dans un échantillon en alignement planaire à faible épaisseur (ce phénomène a lieu quand la phase polaire SmC^* est présente dans la séquence de phases de base). Nous procédons au tracé de son diagramme de phase en fonction des deux variables thermodynamiques indépendantes la température (T) et le champ électrique (E).

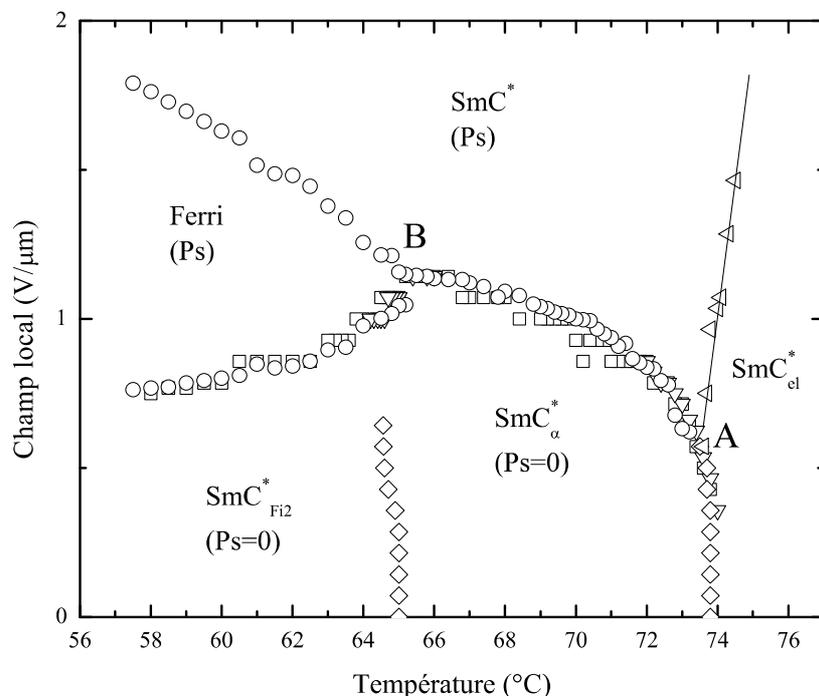


FIGURE 45 – Diagramme de phase final du composé C10F3.

3.2.1 Détermination des transitions de phase avec et sans champ électrique

3.2.1.1 Analyse enthalpique différentielle (AED) et microscope optique polarisant (MOP)

Les premières investigations du composé C7F2 par analyse enthalpique différentielle et par observation de sa texture sous microscope optique polarisant, après sa synthèse par H. T. Nguyen [11], ont révélé la séquence de phases à champ nul suivante : Cr ($59,4^{\circ}C$) \rightarrow SmC_A^* ($103,5^{\circ}C$) \rightarrow SmC_{α}^* ($107,3^{\circ}C$) \rightarrow SmA ($144,5^{\circ}C$) \rightarrow Iso. La cellule utilisée, identique à celle ayant servi pour le C10F3, est une cellule commerciale (EHC) dont les faces ont été traitées pour obtenir un alignement planaire du cristal liquide d'épaisseur environ $5,6 \mu m$; l'échantillon a été introduit par capillarité dans cette cellule. La surface active de la cellule est de $25 mm^2$.

3.2.1.2 Détermination des transitions de phases sous champ électrique

Résultats expérimentaux

Méthode électro-optique L'étude sans champ électrique nous fournit une idée préliminaire sur la séquence des mésophases du composé C7F2. L'étude électro-optique est un des outils d'investigation qui nous permettent de déterminer les transitions de phases sous champ électrique. De ce fait, l'étude de la polarisation apparente (P_s), grandeur physique caractéristique d'un cristal liquide smectique chiral, s'avère intéressante pour caractériser les différentes phases sous champ. La technique utilisée est celle décrite dans le chapitre II. Les conditions expérimentales utilisées pour cette étude sont : un champ électrique appliqué de forme carrée, de fréquence de l'ordre de 40 à 50 Hz et d'amplitude variable, la température est maintenue fixe pour chaque exploration. Le courant de sortie est enregistré sur un oscilloscope Tektronix 340. La réponse est la somme des charges de la cellule, de la conductivité ionique et d'un pic lié à la polarisation qui correspond à la dérivée par rapport au temps de la projection de la polarisation macroscopique P_s sur la direction z du champ appliqué et qui s'écrit :

$$i_p(t) = \int_S dx dy \left(\frac{\partial P_z}{\partial t} \right) \quad (46)$$

Dans cette étude électro-optique, toutes les phases enroulées (SmC_α^* et SmC_A^*) transitent vers l'état déroulé de la phase ferroélectrique SmC^* pour une valeur de champ seuil (Figure 3.14). On définit ce champ seuil électrique E_s par la valeur à partir de laquelle un pic de polarisation apparaît, ce qui traduit la destruction de la structure initiale au profit d'une phase possédant une polarisation macroscopique P_s .

A basse température ($T < 101^\circ C$) et à champ nul l'échantillon est en phase SmC_A^* ; à partir d'un champ seuil relativement fort la SmC^* apparaît ce qui conduit à mesurer une polarisation dont la saturation est rapidement atteinte. On observe apparemment une seule transition de phase directe avec un seul champ seuil vers la phase SmC^* ferroélectrique déroulée. Dans le domaine de température ($101,5 - 103,5^\circ C$) deux champs seuils succesifs et proches ont été

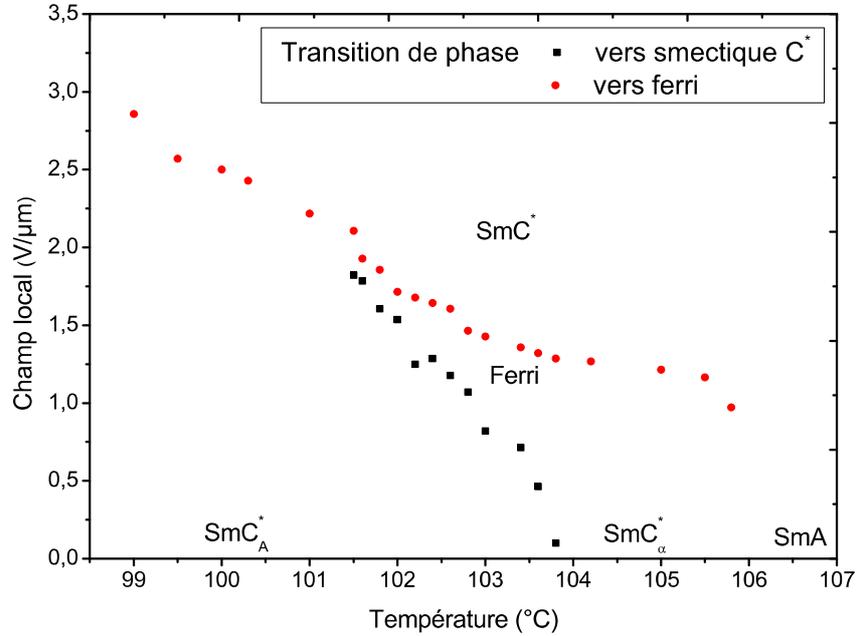


FIGURE 46 – Evolution du champ seuil en fonction de la température du composé C7F2 (signal rectangulaire, $f = 50$ Hz).

détectés (Figure 3.14). Deux plateaux de polarisation prennent forme : on mesure sur un premier plateau une polarisation macroscopique $P \simeq P_{sat}/4$, puis si on augmente le champ un deuxième plateau de saturation est rapidement atteint à $P = P_{sat}$. Ceci indique que le passage vers la phase ferroélectrique SmC^* déroulée se produit en deux étapes avec une phase intermédiaire que nous appelons phase *Ferri* (ferriélectrique) dont la polarisation macroscopique est environ le quart de celle de la phase SmC^* (Figure 3.15). En outre, on observe qu'il y a des changements de la texture de l'échantillon. Trois couleurs ont été clairement distinguées ; vert clair dans la phase SmC_A^* , puis un vert foncé au niveau de la phase *Ferri* et enfin la phase SmC^* toujours jaunâtre. En continuant à augmenter la température, ces champs seuil varient d'une manière continue dans toute la phase SmC_A^* jusqu'à atteindre un minimum vers la phase SmC_α^* (Figure 3.14).

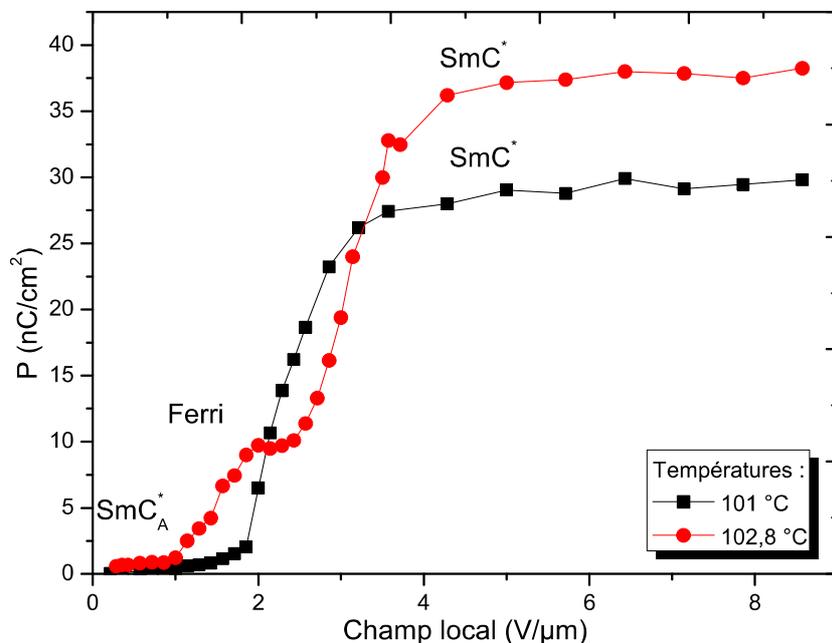


FIGURE 47 – Evolution de la polarisation P avec le champ appliqué ($f = 50\text{ Hz}$) à différentes températures du domaine de la phase SmC_A^* .

Chaque fois que les études d'électro-optique nous fournissent une indication sur une transition de phase, principalement au-dessus de la phase SmC_A^* , nous l'avons pris en compte dans le tracé du diagramme de phase final (E-T) du composé C7F2.

Méthode à courant constant Cette méthode a été décrite au chapitre II. En pratique, on enregistre la tension aux bornes de la cellule à un courant constant de 5 nA imposé à la cellule à l'aide d'un générateur à une température donnée. Les courbes typiques montrant l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps à un courant constant de 5 nA révèlent deux types de réponses :

- tout d'abord, une augmentation linéaire en fonction du temps de la charge du condensateur avec une pente inversement proportionnelle à la constante diélectrique dans une phase donnée :

$$E = \frac{V}{e} = \frac{it}{\varepsilon_{\perp} S} \quad (47)$$

e l'épaisseur de la cellule, S la surface active, i le courant, ε_{\perp} la constante diélectrique et t le temps.

- ensuite, on observe un ou deux plateaux à voltage constant V_{c_1} (V_{c_2}) pendant une durée Δt correspondant à l'apparition d'une nouvelle phase au cours d'une transition de phase.

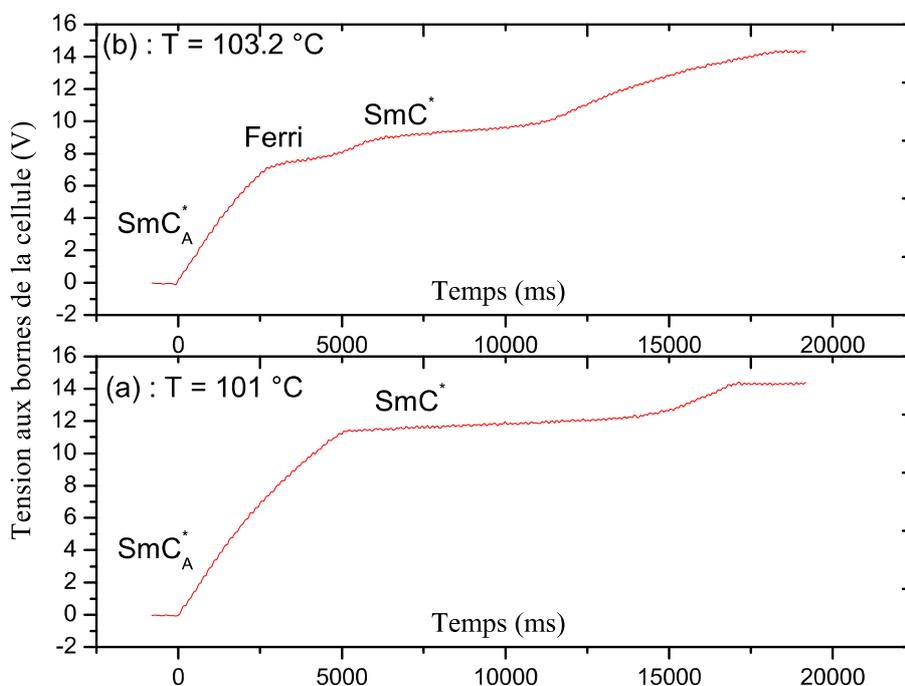


FIGURE 48 – Courbes typiques montrant l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps à un courant de 5 nA. On observe un plateau chaque fois qu'on a une transition de phase de premier ordre.

La figure 3.16, montre pour le C7F2 des courbes typiques de variation de cette tension en fonction du temps. A basse température ($T < 101,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) on observe un seul plateau, qui montre

que la phase SmC_A^* transite directement vers la phase ferroélectrique SmC^* déroulée (Figure 3.16.a). En augmentant la température (dans la gamme $101,5 - 103,8^\circ C$), nous observons deux plateaux qui correspondent respectivement aux transitions de phase SmC_A^* -Ferri et Ferri- SmC^* (Figure 3.16.b). Lorsque la température continue à augmenter, le premier plateau disparaît légèrement en-dessous de la transition de phase $SmA-SmC_\alpha^*$ et un seul plateau est clairement visible de nouveau (Figure 3.17). Nous n'avons pris en compte que les courbes où ce comportement est sans ambiguïté et qui correspondent clairement à des transitions de phase de premier ordre entre les phases ayant des polarisations macroscopiques différentes (Figure 3.17). Au niveau des plateaux, des stries apparaissent dans la texture correspondant à la coexistence entre deux phases. D'autres comportements avec des changements de pente en un point de la courbe n'ont pas été pris en compte car ils ne correspondent pas à des transitions de phase ; en réalité il peut s'agir d'un changement d'orientation (Figure 3.18). Le dernier plateau n'est pas pertinent, il reflète la valeur de la tension de saturation fixée par le générateur. Les valeurs de polarisations déterminées par cette méthode sont compatibles avec celles obtenues par la méthode électro-optique ; en particulier dans la figure 3.16.b, on retrouve :

$$P_{Ferri} = \frac{P_{SmC^*}}{4} \quad (48)$$

Nos résultats confirment que les mesures effectuées par les méthodes d'électro-optique et à courant constant sont très utiles pour l'identification des lignes de transition de phase de premier ordre, mais elles sont insuffisantes pour détecter toutes les lignes de transitions de phase. Par conséquent, nous avons cherché à effectuer des mesures diélectriques afin d'achever le diagramme de phase du composé C7F2.

Mesures diélectriques Au cours de cette étude, on a utilisé un générateur Philips PM 5192 qui délivre une tension alternative allant jusqu'à 10 V et une tension continue. Les réponses en phase et en quadrature de phase sont données par un détecteur synchrone. Après la stabilisation de la température et suite à l'application d'un champ sinusoïdal d'environ

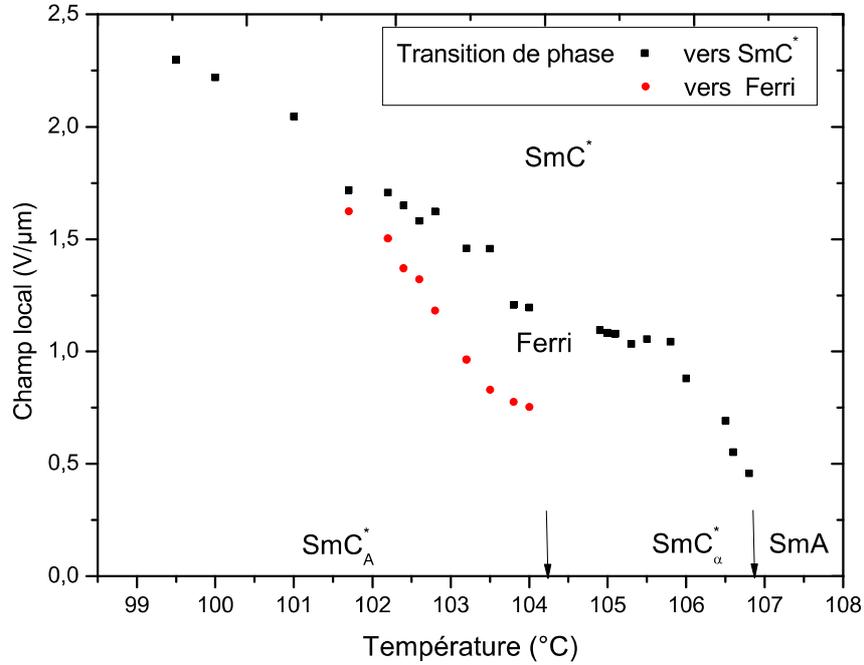


FIGURE 49 – Variation des voltages au début de chaque plateau en fonction de la gamme de température de la séquence de phases du composé C7F2.

150 mV (rms) dans une gamme de fréquences variant de 200 Hz à 200 kHz, on a mesuré la constante diélectrique complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$. Quand il n'y a qu'un seul mode de relaxation de Debye dû à l'effet électroclinique (mode mou de la transition de phase SmA-SmC*), on le paramètre par les formules suivantes :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (49)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (50)$$

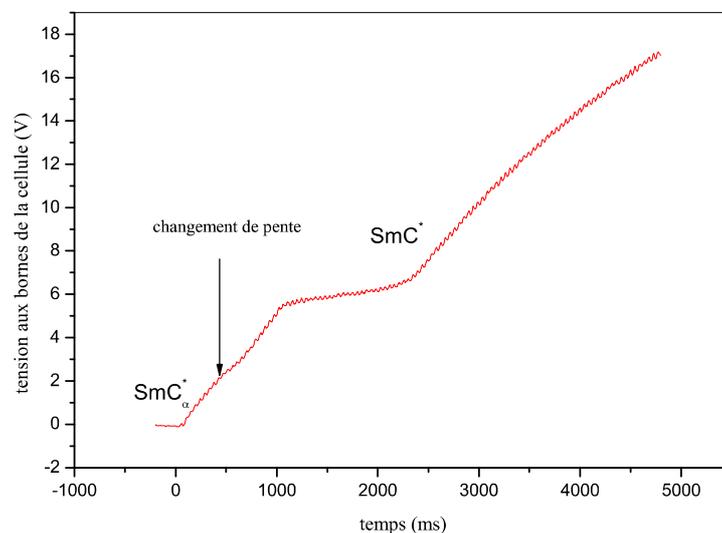


FIGURE 50 – *Comportement avec un changement de pente qui ne correspond pas à une transition de phase mais plutôt à un changement d'orientation.*

où ε' est la partie réelle de la permittivité diélectrique, ε'' est la partie imaginaire de cette constante, ω est la fréquence angulaire du champ appliqué et ε_0 et ε_∞ sont respectivement les permittivités diélectriques statique et à haute fréquence. L'amplitude du mode mou ($\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$) et son temps de relaxation passent par un maximum lors du passage de la transition de phase SmA à SmC_α^* et à la pseudo transition de phase $SmC_{el}^* - SmC^*$. Un autre mode à basse fréquence, correspondant au mode de Goldstone, aurait pu être observé s'il y avait eu la phase héliélectrique SmC^* dans la séquence de phase à champ nul (où la polarisation macroscopique serait partiellement déroulée sous l'effet d'un champ électrique). Mais ce n'était pas le cas du composé sous étude (C7F2); on a observé un nouveau mode à une fréquence de relaxation inférieure à 200 Hz dont le domaine d'existence est très petit. La localisation du maximum de l'amplitude de ce mode peut être prise en considération pour identifier une transition de phase quand elle coïncide avec un autre critère comme le voltage au début d'un plateau ou le champ seuil déterminé par les techniques précédentes ou par les observations optiques.

* **Transition de phase à champ nul** : Cette méthode de spectroscopie diélectrique nous a permis de déterminer la séquence de phase à champ nul dans le plan (E-T). A cet effet nous

avons effectué une analyse de la constante diélectrique en fonction de la température à champ continu nul (Figure 3.19) et à une fréquence égale à 1 kHz. Sur cette figure on constate, qu'en diminuant la température, la valeur de la constante diélectrique augmente jusqu'à la transition de phase $SmA-SmC_{\alpha}^*$ au point 2 de la figure 3.19 à une température $T_2 = 105,6^{\circ}C$. Le pointage du maximum est la façon la plus efficace de déterminer la transition de phase $SmA-SmC_{\alpha}^*$ qui était difficile à distinguer avec les mesures d'AED. En diminuant la température, on distingue un second maximum très aigu au point 1, qui correspond à la transition de phase $SmC_{\alpha}^*-SmC_A^*$ à une température $T_1 = 103,2^{\circ}C$. Le maximum à T_2 est dû à l'effet électroclinique alors que le pic à T_1 est dû à un autre mode à basse fréquence. Nous avons suivi l'évolution de ces deux pics en fonction du champ afin d'esquisser les lignes de transitions de phase manquantes dans le diagramme de phase (E-T) du composé C7F2.

* Transition de phase sous champ électrique :

On augmente la valeur du champ de 0 à $2,7 V/\mu m$; sur la figure 3.19 on relève un premier pic au point 2 à T_2 qui change de position progressivement vers des températures plus élevées. Il garde sa forme jusqu'au point 3 à 1,6 V alors qu'il devient arrondi pour les deux derniers maxima. En effet, les maxima (2,3) et (4,5) du pic dûs à l'effet électroclinique correspondent respectivement aux points des lignes de transition de phase sous champ électrique $SmC_{el}^*-SmC_{\alpha}^*$ et $SmC_{el}^*-SmC^*$. A partir de ce résultat, nous avons effectué un balayage en fonction de la température et du champ électrique afin de tracer ces deux lignes de transition de phase dans le diagramme final (Figure 3.20).

Nous notons également que le second mode à basse fréquence, à une température T_1 et avec un champ continu, semble disparaître (Figure 3.19). Mais en effectuant un balayage en fonction de la température et du champ avec des petits pas à une fréquence égale à 1 kHz, on détecte une évolution continue du point T_1 qui est déplacé vers des températures plus élevées lorsque la valeur du champ augmente. Cela nous permet de tracer la dernière ligne dans le diagramme, que nous identifions comme la transition de phase SmC_{α}^* -Ferri.

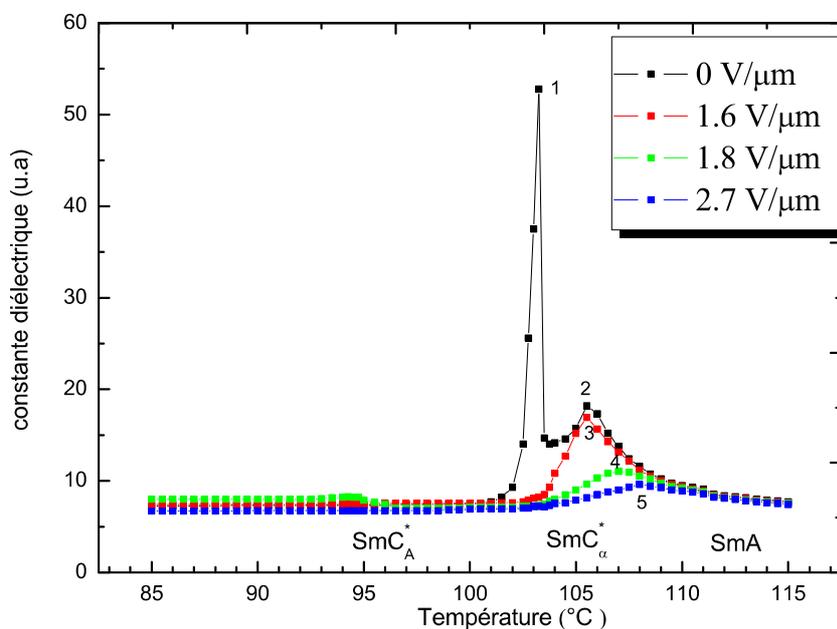


FIGURE 51 – Réponse diélectrique suite à l'application d'un signal sinusoïdal à une fréquence $f = 1$ kHz pour différentes valeurs d'offset.

3.2.2 Diagramme de phase (E-T) complet du composé C7F2

En combinant l'ensemble des résultats expérimentaux, nous avons réussi à établir un diagramme de phase complet du composé C7F2 dans un espace à deux dimensions champ électrique appliqué et température (Figure 3.20). Parmi ses caractéristiques, l'apparition d'un domaine ferriélectrique (qui correspond à la phase SmC_{FI}^* selon le modèle théorique de Hamaneh-Taylor) en forme d'un triangle au dessus du point "B" (transition de phase à champ nul $SmC_{\alpha}^*-SmC_A^*$). À des températures inférieures à celle du domaine ferriélectrique, la phase SmC_A^* transite peut être directement vers la phase SmC^* déroulée ou avec un domaine Ferri restreint. Par-dessus, nous retrouvons la région à trois phases $SmC^*-SmC_{\alpha}^*-SmC_{el}^*$, déjà décrite précédemment dans le cas du diagramme du composé C10F3. Le diagramme trouvé pour ce produit ressemble à celui établi par Orihara et al. dans le cas du composé MHPOCBC

[12] qui présente la même séquence de phase que le composé C7F2. Obtenu par la technique du modulateur photo-élastique (PEM), il a la même topologie avec un triangle au milieu que nous identifions au domaine d'une phase ferriélectrique dans notre cas. Néanmoins, nous ne sommes pas d'accord avec l'existence de nombreux points tricritiques dans son diagramme de phase. Il y aurait un point tricritique uniquement lorsqu'il y a une transition entre deux phases de symétrie différente qui passe d'un caractère de premier ordre à un autre de second ordre. Contrairement à ce qui a été publié dans le diagramme d'Orihara [12], les points remarquables sont toujours des points triples où trois phases différentes se rejoignent. Nos résultats montrent que toutes les phases de ce composé transitent sous champ vers la phase ferroélectrique SmC^* déroulée; soit avec une transition directe, soit par l'intermédiaire d'une phase ferriélectrique avec une polarisation macroscopique non nulle. Nous suggérons que le modèle

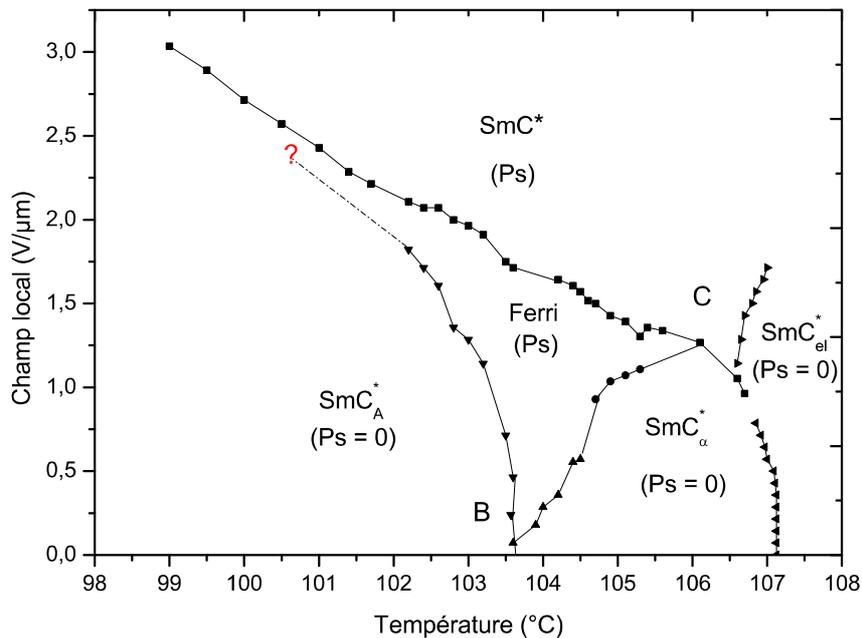


FIGURE 52 – Diagramme de phase complet du composé C7F2.

théorique proposé par notre équipe, avec des diagrammes de phase numériques comportant uniquement deux coefficients phénoménologiques (η , α), peuvent interpréter nos diagrammes

expérimentaux (E-T) relatifs aux composés C10F3 et C7F2, en tenant compte des effets de la polarisation et du champ électrique. Il est possible de montrer que les phases ferriélectrique SmC_{FI1}^* et ferroélectrique SmC^* progressent aux dépens des autres phases.

3.3 Corrélation de l'expérience avec l'extension du modèle théorique d'H&T

L'expression de l'énergie libre (expression 3.9) associée au modèle théorique d'H&T amélioré a été établie en calculant les paramètres d'ordre I et J ainsi que la quantité $\langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle$ pour chaque structure des différentes phases représentées par le clock modèle distordu et déjà détaillées au chapitre 1. Elle a été utilisée afin d'évaluer les diagrammes de phase dans le plan (η, α) pour différentes valeurs de γ et δ comme décrit au chapitre 1 (Figure 3.21,22).

$$\frac{F}{F_0} = \langle \cos(\phi_{l+1} - \phi_l - \alpha) \rangle + \eta J^2 + \gamma \sqrt{\eta} I^2 \quad (51)$$

Dans ce modèle, nous avons introduit de nouveaux termes liés à la nature polaire des deux phases smectiques chirales SmC^* et SmC_{FI1}^* et qui ont été exprimés en fonction du paramètre η de l'axe x du plan (η, α) . L'un représente la polarisation et l'autre un couplage avec le champ électrique. Sur la figure 3.22.a, on représente le diagramme de phase sans champ appliqué, obtenu pour une valeur de $\gamma = 0,2$ choisi pour illustrer les séquences de phase qui apparaissent pour les deux composés (C10F3 (ligne continue) et C7F2 (ligne pointillée)) étudiés expérimentalement dans cette thèse. Nous allons montrer qu'on est conduit à un élargissement des domaines d'existence des phases SmC^* et SmC_{FI1}^* ainsi qu'à des diagrammes de phases numériques qui sont en accord avec les diagrammes de phases (E-T) déjà établis expérimentalement.

En augmentant la valeur de γ , on remarque sur la figure 3.21 un élargissement des domaines d'existence des phases SmC^* et SmC_{FI1}^* qui sont les seules ayant une polarisation macroscopique à champ nul. Suite à l'application d'un champ électrique (Figure 3.22), on

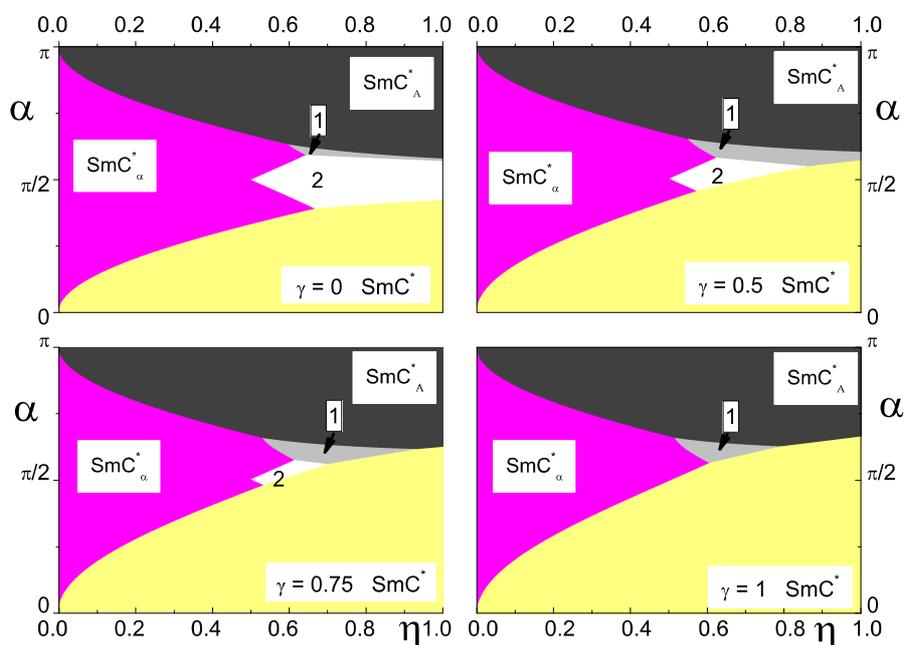


FIGURE 53 – Diagramme numériques qui donnent les séquences des phases sans champ pour différents valeurs de $\gamma = 0, 0.5, 0.75$ et 1 . Les symboles 1 et 2 représentent les domaines des phases Ferri1 et Ferri2.

remarque également une extension des domaines de ces deux phases (SmC^* et SmC_{FI1}^*). On voit l'apparition d'une bande correspondant à la phase SmC_{FI1}^* en plein centre de la phase SmC_α^* qui s'élargit progressivement quand la valeur de δ augmente (Figure 3.22.a, b, c, d).

Sur la figure 3.22.a on a représenté les chemins suivis par ces deux composés étudiés expérimentalement dans cette thèse (C10F3 et C7F2) en diminuant la valeur de la température. Ces chemins restent inchangés pour différentes valeurs de δ (Figure 3.21), car ils ne dépendent que de la température. La nature de la phase rencontrée, pour une valeur de champ donnée, change quand l'extension des domaines des phases SmC^* et SmC_{FI1}^* change.

Maintenant on va comparer les diagrammes de phase numériques obtenus par le modèle d'H&T amélioré et ceux trouvés expérimentalement.

* Pour le composé C7F2, qui présente la séquence de phase suivante à champ nul (flèche a', Figure 3.23) : $SmA \rightarrow SmC_\alpha^* \rightarrow SmC_A^*$, le chemin qui lui est associé est tracé sur la

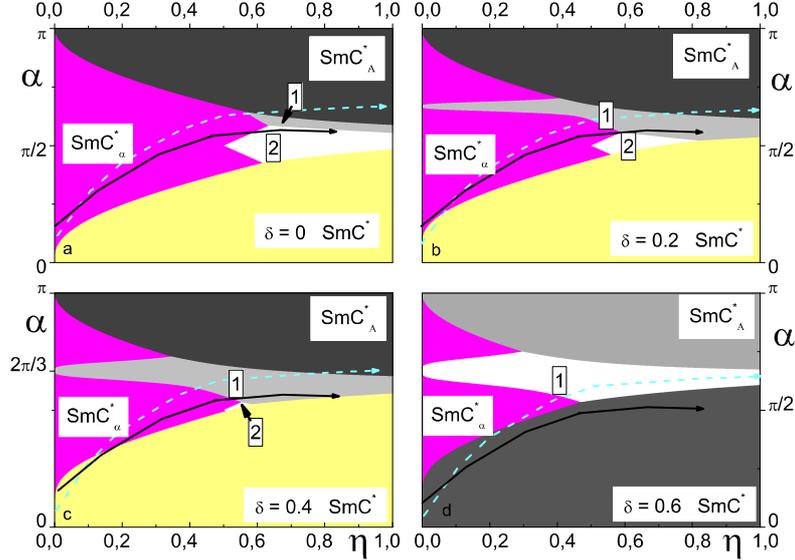


FIGURE 54 – Diagramme de phase numériques sous champ électrique pour $\gamma = 0,2$ et pour différentes valeurs du paramètre δ . (La ligne continue correspond au chemin suivi par le composé C10F3 et la ligne pointillée donne le chemin suivi par le composé C7F2).

figure 3.22.a (ligne en pointillée); il inclut un point triple entre les phases SmC^*_α - SmC^*_{FI1} - SmC^*_A . A très faible valeur du champ, on constate l’extension de la phase SmC^*_{FI1} (flèche a’, Figure 3.23). En augmentant la valeur du champ électrique, les domaines des phases SmC^* et SmC^*_{FI1} s’élargissent. Au bout d’un certain temps, le chemin passe par les phases SmC^*_α et SmC^*_{FI1} en finissant dans la phase SmC^*_A conformément aux flèches b’ (Figure 3.23; 3.22.b) et c’ (Figure 3.23; 3.22.c). Enfin, pour une valeur du champ assez grande, on obtient presque uniquement la phase ferroélectrique déroulée SmC^* (flèche d’, Figure 3.23; 3.22.d).

* Pour le composé C10F3, qui présente la séquence de phase suivante à champ nul (flèche a, Figure 3.24) : $SmA \rightarrow SmC^*_\alpha \rightarrow SmC^*_{FI2}$, le chemin qui lui est associé, est tracé sur la figure 3.22 et cela pour une diminution de la température. A faible valeur du champ électrique, sa séquence de phase reste quasiment la même. Pour une valeur du champ plus élevée le chemin commence dans le domaine de la phase SmC^* , par la suite il passe à travers la phase SmC^*_α avant le domaine de la phase SmC^*_{FI1} qui s’élargit au détriment de la phase SmC^*_{FI2} (Figure

3.22.b) pour une valeur de δ plus élevée. Ensuite, on rencontre successivement deux points triples entre les phases : $SmC^*_\alpha-SmC^*_{FI1}-SmC^*_{FI2}$ (flèche b, Figure 3.24) (ce point triple n'a pas été mis en évidence expérimentalement) et $SmC^*-SmC^*_\alpha-SmC^*_{FI1}$ (Figure 3.22.b, c ; 3.24 et flèche c). Pour une valeur du champ plus élevée, le chemin occupe quasiment tout le domaine de la phase SmC^* dans le diagramme (Figure 3.22.d ; 3.24 qui correspond à la flèche d).

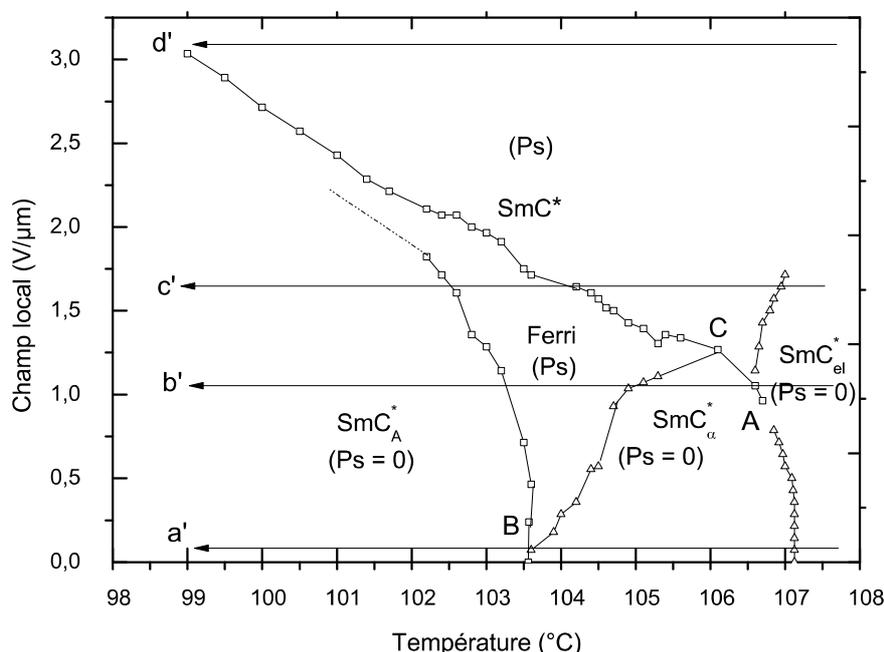


FIGURE 55 – Diagramme de phase (E - T) du composé $C7F2$. De a' à d' sont les chemins à champ constant, qui correspondent à l'augmentation des valeurs du paramètre δ .

Tout cela nous conduit à dire que le modèle théorique de Hamaneh-Taylor permet avec succès la description des différents cristaux liquides smectiques chiraux. L'expression de cette énergie libre a été calculée en introduisant la contribution de la polarisation et du champ électrique ; tout ceci donne des résultats en bon accord avec l'expérience ce qui permet d'expliquer l'apparition d'une phase intermédiaire ferriélectrique (SmC^*_{FI1}) sous champ électrique dans le diagramme de phase numérique (η, α) conformément aux observations expérimentales. Les mesures du paramètre α et de la polarisation peuvent nous permettre de tracer les chemins

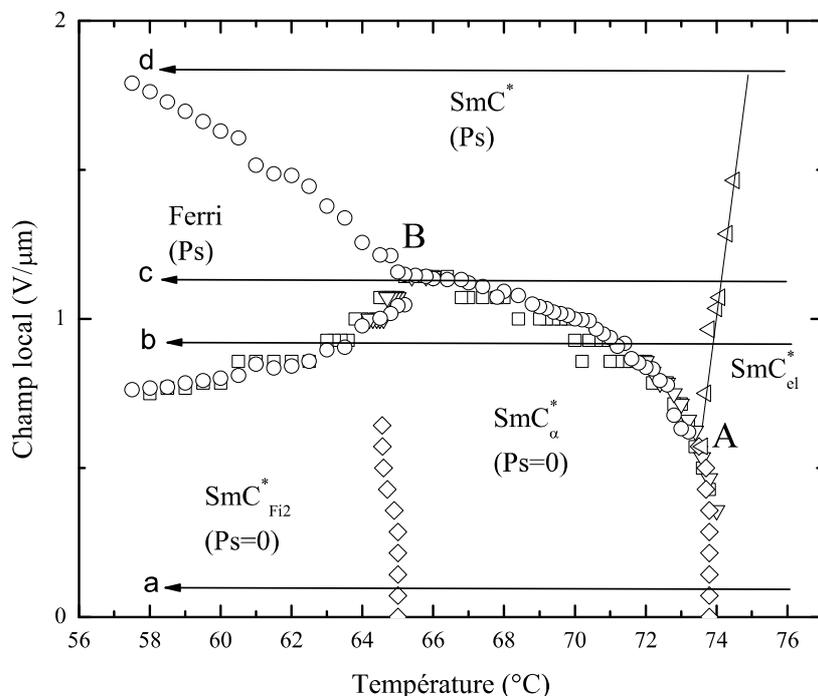


FIGURE 56 – *Diagramme de phase (E-T) du composé C10F3. De a à d sont les chemins à champ constant, qui correspondent à l'augmentation des valeurs du paramètre δ .*

suivis par n'importe quel composé cristal liquide smectique chiral dans le plan (η, α) .

3.4 Diagrammes de phases (E-T) des composés avec la phase ferroélectrique SmC^*

Les transitions de phase de plusieurs types de composés smectiques chiraux sous champ électrique ont été largement étudiées en utilisant différentes techniques expérimentales [4, 12, 13, 14, 15]. Les premiers composés étudiés dans ce chapitre (C10F3 et C7F2) présentent une séquence sans la phase polaire SmC^* . Par contre les composés smectiques chiraux tels que le produit commercial MHPOBC et le produit 12OF1M7 synthétisé dans le laboratoire du CRPP par la cellule de chimie, présentent une séquence avec la phase polaire SmC^* . L'étude

de ces composés semble être nécessaire afin de voir leur comportement sous l'effet d'un champ électrique. On détaillera le cas du composé (S) MHPOBC ; par contre, on se contentera de donner le diagramme de phase pour le composé (R) 12OF1M7.

Le composé MHPOBC a déjà été étudié par Hatano et al [4] qui ont été parmi les premiers à s'intéresser à l'effet du champ électrique sur la séquence de phases de ce composé. Suite à des mesures de la transmittance optique [4], ils ont observé un phénomène de démixtion (coexistence) dans une cellule en alignement planaire et de faible épaisseur ($\sim 2 \mu\text{m}$) entre la phase ferroélectrique SmC^* et la phase anticlinique SmC_A^* . Dans leur conclusion ils ont affirmé que ce phénomène apparaît seulement dans le cas des cellules à faible épaisseur, par contre il est supposé être absent dans le cas des cellules d'épaisseur supérieure à $15 \mu\text{m}$ [4].

3.4.1 Détermination des transitions de phase avec et sans champ électrique

Les différentes techniques qui ont été utilisées avec et sans champ électrique (dc), font appel à des cellules commerciales (EHC, Japon) avec ITO et présentant un alignement planaire qui a été obtenu en effectuant un refroidissement lent de $-0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ à partir de la phase isotrope vers la phase SmA ; l'épaisseur de la cellule est de $15,8 \mu\text{m}$ afin de tester la présence du phénomène de démixtion (coexistence) et l'échantillon a été introduit par capillarité dans cette cellule.

3.4.1.1 Transition de phases sans champ électrique

Les températures de transition de phase en volume du composé commercial (S) MHPOBC ont été obtenues par microscope optique polarisant et par analyse enthalpique différentielle.

Analyse enthalpique différentielle (AED) L'énantiomère (S) du composé commercial MHPOBC a été acheté chez Aldrich. L'analyse enthalpique différentielle du composé, effectuée dans un calorimètre Perkin-Elmer DSC 7, a dévoilé 4 transitions de phase entre les phases SmA et SmC_A^* . La séquence de phases observée, en refroidissant avec une vitesse de $-1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, est la suivante : SmA ($122 \text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow SmC_α^* ($121 \text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow SmC^* ($119,59 \text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow SmC_{FI}^* ($118,5 \text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow SmC_A^* .

Observation microscopique En effectuant un refroidissement de l'échantillon en alignement planaire à partir de la phase isotrope, on observe des textures identiques pour les phases SmA et SmC_A^* . Ensuite, la phase ferroélectrique SmC^* apparaît et devrait disparaître à une température égale à $119,6^\circ\text{C}$; elle persiste encore au-dessous de cette température. En effet, la figure 3.25 comporte une texture verte associée à la phase SmC_A^* en présence d'une texture rouge associée à la phase SmC^* qui n'a pas complètement disparu à 118°C , mais elle coexiste avec une autre phase dans la gamme de températures $116,5\text{-}119,6^\circ\text{C}$. Afin de vérifier cette

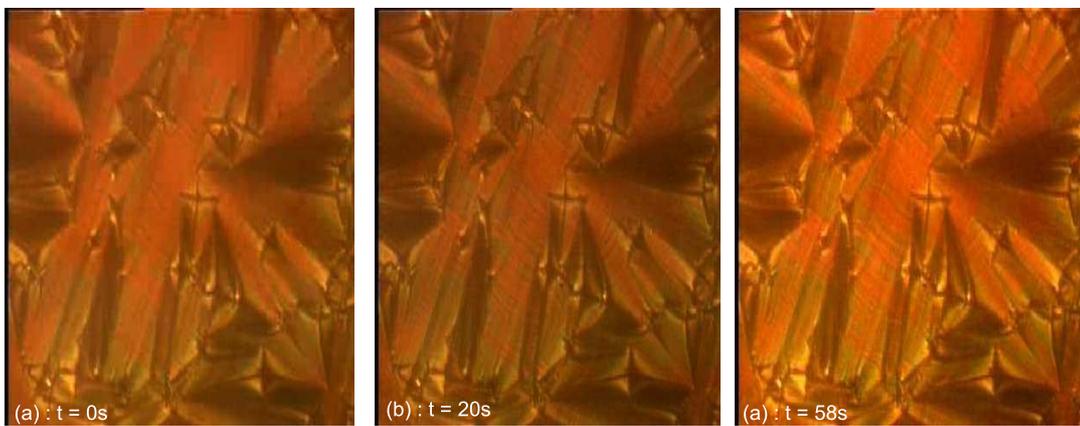


FIGURE 57 – *Evolution en fonction du temps de la texture montrant le phénomène de coexistence entre les deux phases SmC^* et SmC_A^* à $T = 118^\circ\text{C}$.*

coexistence de deux phases dans un domaine de température où il devrait y avoir une phase ferroélectrique, on a appliqué un signal sinusoïdal de $0,5\text{ V}$ pic à pic à faible valeur de fréquence. On observe que la zone occupée par la texture rouge oscille entre deux positions ($\pm \theta$) sous l'effet du champ; par contre la zone occupée par la texture verte reste stable. En continuant à abaisser la température la phase anticlinique pure (SmC_A^*) apparaît, ce qui se traduit par une texture unique teintée en vert. Tout cela nous permet de dire que ce phénomène de démixtion (entre les phases ferroélectrique et anticlinique) existe même à épaisseur supérieure à $15\ \mu\text{m}$; il n'est pas caractéristique des cellules à faible épaisseur en alignement planaire contrairement à ce qui été annoncé par Hatano et al. [4].

3.4.1.2 Transition de phase sous champ électrique

Résultats expérimentaux

Spectroscopie diélectrique Le principe de cette technique a été bien détaillé au chapitre II, par contre cette étude est consacrée à la présentation et à la discussion des propriétés diélectriques. Les mesures ont été effectuées en appliquant un signal sinusoïdal de très faible amplitude 0,25 V pic à pic et à offset nul ; c'est ainsi qu'on peut la considérer comme une étude sans champ électrique et en fonction de la température avec une gamme de fréquence qui varie de 10 Hz à 1 MHz, afin de caractériser la séquence de phases (en mesurant l'amplitude (A_0) et la fréquence de relaxation (f_c)). On observe deux types de modes (mode mou et mode de goldstone) dans les différentes phases de ce composé :

- * Dans les phases SmA et SmC_α^* : on observe uniquement la présence du mode mou d'amplitude faible ($\leq 0,2$) et de fréquence de relaxation élevée (≥ 10 kHz). On abaisse la température dans la phase SmC_α^* jusqu'à une valeur de $120,9^\circ C$ correspondant à la transition de phase $SmC_\alpha^* - SmC^*$ et à la disparition du mode mou observé dans les deux phases (SmA , SmC_α^*). Les évolutions en fonction de la température des caractéristiques de ce mode mou sont présentées sur la figure 3.26 ; On relève que l'amplitude croît à l'approche de la transition $SmC_\alpha^* - SmC^*$ avec une valeur égale à 0,2 ; par contre la fréquence de relaxation, qui a un comportement opposé, diminue d'environ 100 kHz loin de la transition à 10 kHz.

- * Dans la phase ferroélectrique SmC^* : le mode mou est dominé par le mode de goldstone qui est caractérisé par une amplitude élevée dans la gamme de température ($117-118,8^\circ C$). Cette amplitude diminue avec l'abaissement de la température (Figure 3.27) jusqu'à une valeur nulle à $T = 117^\circ C$; à cette température la texture rouge de la phase ferroélectrique SmC^* disparaît. Tout ceci confirme bien le phénomène de coexistence entre la phase ferroélectrique SmC^* avec une autre phase dans la gamme de température où l'on devrait avoir seulement la phase SmC_{FI1}^* . Ce résultat a été bien confirmé par Soltani et al. [16] lors de l'étude du composé C12HH qui présente la séquence de phase suivante : $SmA - SmC^* - SmC_{FI1}^* - SmC_{FI2}^* - SmC_A^*$, avec un large domaine de la phase ferroélectrique SmC^* qui peut permettre de mieux distinguer ce phénomène.

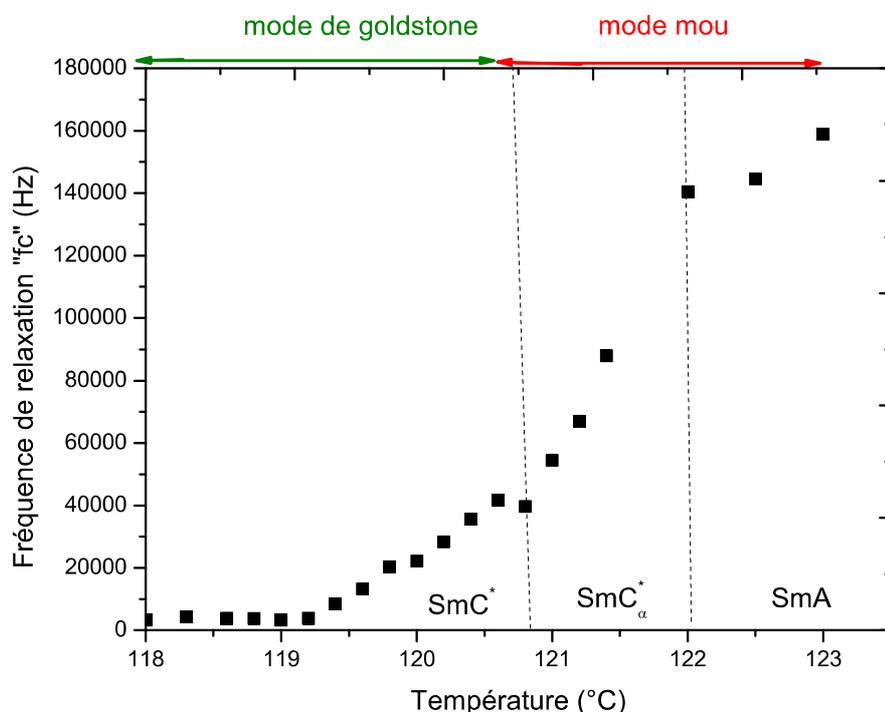


FIGURE 58 – Evolution de la fréquence de relaxation du mode dominant en fonction de la température aux transitions de phases $SmA-SmC_{\alpha}^*$ et $SmC_{\alpha}^*-SmC^*$.

On peut donc affirmer que l'observation microscopique et les mesures diélectriques permettent de mettre en évidence le même phénomène de coexistence entre deux phases.

* Dans la phase SmC_A^* pure et à partir de la température ($T = 116,9^{\circ}C$) le mode mou réapparaît avec la texture verte.

Les composés (C10F3 et C7F2) qui présentent une séquence de phase sans SmC^* ferroélectrique, ne sont pas sujets au phénomène de démixtion contrairement aux ((S) MHPOBC et C12HH [16]) où c'est le cas. On peut prouver que le phénomène de démixtion dépend de la phase ferroélectrique et non pas de la phase SmC_{FI}^* . A partir de ces résultats on peut dire que ce phénomène n'est pas dû à l'épaisseur mais il est induit par un effet de polarisation.

Le phénomène de coexistence disparaît suite à l'application d'un champ électrique contrairement au cas de l'étude diélectrique à champ nul.

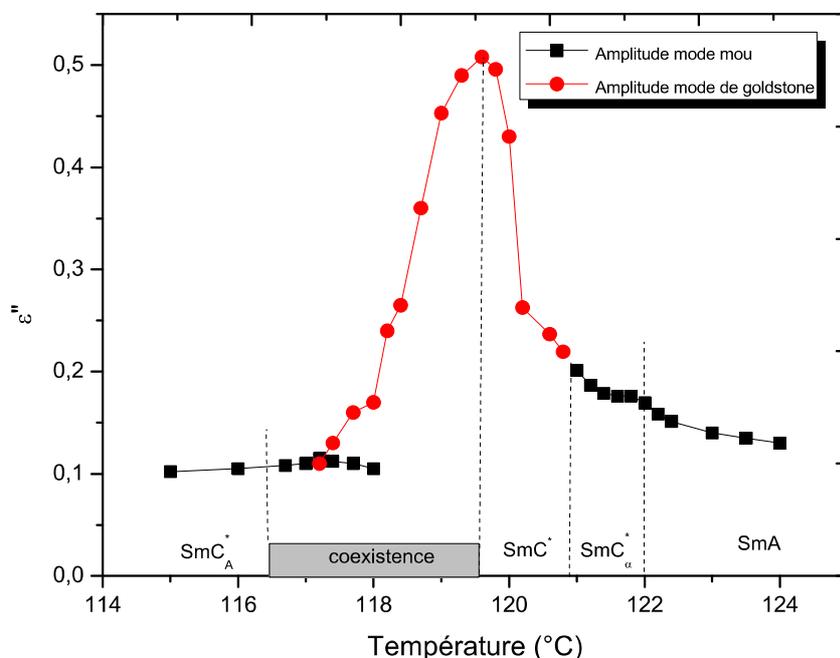


FIGURE 59 – Variation des amplitudes du mode mou et du mode de goldstone en fonction de la température.

Méthode à courant constant Cette technique a été également détaillée au chapitre II. On procède à la variation de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps à un courant constant de 5,4 nA ; les résultats obtenus pour les différentes phases du composé (S) MHPOBC sont représentés sur la figure 3.28.

* Pour la phase SmC_{α}^* (Figure 3.28.a) : pour une certaine valeur du champ $E = E_s$, ce dernier se stabilise jusqu'à la disparition complète de la phase initiale au profit d'une deuxième phase ; cette transition $SmC_{\alpha}^* - SmC^*$ est de premier ordre.

* Pour la phase SmC^* (Figure 3.28.b) : dans la gamme de température (117-120,9 °C) on observe deux plateaux. Le passage de la phase SmC^* enroulée vers son état déroulé a lieu à travers une phase intermédiaire qui est une phase ferroélectrique (probablement SmC_{FI1}^*), dans la zone où a été localisée le phénomène de démixtion.

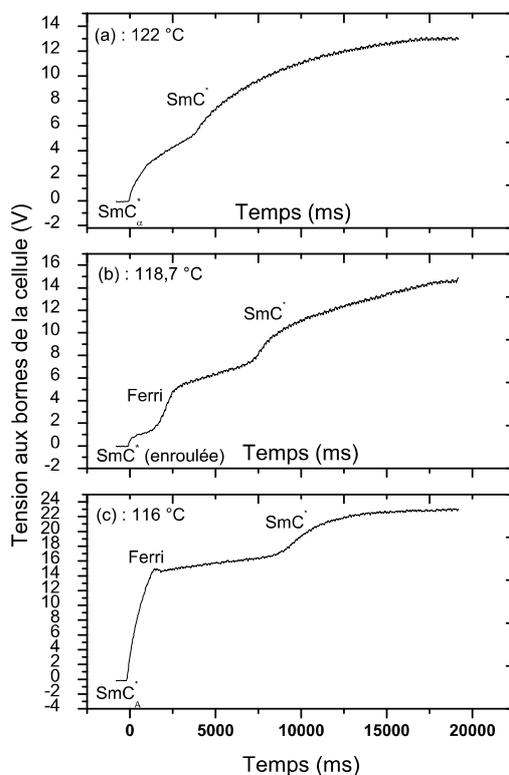


FIGURE 60 – *Courbes typiques montrant l'évolution de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps à un courant constant de 5,4 nA.*

* Pour la phase anticlinique pure SmC_A^* (en dessous de la température $T = 117^\circ C$) (Figure 3.28.c) : nous avons localisé un plateau avec une petite bosse tout à fait au début et qui correspondent respectivement aux transitions de phase SmC_A^* -Ferri et Ferri- SmC^* ; chaque transition de phase est accompagnée d'un changement de texture.

Mesures électro-optiques Cette technique a été également détaillée au chapitre II. On procède à la variation de la polarisation (P_s) suite à l'application d'un champ électrique en signal de forme carrée et de fréquence de 40 à 50 Hz avec une amplitude variable ; la température est maintenue fixe pour chaque exploration. Les résultats obtenus pour les différentes phases du composé (S) MHPOBC sont représentés sur la figure 3.29.

* A partir de la phase SmC_α^* (Figure 3.29.a) : on observe une transition directe de cette

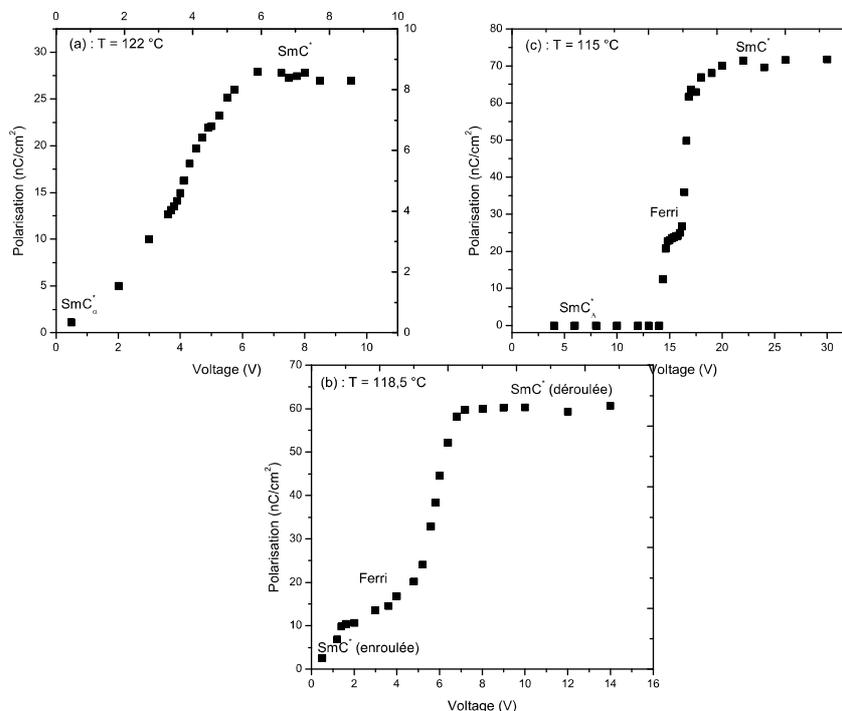


FIGURE 61 – Variation de la polarisation dans les différentes phases du composé en fonction du champ à une fréquence égale à 50 Hz.

phase paraélectrique (avec une polarisation nulle) vers la phase SmC^* à l'état déroulé avec une polarisation identique à celle correspondant à la saturation.

* A partir de la phase SmC^* (Figure 3.29.b) : on observe deux plateaux de polarisation. À champ faible on relève un premier plateau SmC^* (enroulée)-Ferri avec une polarisation de la phase intermédiaire ; en augmentant le champ un deuxième plateau de saturation Ferri- SmC^* (déroulée) se dessine indiquant le passage par une phase intermédiaire que nous appelons phase ferriélectrique probablement SmC^*_{FI1} .

* A partir de la phase SmC^*_A (Figure 3.29.c) : on observe aussi deux plateaux de polarisation correspondant aux transitions de phases SmC^*_A -Ferri et Ferri- SmC^* . Trois couleurs ont été clairement distinguées : vert clair dans la phase SmC^*_A , puis un vert foncé au niveau de la phase Ferri et enfin la phase SmC^* toujours jaunâtre.

En comparaison avec les résultats obtenus par la méthode à courant constant, nous confirmons que les états enroulés et déroulés de la phase SmC^* sont séparés par la phase SmC_{FI}^* .

3.4.2 Diagrammes de phases des composé (S) MHPOBC et (R) 12OF1M7

En combinant les différents résultats expérimentaux obtenus par l'analyse enthalpique différentielle, l'observation microscopique, la spectroscopie diélectrique, les mesures électrooptiques et la méthode à courant constant, on peut tracer un diagramme de phase presque complet (Figure 3.30) de ce composé sauf dans la zone où on a localisé le phénomène de coexistence (démixtion) entre les phases SmC^* et SmC_A^* . Ce même problème a été rencontré dans le composé (R) 12OF1M7, pour lequel on présentera sans détailler le diagramme de phase (E-T) (Figure 3.31) obtenu en combinant les résultats obtenus encore par ces différentes techniques.

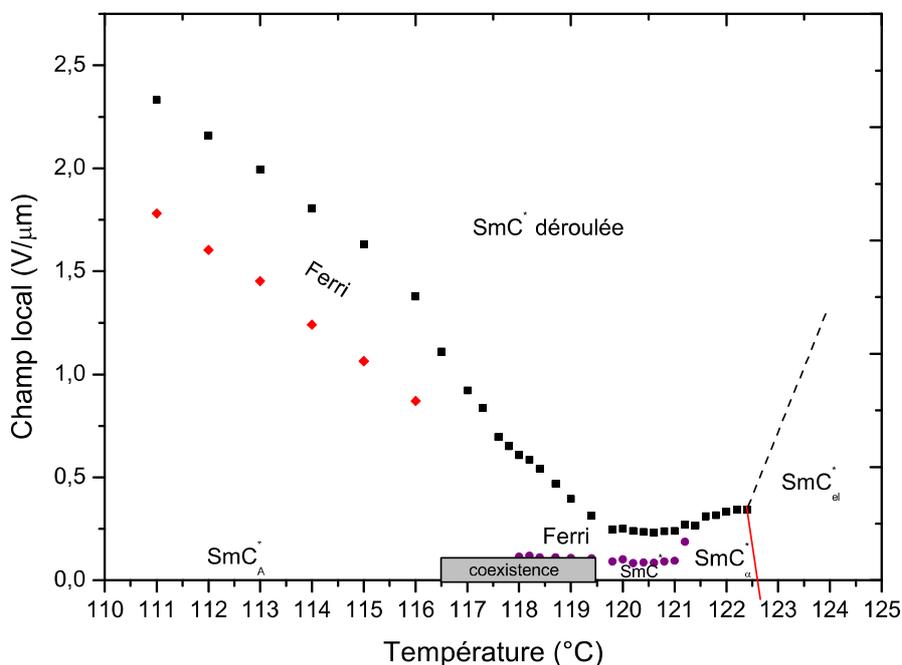


FIGURE 62 – *Diagramme de phase du composé (S) MHPOBC.*

Nous rappelons que le même comportement a été observé pour le composé C12HH étudié par notre équipe (Soltani et al. [16]) et dont les résultats confirment bien l'existence du phénomène de démixtion dans les cristaux liquides présentant la phase ferroélectrique SmC^* dans leur séquence de phases à champ nul; ils nous montrent que ce phénomène ne disparaît pas en augmentant l'épaisseur de la cellule. Au contraire la phase ferroélectrique SmC^* est responsable de l'apparition de ce phénomène de coexistence qui est dû à un effet de polarisation et non pas à un effet d'épaisseur.

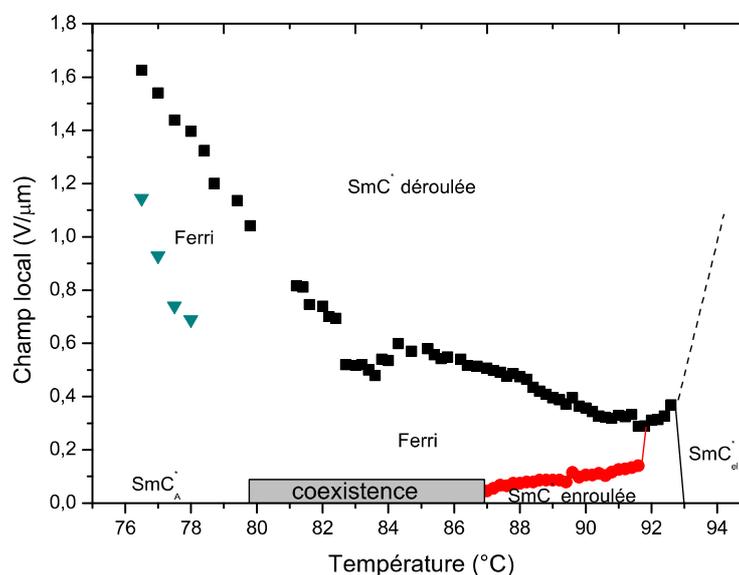


FIGURE 63 – *Diagramme de phase du composé (R) 12OF1M7.*

3.5 Conclusion

Des mesures expérimentales en fonction de la température et du champ électrique (AED, MOP, spectroscopie diélectrique, électro-optique et méthode à courant constant) ont permis d'établir les diagrammes de phase (E-T) des deux composés étudiés C10F3 et C7F2. En particulier, il a été vérifié que toutes les lignes tracées par ces techniques correspondent à des transitions de phase et non pas à des réorientations ou des réarrangements du directeur dans

une même phase. Par la suite, nous avons comparé ces deux diagrammes expérimentaux aux diagrammes de phase numériques (η, α) obtenus grâce à l'extension du modèle théorique de Hamaneh-Taylor élaborée par notre équipe en calculant une nouvelle expression de l'énergie libre et en ajoutant la contribution de la polarisation et du champ électrique; les résultats obtenus sont en accord avec l'expérience et permettent d'expliquer l'apparition d'une phase intermédiaire ferriélectrique (SmC_{FI1}^*). A la fin de ce chapitre, nous avons procédé à l'étude d'un autre type de composés (S) MHPOBC et (R) 12OF1M7 présentant la phase SmC^* dans leur séquence de phases à champ nul, où l'on observe clairement que la phase ferroélectrique SmC^* coexiste avec une autre phase paraélectrique dans une région où l'on devrait avoir uniquement la phase ferriélectrique. Pour cette raison on ne peut pas tracer toutes les lignes constituant le diagramme de phase complet pour ce type de composés surtout dans la zone de coexistence.

Un point commun est que, suite à l'application d'un champ électrique, on transite toujours vers l'état déroulé de la phase SmC^* soit directement soit par l'intermédiaire d'une phase ferriélectrique (SmC_{FI1}^* selon le modèle théorique).

Suite à l'étude sous champ électrique dans le cas des composés smectiques chiraux avec phase ferroélectrique SmC^* et afin de mieux localiser la séquence de phases de ce type de composés à champ nul, nous avons cherché à mettre au point de nouvelles méthodes de caractérisation en étudiant leurs propriétés optiques. On en détaillera le principe et on fournira les résultats dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] M. Johno, A. D. L. Chandani, J. Lee, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, I. Itoh, and T. Kitazume. *Proc. Jap. Display*, page 22, 1989.
- [2] Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, K. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, H. Orihara, and Y. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 :1757, 1990.
- [3] H. Dhaouadi, N. Bitri, S. Essid, T. Soltani, A. Gharbi, and J. P. Marcerou. *Phys. Rev. E*, 80 :031712, 2009.
- [4] J. Hatano, M. Harazaki, M. Sato, K. Iwauchi, S. Saito, and K. Murashiro. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 :4344, 1993.
- [5] V. Fredericks and V. Zolina. *V. Trans. Faraday Soc.*, 29 :919, 1933.
- [6] R. Barberi and G. Durand. *Appl. Phys. Lett.*, 58 :2907, 1991.
- [7] I. Dozov, P. M. Lagarde, E. Polossat, I. Lelidis, M. Giocondo, and G. Durand. *Proc. SPIE*, 61 :3015, 1997.
- [8] H. Orihara, A. Fajar, and V. Bourny. *Phys. Rev. E*, 5 :62, 2002.
- [9] H. Allouchi, M. Cotrait, M. Laguerre, J. Rouillon, J.P. Marcerou, and H.T. Nguyen. *Liq. Cryst.*, 25 :207, 1998.
- [10] A. D. Défontaines and J. Prost. *Phys. Rev. E*, 47 :1184, 1993.
- [11] S. Essid, M. Manai, A. Gharbi, J.P. Marcerou, J.C. Rouillon, and H.T. Nguyen. *Liq. Cryst.*, 31 :1185, 2004.
- [12] H. Orihara, Y. Naruse, M. Yagyu, A. Fajar, and S. Uto. *Phys. Rev. E*, 72 :040701, 2005.
- [13] V. Manjuladevi and J. K. Vij. *Liq. Cryst.*, 34 :963, 2007.
- [14] F. Ghouddoussi, M. A. Pantea, P. H. Keyes, R. Naik, and P. P. Vaishnava. *Phys. Rev. E*, 68 :051706, 2003.
- [15] M. Manai, A. Gharbi, S. Essid, M. F. Achard, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, and J. C. Rouillon. *Ferroelectrics*, 343 :27, 2006.
- [16] T. Soltani, N. Bitri, H. Dhaouadi, A. Gharbi, and J. P. Marcerou. *Liq. Cryst.*, 2009.

Chapitre 4

Les propriétés optiques du composé smectique chiral MHPOBC

Les cristaux liquides smectiques chiraux peuvent présenter différentes phases tiltées. L'étude de certains composés effectuée dans le chapitre précédent, nous a permis de montrer que, suite à l'application d'un champ électrique, on transite toujours vers la phase ferroélectrique SmC^* déroulée avec la possibilité de passer par une phase intermédiaire (SmC_{FI}^* selon le modèle théorique de H&T). Nous avons construit les diagrammes de phase (E-T) de deux composés (C10F3 et C7F2) ne présentant pas la phase SmC^* dans leur séquence de phases à champ nul. L'étude d'un autre type de composé (MHPOBC et 12OF1M7) présentant la phase ferroélectrique SmC^* a permis de mettre en évidence un problème de coexistence entre une phase paraélectrique et une autre ferroélectrique. Pour bien localiser la séquence de phases sans rencontrer le phénomène de démixtion, nous allons procéder à une nouvelle étude optique basée sur la méthode de conoscopie à balayage du composé MHPOBC, par rotation de l'échantillon et en analysant l'ellipticité de la lumière transmise. Nous cherchons à mesurer les indices de réfraction, la biréfringence, le pouvoir rotatoire optique et la gyrotropie d'un cristal liquide uniaxial. Leur détermination est utile car elle nous donne des informations sur l'hélicité macroscopique et l'angle de tilt θ dans les différentes phases ainsi que sur la structure des phases.

* La première partie de ce chapitre sera consacrée aux propriétés optiques des phases

chirales et biréfringentes ; par la suite nous présenterons les résultats à propos des investigations effectuées sur la biréfringence et l'activité optique dans les phases smectiques chirales.

* Dans la partie suivante nous déterminerons les températures de transition de phase en étudiant les différentes grandeurs optiques (indice de réfraction, biréfringence et pouvoir rotatoire optique) caractéristiques du composé smectique chiral (S)MHPOBC ; les résultats obtenus seront présentés et discutés.

4.1 Les propriétés optiques des phases chirales et biréfringentes

4.1.1 Propagation de la lumière dans une phase smectique chirale

Pour étudier les différentes grandeurs optiques (indice de réfraction (ordinaire et extraordinaire), pouvoir rotatoire optique (PRO) et gyrotropie) concernant les cristaux liquides smectiques chiraux, on rappellera en premier lieu les tenseurs diélectriques (on se contentera de détailler uniquement la phase SmC^*), ensuite il sera question de résoudre l'équation d'onde qui permettra de fournir les différents modes possibles qui peuvent se propager afin de déterminer les grandeurs optiques caractéristiques de ces composés.

4.1.1.1 Tenseurs diélectriques dans les phases smectiques chirales

Dans les différents composés smectiques chiraux, qui sont des milieux diélectriques anisotropes, la relation entre le champ électrique \vec{E} et le vecteur déplacement électrique \vec{D} peut s'écrire localement :

$$\vec{D}(z) = \varepsilon^{eff} \vec{E}(z) \Leftrightarrow D_i(\vec{r}) = \bar{\varepsilon} \delta_{ik} E_k(\vec{r}) + \gamma_{ijk} \partial_j E_k(\vec{r}) + \sum_{m=-2,+2} \varepsilon^m e^{imqz} T_{ik}^m E_k(\vec{r}) \quad (52)$$

où ε^{eff} est le tenseur effectif du milieu (ce tenseur a la période p de l'hélice), la direction z est la normale aux couches, q est le vecteur d'onde de l'hélice.

Le premier terme dans l'équation (4.1) donne la moyenne de l'indice de réfraction $n = \sqrt{\bar{\varepsilon}}$. Le deuxième terme, appelé gyrotropie [1, 2], décrit l'activité optique ordinaire que l'on trouve

dans les liquides chiraux ou solides comme le quartz [3]. Le dernier terme développé dans la base des tenseurs T^m , décrit la précession d'une structure locale qui est anisotrope dans le plan de la couche et effectue une rotation autour de la normale aux couches z avec un pas $p = 2\pi/q$.

Tout d'abord et pour des raisons de simplification dans les calculs on pourra inverser la relation $\vec{D}(z) = \varepsilon^{eff} \vec{E}(z)$ en $\vec{E}(z) = \zeta^{eff} \vec{D}(z)$ (surtout pour calculer les indices dans un milieu anisotrope). Le tenseur ζ^{eff} est tout simplement $(\varepsilon^{eff})^{-1}$, on a $\varepsilon_{ik} \zeta_{kj} = \delta_{ij}$ (avec δ_{ij} tenseur de Kronecker).

Les éléments T_{ik}^m des tenseurs de base T^m se transforment en $exp^{-im\varphi} T_{ik}^m$ après une rotation d'angle φ autour de la normale aux couches; ces tenseurs s'écrivent comme suit :

$$T^0 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad T^{\pm 1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \pm i \\ 1 & \pm i & 0 \end{pmatrix} \quad T^{\pm 2} = \begin{pmatrix} 1 & \pm i & 0 \\ \pm i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (53)$$

Par exemple, dans la phase SmC^* supposée être faiblement biaxe mais pouvant être considérée comme une phase uniaxe localement tiltée d'un angle θ par rapport à la normale aux couches, la matrice de représentation du tenseur diélectrique dans le référentiel local est diagonale et s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (54)$$

Si nous voulons déterminer le tenseur diélectrique dans le référentiel du laboratoire (O,x,y,z) qui ne coïncide pas avec le référentiel local ($O',1,2,3$), cela est possible à partir de la transformation $\varepsilon^{eff} = T^{-1} \varepsilon T$ (T étant une matrice de transformation que nous pouvons établir par la multiplication de quelques matrices de rotation appropriées). Ces matrices de rotation ont été choisies en fonction des angles élémentaires (θ, φ) (Figure 4.1). Le premier est évidemment l'angle d'inclinaison θ , tel que le vecteur directeur \vec{n} est positionné sur un cône smectique de demi-angle θ . Le second choisi est l'angle azymutal $\varphi(z)$ autour de l'axe z .

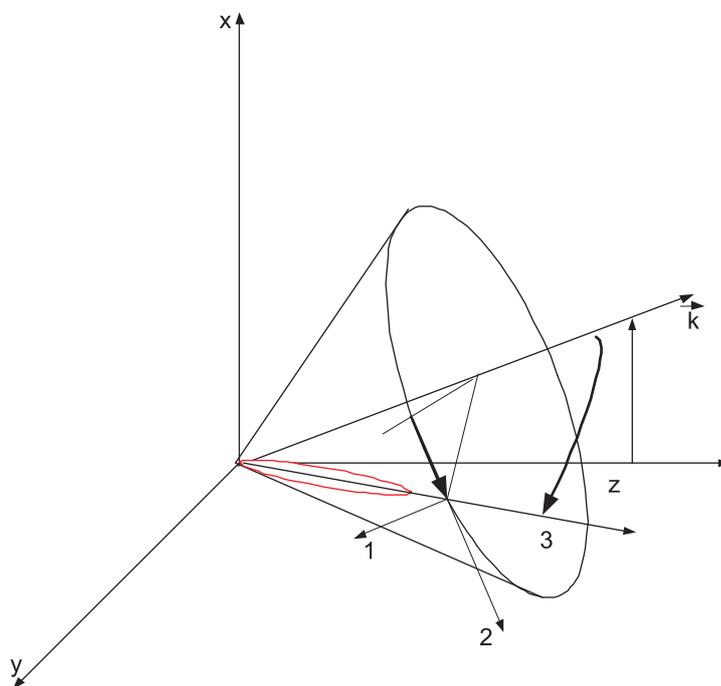


FIGURE 64 – Schémas des angles phénoménologiques dans le repère local (1,2,3) et le repère du laboratoire (x,y,z).

Par la suite, nous retrouvons les éléments du tenseur diélectrique dans le référentiel du laboratoire (O,x,y,z), en tenant compte de l'hélice (en remplaçant φ par $\varphi(z) = qz$ où $q = 2\pi/p$). On obtient alors le tenseur diélectrique suivant :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{eff}(z) = & \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} + \frac{\varepsilon_a}{2} \cdot \sin^2 \theta & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} + \frac{\varepsilon_a}{2} \cdot \sin^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \cdot \cos^2 \theta \end{pmatrix} \\ & + \frac{\varepsilon_a}{2} \sin^2 \theta \begin{pmatrix} \cos 2qz & \sin 2qz & 0 \\ \sin 2qz & -\cos 2qz & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & + \frac{\varepsilon_a}{2} \sin 2\theta \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos qz \\ 0 & 0 & \sin qz \\ \cos qz & \sin qz & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (55)$$

Le premier terme est la moyenne du tenseur diélectrique de la phase SmC^* où les indices de réfraction varient avec l'angle de tilt θ . Le deuxième et le troisième terme sont caractéristiques de la phase SmC^* chirale et hélicoïdale. On pose : $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ et $\varepsilon_a = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})$

où ε_{\parallel} et ε_{\perp} sont les constantes diélectriques du tenseur local uniaxial avant la précession.

D'autre part, dans cette phase SmC^* modélisée comme une phase uniaxiale tiltée, les coefficients de développement T^m s'écrivent [4] :

$$\varepsilon^0 = \frac{\varepsilon_a}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right); \varepsilon^{\pm 1} = \frac{\varepsilon_a}{2} \sin \theta \cos \theta; \varepsilon^{\pm 2} = \frac{\varepsilon_a}{4} \sin^2 \theta. \quad (56)$$

ε^0 , $\varepsilon^{\pm 1}$ et $\varepsilon^{\pm 2}$ sont les coefficients ε^m ($m = 0, \pm 1, \pm 2$) et θ est l'angle de tilt.

De même pour $\zeta = 1/\varepsilon$:

$$\zeta^0 = \frac{\zeta_a}{2} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right); \zeta^{\pm 1} = \frac{\zeta_a}{2} \sin \theta \cos \theta; \zeta^{\pm 2} = \frac{\zeta_a}{4} \sin^2 \theta. \quad (57)$$

4.1.1.2 Equations de Maxwell, équation d'onde et modes propres de propagation

Equations de Maxwell et équation d'onde Les équations de Maxwell, dans le cas des milieux diélectriques linéaires, anisotropes, non magnétiques et inhomogènes, s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (58)$$

On s'intéresse à la propagation d'une onde électromagnétique plane $\vec{E}(z, t) = \vec{E}(z)e^{-i\omega t}$, le long de l'axe hélicoïdal Oz. L'équation d'onde, décrivant cette propagation et obtenue à partir des équations de Maxwell, est :

$$\nabla^2 \vec{E} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{D} = \vec{0}. \quad (59)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide et $\vec{\nabla}_z = -i \vec{k} = -in \vec{k}_0$ (n indice, \vec{k}_0 vecteur d'onde dans le vide).

Modes propres de propagation

Indices de réfraction dans un milieu uniaxe Dans le cas de la propagation d'une onde plane dans une phase anisotrope uniaxe chirale avec un axe optique de direction fixe dans l'espace et faisant un angle α avec le vecteur d'onde \vec{k} , dans un repère où "z" est la direction de propagation (le vecteur d'onde $\vec{k} = k \vec{u}(z)$) et x la direction normale commune à \vec{k} et à \vec{n} , les coefficients ϵ_{ij} et ζ_{ij} s'écrivent :

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} \cos^2 \alpha + \epsilon_{//} \sin^2 \alpha & \epsilon_a \sin \alpha \cos \alpha \\ 0 & \epsilon_a \sin \alpha \cos \alpha & \epsilon_{\perp} \sin^2 \alpha + \epsilon_{//} \cos^2 \alpha \end{pmatrix} \quad (60)$$

$$\zeta_{ij} = \begin{pmatrix} \zeta_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \zeta_{\perp} \cos^2 \alpha + \zeta_{//} \sin^2 \alpha & \zeta_a \sin \alpha \cos \alpha \\ 0 & \zeta_a \sin \alpha \cos \alpha & \zeta_{\perp} \sin^2 \alpha + \zeta_{//} \cos^2 \alpha \end{pmatrix}$$

Et par la suite l'équation de propagation (4.8) s'écrit :

$$-k^2 \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ 0 \end{pmatrix} + k^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (61)$$

Comme on est dans un repère où l'axe z est parallèle au vecteur d'onde \vec{k} , seules les composantes de \vec{D} dans le plan xy seront retenues; on obtient alors :

$$\begin{pmatrix} -k^2 \zeta_{\perp} + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 & 0 \\ 0 & -k^2 (\zeta_{\perp} \cos^2 \alpha + \zeta_{//} \sin^2 \alpha) + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (62)$$

Il y a deux ondes propres "ordinaire" et "extraordinaire" polarisées rectilignement avec des valeurs propres k_0 et k''_e qui diagonalisent le déterminant précédent :

$$\text{ordinaire} \quad n' = n_o, k_o = n_o \left(\frac{\omega}{c}\right), D_o = \begin{pmatrix} D_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (63)$$

$$\text{extraordinaire} \quad n''^{-2} = n_o^{-2} \cos^2 \alpha + n_e^{-2} \sin^2 \alpha, k''_e = n'' \left(\frac{\omega}{c}\right), D_e = \begin{pmatrix} 0 \\ D_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (64)$$

Dans un tel cas, la mesure des indices optiques donne une détermination de l'angle de tilt $\theta(T)$ à l'aide des formules (4.4 et 4.5)

La gyrotropie dans un milieu uniaxe Dans la formule (4.1), dans le cas d'une phase anisotrope chirale où la direction des axes optiques est fixe dans l'espace, l'expression reliant le vecteur déplacement électrique \vec{D} et le champ électrique \vec{E} s'écrit :

$$D_i = \varepsilon_{ik} E_k + \gamma_{ijk} \partial_j E_k \quad (65)$$

$$\text{avec} \quad k_0 \gamma_{ijk} = e_{ilk} g_{lj}$$

Et en faisant l'inverse :

$$E_i = \zeta_{ik} D_k + \Gamma_{ijk} \partial_j D_k \quad (66)$$

$$\text{avec} \quad k_0 \Gamma_{ijk} = e_{ilk} G_{lj}$$

Le terme γ_{ijk} de cette équation décrit la gyrotropie c'est à dire une généralisation du pouvoir rotatoire optique des liquides chiraux ordinaires (comme les solutions de glucose) ou des cristaux de quartz alpha. Ce coefficient du terme gradient s'écrit habituellement pour une longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi/k_0$:

$$k_0\gamma_{ijk} = e_{ilk}g_{lj} \quad (67)$$

où g_{lj} est le tenseur gyrotropique à deux coefficients g_{\parallel} et g_{\perp} dans un système uniaxe, alors que e_{ilk} est le tenseur totalement antisymétrique de Levi-Civita. Le reste des tenseurs (ε_{ik} , ζ_{ik} , G_{lj}) sont des tenseurs uniaxes. La détermination expérimentale de ces coefficients donne essentiellement des informations sur le pas de l'hélice dans les phases très torsadées, comme la phase SmC_{α}^* [2, 5, 6], où le pouvoir rotatoire optique n'est pas mesurable. Dans la littérature on utilise souvent les couples ε_{ik} et g_{lj} ; mais pour simplifier les calculs comme ce fut le cas lors de l'étude des indices de réfraction, on travaille avec ζ_{ik} et G_{lj} tels que : $\zeta_{\perp} = 1/\varepsilon_{\perp}$, $\zeta_{\parallel} = 1/\varepsilon_{\parallel}$, $G_{\parallel} \simeq g_{\parallel}/\varepsilon_{\perp}^2$ et $G_{\perp} \simeq g_{\perp}/\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\parallel}$.

Dans le cas de la propagation d'une onde plane dans une phase anisotrope uniaxe chirale, avec un axe optique de direction fixe dans l'espace et faisant un angle α avec le vecteur d'onde \vec{k} , z étant la direction de propagation, le tenseur diélectrique s'écrit :

$$\zeta_{ij}^{eff} = \begin{pmatrix} \zeta_{\perp} & in(G_{//} \cos^2 \alpha + G_{\perp} \sin^2 \alpha) & -in(G_{//} - G_{\perp}) \sin \alpha \cos \alpha \\ -in(G_{//} \cos^2 \alpha + G_{\perp} \sin^2 \alpha) & \zeta_{\perp} \cos^2 \alpha + \zeta_{//} \sin^2 \alpha & \zeta_a \sin \alpha \cos \alpha \\ in(G_{//} - G_{\perp}) \sin \alpha \cos \alpha & \zeta_a \sin \alpha \cos \alpha & \zeta_{\perp} \sin^2 \alpha + \zeta_{//} \cos^2 \alpha \end{pmatrix} \quad (68)$$

Comme on se place dans un repère où l'axe z est parallèle au vecteur d'onde \vec{k} , seules les composantes dans le plan xy sont retenues et on doit diagonaliser :

$$\zeta_{ij}^{eff} = \begin{pmatrix} \zeta_{\perp} & in(G_{//} \cos^2 \alpha + G_{\perp} \sin^2 \alpha) \\ -in(G_{//} \cos^2 \alpha + G_{\perp} \sin^2 \alpha) & \zeta_{\perp} \cos^2 \alpha + \zeta_{//} \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \quad (69)$$

Les ondes propres sont elliptiques gauche et droite avec (presque) la même ellipticité κ .

$$\zeta_{ij}^{eff} \begin{pmatrix} 1 \\ -i\kappa \end{pmatrix} = \lambda' \begin{pmatrix} 1 \\ -i\kappa \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \zeta_{ij}^{eff} \begin{pmatrix} -i\kappa \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda'' \begin{pmatrix} -i\kappa \\ 1 \end{pmatrix} \quad (70)$$

κ et $-1/\kappa$ sont la grande et la petite racine de :

$$\kappa^2 - \kappa \frac{(\zeta_{\parallel} - \zeta_{\perp}) \sin^2 \alpha}{n(G_{\parallel} \cos^2 \alpha + G_{\perp} \sin^2 \alpha)} - 1 = 0. \quad (71)$$

Deux cas sont possibles suivant la valeur de α :

1. $\alpha = 0$: l'onde se propage le long de l'axe optique avec un pouvoir rotatoire, comme dans le cas isotrope, avec des ondes propres circulaires gauche et droite ($\kappa = 1$).
2. $\alpha \neq 0$: on doit mesurer l'ellipticité du mode propre pour déterminer les deux coefficients de gyrotropie.

Pouvoir rotatoire optique (PRO) Dans le cas de la propagation d'une onde plane dans la direction de l'axe hélicoïdal, on a pu établir après un calcul assez long [7] et en restant dans le cadre d'une incidence normale (conformément aux expériences), une solution des équations de Maxwell (4.7) avec deux paires d'ondes planes polarisées circulairement gauche (indice "+") et droite (indice "-") :

$$\begin{aligned} A_+ e^{-i(K_1+q)z} + A_- e^{-i(K_1-q)z}, \\ B_+ e^{-i(K_2+q)z} + B_- e^{-i(K_2-q)z}, \end{aligned}$$

Ces équations admettent quatre valeurs possibles de K groupées en deux paires : $\pm K_1$ et $\pm K_2$ et vérifiant :

$$\begin{aligned}
K_1^2 &= n^2 \frac{\omega^2}{c^2} + q^2 - \sqrt{4n^2 \frac{\omega^2}{c^2} q^2 + \Delta k^4}, \\
K_2^2 &= n^2 \frac{\omega^2}{c^2} + q^2 + \sqrt{4n^2 \frac{\omega^2}{c^2} q^2 + \Delta k^4}, \\
n^2 &= \varepsilon_{\perp} + \frac{1}{2} \tilde{\varepsilon}_a \sin^2 \theta.
\end{aligned}$$

par exemple, dans la phase SmC^* : $\tilde{\varepsilon}_a = (\varepsilon_a \varepsilon_{\perp}) / (\varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta)$; avec n indice moyen dans le plan des couches, $q = 2\pi/p$ (vecteur d'onde de l'hélice de pas p).

Les valeurs des coefficients A et B sont fixées par les valeurs de q , λ ($\lambda = 2\pi c/\omega$: longueur d'onde de la lumière dans le vide) et on a aussi $\lambda_0 = np$ (longueur d'onde à la réflexion sélective). On distingue plusieurs régimes de propagation de ces ondes circulaires, dont ceux correspondant aux cas suivants :

a- $\lambda_0 \ll p$ (limite de Mauguin, $q \rightarrow 0$) : Dans ce cas les amplitudes sont égales ($A_+/A_- = B_+/B_- = 1$). On retrouve la limite de Mauguin ; on peut avoir dans cette limite un mode qui est formé par deux ondes polarisées circulairement qui se combinent dans l'échantillon pour donner une polarisation linéaire qui tourne en suivant exactement le pas de l'hélice.

b- λ est différente du pas de l'hélice : La lumière polarisée rectilignement à l'entrée de l'échantillon ressort de la même façon polarisée rectilignement mais déviée d'un angle par unité de longueur ρ . La théorie de ce pouvoir rotatoire optique (PRO) a été développée pour la première fois par De Vries [8, 4] dans les cholestériques. La résolution de l'équation d'onde (4.8) conduit à l'expression de ce pouvoir rotatoire optique qui s'écrit, pour une incidence normale, par la formule de De Vries :

$$\rho = (\varepsilon^{\pm 2})^2 \frac{\pi p^3}{\pi^4 \lambda^2 (\frac{\lambda^2}{n^2} - p^2)} \quad (72)$$

où n est l'indice moyen dans le plan des couches, λ/n est la longueur d'onde du laser dans l'échantillon, p est le pas de l'hélice et $\varepsilon^{\pm 2}$ est le coefficient de $T^{\pm 2}$ dans l'équation (4.1)

montrant que le pouvoir rotatoire optique est lié à l'anisotropie locale. Cette formule est le résultat d'un calcul théorique exact qui ne dépend que des trois paramètres p et $\varepsilon^{\pm 2}$ et n .

c- Réflexion sélective : Lorsque le vecteur d'onde de l'hélice est compris entre deux valeurs :

$$\frac{n^2\omega^2}{c^2} - \Delta k^2 \leq q^2 \leq \frac{n^2\omega^2}{c^2} + \Delta k^2 \quad (73)$$

On l'appelle bande de réflexion sélective; des perturbations se produisent : l'onde incidente polarisée rectilignement donne lieu à deux ondes polarisées circulairement, une est réfléchie totalement et l'autre est transmise.

4.1.2 Investigations simultanées de la biréfringence et de l'activité optique dans les phases chirales

4.1.2.1 Caractérisation de la biréfringence

Quand un milieu biréfringent, avec des indices ordinaire (n') et extraordinaire (n'') dans les directions x' et x'' , est éclairé avec une onde plane monochromatique polarisée linéairement à un angle θ_P de la direction x' , à la sortie la polarisation est elliptique avec un grand axe à un angle θ_Q de la direction x' (Figure 4.2), tel que :

$$tg(2\theta_Q) = tg(2\theta_P) \cos \varphi \quad (74)$$

où l'angle φ (différence de phase entre les rayons ordinaire et extraordinaire) est une fonction de n' et n'' , c'est-à-dire des indices principaux (n_e et n_o) et de l'angle α entre l'axe optique et le faisceau lumineux, qui donnent l'expression de la différence de marche ($\delta \simeq \Delta n.e$) à travers une lame cristalline entre les deux ondes ordinaire et extraordinaire (voir Annexe). Un deuxième angle ψ , qui est directement lié à l'ellipticité de l'onde à la sortie du milieu, est

donné par la relation :

$$\operatorname{tg}\psi = s \frac{a}{A} = \frac{\sin \varphi \operatorname{tg}(\theta_P)}{1 + \cos \varphi \operatorname{tg}(\theta_P) \operatorname{tg}(\theta_Q)} \quad (75)$$

où s est le signe de l'ellipticité (+1 pour une rotation directe, -1 pour l'inverse), a et A représentent respectivement le petit et le grand axe de l'ellipse, θ_Q et ψ oscillent en quadrature de phase de θ_P à $-\theta_P$ avec les positions remarquables ($\psi = 0 \Leftrightarrow \theta_Q = \pm\theta_P$) et ($\theta_Q = 0 \Leftrightarrow \psi = \pm\theta_P$).

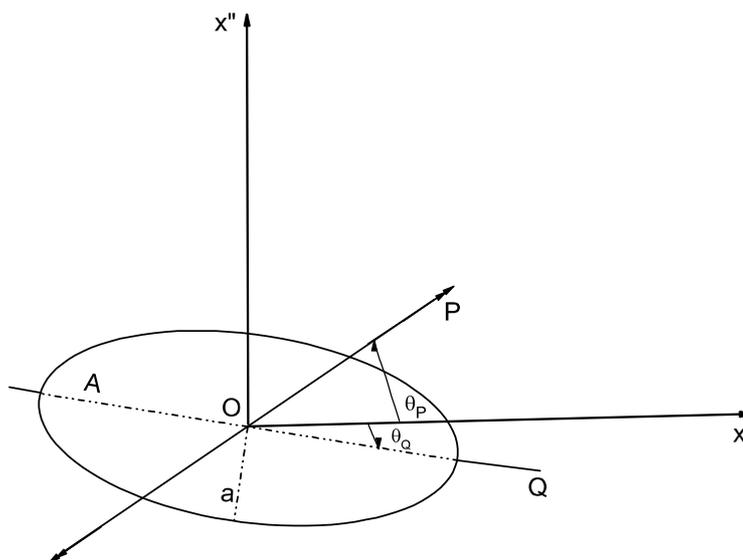


FIGURE 65 – Les polarisations des faisceaux à l'entrée (P) et à la sortie (Q) d'un milieu biréfringent. x' et x'' sont les normales à la direction de propagation z .

Caractérisation de la biréfringence sur une figure conoscopique Une figure conoscopique typique d'un milieu uniaxe est générée lorsqu'un échantillon placé entre deux polariseurs croisés est éclairé suivant son axe optique par une lumière fortement convergente; en passant à travers l'échantillon, chaque rayon sera divisé en deux faisceaux (un rayon ordinaire et un rayon extraordinaire) (Figure 4. 3). Sur cette figure on observe une croix le long des axes du

polariseur et de l'analyseur ainsi que des cercles concentriques. La croix correspond à un angle $\theta_P = 0$ pour une branche et $\theta_P = 90^\circ$ pour l'autre. Les cercles concentriques correspondent à des angles où le déphasage $\varphi = 2k\pi$ ($k=1,2,3,\dots$), selon la formule qui peut être écrite sous une forme qui n'implique pas n' et n'' (voir Annexe) :

$$\varphi = 2\pi \frac{(n_e - n_o)}{n_e} \frac{e}{\lambda_0} \frac{\sin^2 \alpha}{\sqrt{n_e n_o - \sin^2 \alpha}} \quad (76)$$

où α est l'angle de rotation de la cellule portant l'échantillon, e est l'épaisseur du milieu biréfringent et λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

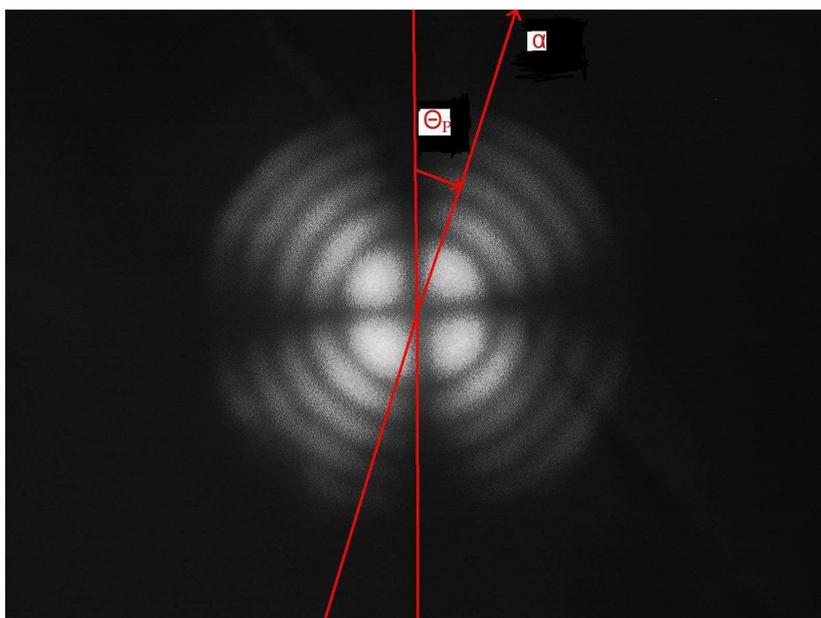


FIGURE 66 – *Figure conoscopique d'un cristal liquide smectique chiral uniaxial. Il y'a un seul axe optique dans la direction perpendiculaire au plan de la figure.*

4.1.2.2 simulation et première analyse

Avant d'entamer l'étude expérimentale par la méthode de conoscopie à balayage (voir chapitre II) qui a été conçue pour mesurer les angles θ_P , θ_Q ainsi que ψ et qui a permis de caractériser les indices optiques et l'activité optique d'un échantillon biréfringent et chiral, nous

avons simulé par un petit programme du logiciel Maple les variations $(\theta_Q - \theta_P)$ et ψ en fonction de l'angle α dans un échantillon uniaxial (Figure 4.4) en combinant les formules (4.23)-(4.25) [9]. Si la polarisation à l'entrée de l'échantillon est à un angle $\theta_P = -22,5^\circ$ de la direction

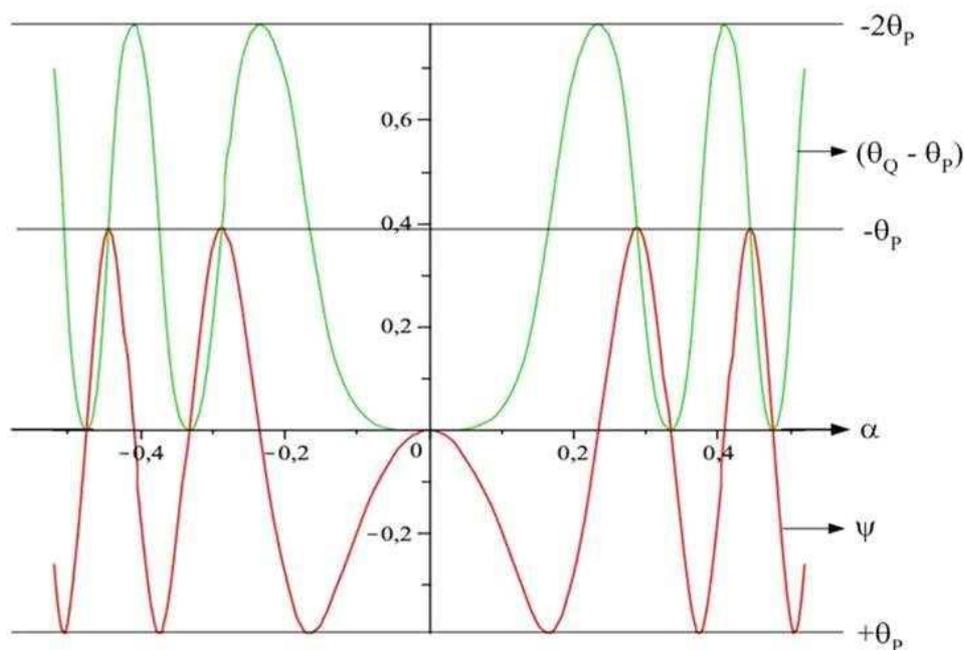


FIGURE 67 – Les angles de rotation à une valeur fixe de la longueur d'onde λ , dans un milieu uniaxial. $(\theta_Q - \theta_P)$ (courbe rouge) et l'ellipticité ψ (courbe verte) en fonction de l'angle de rotation de la cellule α .

ordinaire x , le premier angle $(\theta_Q - \theta_P)$ change périodiquement de 0° à 45° obéissant à la loi de l'équation (4.23). Le second angle est l'ellipticité ψ , comme décrit dans l'équation (4.24) ; il oscille entre $\pm\theta_P$ c'est-à-dire $\pm 22,5^\circ$ (Figure 4.4). Les variations mesurées expérimentalement des angles $(\theta_Q - \theta_P)$ et ψ en fonction de l'angle α de la rotation de la cellule sont semblables à aux prévisions théoriques. La période des oscillations correspond aux occurrences des cercles noirs de la figure conoscopique (Figure 4.3) ; dans le paragraphe précédent nous avons précisé que sur un diamètre de la figure conoscopique les cercles concentriques correspondent à des ondes ordinaires et extraordinaires qui se propagent dans l'échantillon et interfèrent à la sortie de la cellule avec une différence de marche δ multiple entier de la longueur d'onde λ utilisée ($\delta = k\lambda$).

Pouvoir rotatoire optique à partir des simulations La principale différence entre les phases SmA et SmC_A^* d'un composé smectique chiral (S)MHPOBC (Figure 4.5 et 4.6), est que l'angle apparent ($\theta_Q - \theta_P$) devient négatif à l'incidence normale ($\alpha = 0$) dans la phase SmC_A^* (résultats expérimentaux qui seront détaillés plus plus tard). Cela est dû à l'existence d'une structure locale anisotrope qui précède autour de la normale aux couches en induisant une rotation de la polarisation de la lumière qui est le pouvoir rotatoire optique (PRO). L'étude de ce comportement se fait de la manière habituelle [10, 11, 12, 13, 14] à l'incidence normale par la mesure de la rotation apparente ($\theta_Q - \theta_P$) d'un faisceau polarisé linéairement en vérifiant que l'ellipticité est nulle.

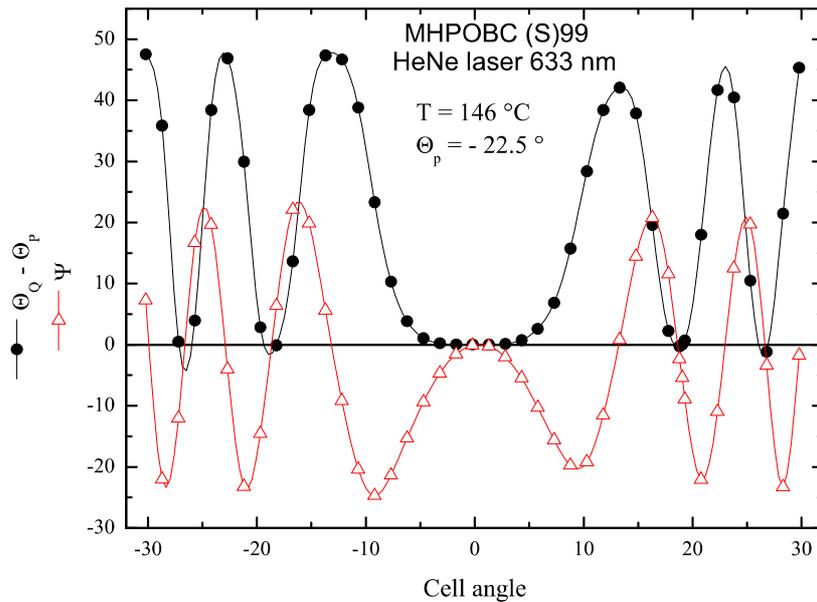


FIGURE 68 – Les angles de rotation à une longueur d'onde $\lambda = 632,8\text{ nm}$, dans la phase uniaxiale SmA . ($\theta_Q - \theta_P$) (●) et l'ellipticité ψ (△) en fonction de l'angle de rotation de la cellule α .

Gyrotropie à partir des simulations En principe le terme de gyrotropie pourrait être donné par la détermination de l'ellipticité des modes propres en fonction de l'angle α . Nous reportons cette expérience à plus tard, après une prochaine modification de notre montage.

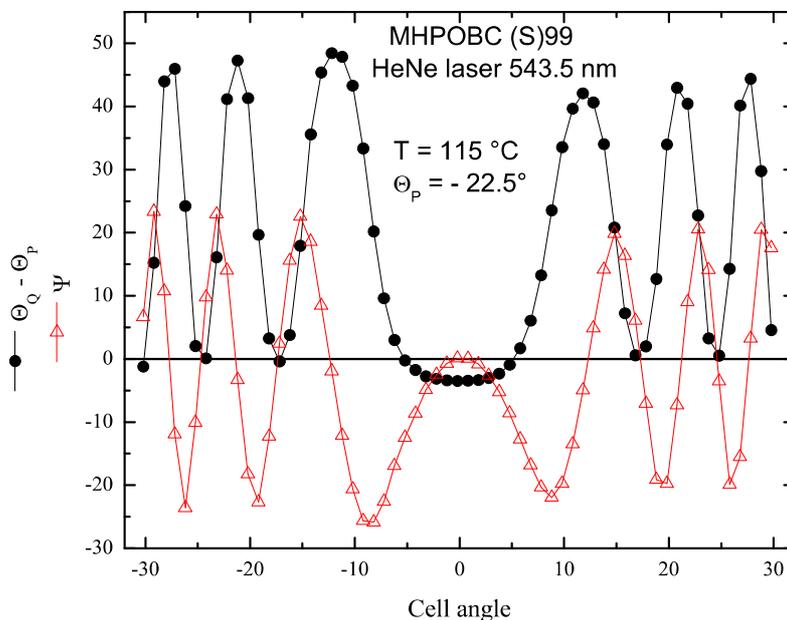


FIGURE 69 – Les angles de rotation à une longueur d’onde $\lambda = 543,5 \text{ nm}$, dans la phase uniaxiale SmC_A^* . $(\theta_Q - \theta_P)$ (\bullet) et l’ellipticité ψ (Δ) en fonction de l’angle de rotation de la cellule α .

Une vérification rigoureuse des calculs nécessaires et un test à l’aide d’un échantillon de quartz α plus facilement manipulable.

4.2 Etude des propriétés optiques du composé de référence MH-POBC

Dans cette partie nous revenons sur une étude expérimentale effectuée par la méthode de conoscopie à balayage (décrite au chapitre II), en procédant à une rotation de l’échantillon ; l’analyse de l’ellipticité de la lumière transmise est un outil précis qui permet de mesurer les deux indices de réfraction (n_e et n_o) et l’activité optique d’un cristal liquide uniaxe. Cette méthode sera testée avec le composé de référence (99 % (S), 1 % (R)) MHPOBC.

4.2.1 Le composé de référence MHPOBC

Dans ce chapitre toute notre étude est basée sur le composé de référence MHPOBC [15, 16] (sa formule chimique est donnée au chapitre II). Le produit commercial utilisé est acheté chez Aldrich; il est composé probablement de 99 % (S) et 1 % (R) ((R) et (S) sont les deux énantiomères de ce composé). Certaines précautions doivent être prises en considération lors de la comparaison des résultats des différents groupes qui ont travaillé avec ce composé [10, 11, 12, 17] :

* Tout d'abord, les produits de référence qui sont disponibles dans le commerce sont le 99 % (S) que nous avons utilisé et le 98 % (R); ils peuvent être synthétisés à partir de l'octanol chiral du 99 % (S) ou du 98 % (R). Ils présentent tous la même séquence de phase y compris la phase ferroélectrique SmC^* .

* Par ailleurs, d'après Gorecka et al. [18], il faut savoir que l'énantiomère pur et les substances comportant une très petite quantité de mélange racémique présentent une nouvelle séquence de phase où la phase ferroélectrique SmC^* est remplacée par la phase SmC_{FI2}^* .

Dans une première série d'expériences nous avons utilisé le produit commercial et par la suite nous avons utilisé le même composé mais après avoir effectué une double purification (chromatographie et recristallisation dans l'éthanol); dans les deux produits la phase SmC^* existe toujours. Nous avons conclu que la proportion en énantiomère (R) dans les mélanges étudiés était trop élevée pour récupérer la séquence de phase prévue par Gorecka et al. [18].

Toutes les étapes de purification ont été réalisées par les chimistes de notre laboratoire CRPP, mais on n'a pas réussi à séparer les deux énantiomères (S) et (R); comme les processus ne sont pas stéréospécifiques, le principal effet était le déplacement des températures de transition de phase d'environ 1°C vers le haut.

La séquence de phase du composé purifié est : SmC_A^* ($119,4^\circ\text{C}$) \rightarrow SmC_{FI1}^* ($120,2^\circ\text{C}$) \rightarrow SmC^* (122°C) \rightarrow SmC_α^* (124°C) \rightarrow SmA ($148,5^\circ\text{C}$) \rightarrow Iso. L'échantillon présentant un alignement homéotrope (méthode détaillée au chapitre II) dans une cellule d'épaisseur $100\ \mu\text{m}$, a été placé entre deux lames de verre traitées avec un polymère surfactant (octadécyl-trichlorosilane).

L'échantillon est aligné suite à un long refroidissement à partir de la phase isotrope vers

la phase SmC_A^* . Il possède quatre phases smectiques chirales et inclinées ; dans chacune d'elles il est uniaxe, en raison de la rotation hélicoïdale de la structure locale. Toutefois, il est parfaitement aligné dans toutes les phases sauf dans la phase SmC_{FI}^* où les domaines de fluctuations réduisent la qualité optique [10].

Dans la partie suivante, on présentera les différents résultats expérimentaux obtenus pour ce composé afin d'en déterminer les différentes grandeurs optiques caractéristiques.

4.2.2 Résultats et discussion

4.2.2.1 Mesures des indices de réfraction n_e et n_o

Il est possible de penser que la détermination des indices de réfraction à partir des mesures effectuées par la méthode de conoscopie à balayage figurant dans les figures (4.5 et 4.6) est facile.

En effet, la mesure des variations des angles ($\theta_Q - \theta_P$) en fonction de l'angle de rotation de la cellule α donne la différence de marche δ et le paramétrage de l'équation (4.25) en fonction de la variable $\sin^2 \alpha$ nous donne deux paramètres qui sont des fonctions explicites des indices n_e et n_o . Cependant, il semble que la différence de marche δ (voir Annexe) est presque une fonction linéaire de $\sin^2 \alpha$, ce qui nous permet de pointer les valeurs remarquables à partir des balayages des Figures 4.5 ou 4.6 :

$$\delta_k = k\lambda = \frac{(n_e - n_o)e \sin^2 \alpha_k}{n_e \sqrt{n_e n_o - \sin^2 \alpha_k}} \quad (77)$$

où k est un nombre entier ou demi-entier.

Cela nous donne une courbe tracée dans la figure 4.7 pour une valeur de k allant de 0,5 à 2,5. Nous avons paramétré ces courbes dans la phase SmA (Figure 4.7), en utilisant une fonction parabolique ($y = B \sin^2 \alpha + C \sin^4 \alpha$) où les coefficients "B" et "C" sont directement liés aux deux indices (n_e et n_o) par les formules [9] :

$$B = \frac{(n_e - n_o)e}{n_e^{3/2} n_o^{1/2}} \quad C = \frac{B}{2n_e n_o} \quad (78)$$

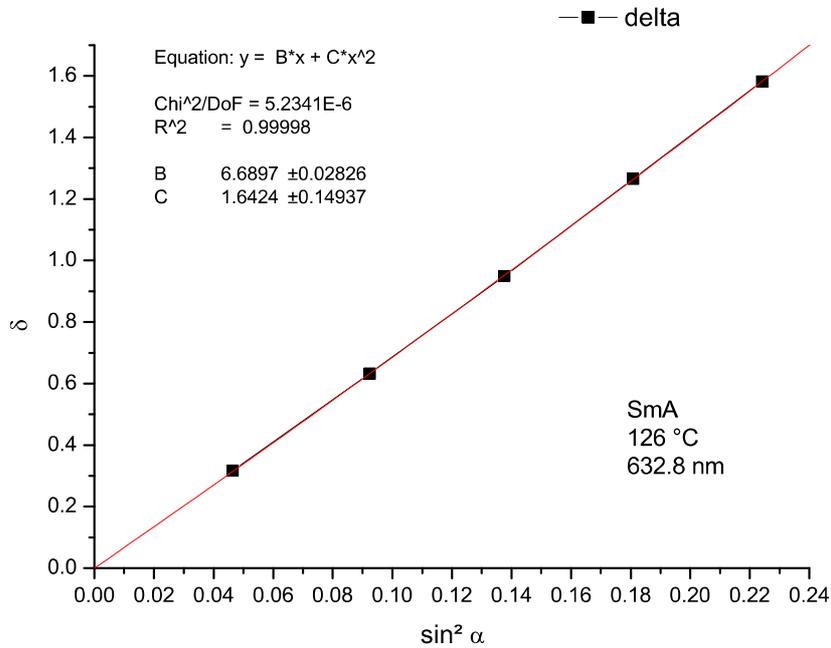


FIGURE 70 – Variation de la différence de marche δ en fonction de l'angle de rotation de la cellule α dans la phase SmA pour $\lambda = 632,8\text{nm}$.

On peut constater que le premier coefficient "B" donne une bonne valeur pour la pente de la courbe, alors que le second "C" qui est lié à la courbure n'est pas aussi bon. Ainsi cette expérience permet la détermination précise du coefficient "B" qui est une fonction des indices de réfraction n_e et n_o ; mais on a besoin d'une hypothèse complémentaire pour obtenir ces indices séparément. Certaines conditions doivent être vérifiées, à savoir que l'indice extraordinaire n_e et la biréfringence doivent diminuer pendant que l'indice ordinaire n_o doit augmenter lorsque la température diminue à partir de la phase SmA. En outre l'hypothèse est souvent faite que la moyenne des indices est constante tout au long de la gamme de température [11].

Pour le composé MHPOBC, les premières mesures [10, 11], confirmées plus tard [12], ont donné la valeur de la biréfringence dans les différentes phases variant de 0,17 à 0,192 à une longueur d'onde de 632,8 nm. Ainsi, nous avons choisi de prendre l'hypothèse qui dit que la moyenne géométrique ($\sqrt{n_e n_o}$) doit être constante tout au long des phases smectiques et prend la valeur qui donne le meilleur accord avec les valeurs de biréfringence mesurées.

Nous avons déterminé les deux indices de réfraction en mesurant l'angle α_1 sur le premier cercle conoscopique ($\varphi_1 = 2\pi$) obéissant à la loi (4.25) lorsque $\psi = 0$ et $\theta_Q = \theta_P$. L'indice extraordinaire s'écrit alors :

$$n_e^2 = \frac{en_en_o \sin^2 \alpha_1}{e \sin^2 \alpha_1 - \lambda \sqrt{n_en_o - \sin^2 \alpha_1}} \quad (79)$$

où α_1 est l'angle du premier cercle conoscopique. Ensuite, nous avons tracé les variations des indices en fonction de la température (Figure 4.8), en supposant que le produit $n_e.n_o$ est constant et égal à 2,68 à la longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm. Ces indices peuvent être mesurés précisément dans toutes les phases sauf dans les phases ferriélectriques où on a une fluctuation de l'alignement. Les courbes de variation de la biréfringence et des deux indices de réfraction (n_e, n_o) sont représentées sur la figure 4.8 ; ces mesures ont été effectuées, pour une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm, suite à un refroidissement de température à partir de la phase SmA vers la phase SmC_A^* .

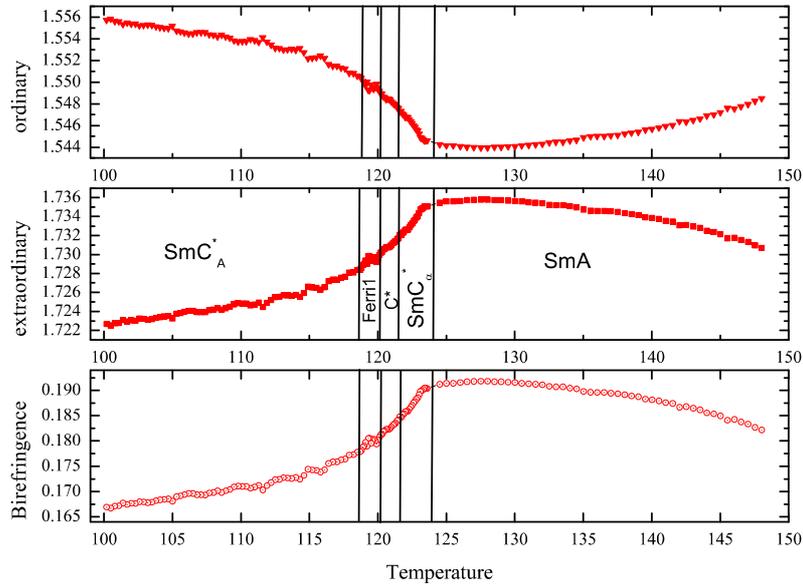


FIGURE 71 – Variation de la biréfringence et des deux indices n_e et n_o du composé (S) MH-POBC en fonction de la température pour $\lambda = 632,8$ nm.

* Dans la phase SmA, en diminuant la valeur de la température, la biréfringence et l'indice extraordinaire n_e augmentent alors que l'indice ordinaire n_o diminue.

* À l'approche de la transition de phase vers la phase smectique tiltée, la biréfringence et l'indice extraordinaire n_e atteignent une valeur maximale à une température égale à $\sim 127^\circ\text{C}$ puis diminuent progressivement ; ceci est due à des fluctuations de l'angle de tilt θ .

* À la transition de phase SmA- SmC_α^* un changement de pente est observé mais qui ne diverge pas comme prévu pour la transition de phase de second ordre.

* La transition de phase SmC_α^* - SmC^* n'est pas localisée, car les deux indices de réfraction (n_e, n_o) varient d'une manière continue, résultat déjà rapporté dans les travaux de Skarabot et al. [12].

* Les indices peuvent être déterminés dans la phase SmC_{FI1}^* où la précision est plus faible ; ceci est dû à la moins bonne qualité de l'alignement homéotrope de l'échantillon [10, 13].

* Dans la phase SmC_A^* , on récupère l'alignement parfait et les indices continuent à varier lentement à cause de l'augmentation de l'angle de tilt θ .

4.2.2.2 Pouvoir rotatoire optique dans les phases smectiques uniaxes

Dans la phase SmC_A^* (Figure 4.6), en comparaison avec la phase SmA (Figure 4.5), on observe la présence d'un PRO d'environ $-30^\circ/\text{mm}$ avec la cellule à l'incidence normale ($\alpha = 0$ et $\theta_Q = \theta_P - 3^\circ$). On s'est contenté de suivre les variations de la différence des angles ($\theta_Q - \theta_P$) en fonction de la température dans toutes les phases et par la suite nous avons appliqué la formule de De Vries (4.21) afin d'interpréter ces différentes variations suivant le signe et la grandeur du pas de l'hélice p . Les résultats de la figure 4.9 peuvent être discutés dans les différentes phases. Nous commençons avec les phases SmA et SmC_α^* où il n'y a pas de PRO. Ce résultat était prévisible pour la phase SmA. Par contre c'est plus subtil pour la phase SmC_α^* , qui a été étudiée par le biais de la diffraction des rayons X par Mach et al. [19] et présente un type d'hélice microscopique dû à des sauts discontinus de l'angle azimutal d'une couche à l'autre avec une périodicité de cinq à huit couches. Cette structure est localement uniaxe ($\varepsilon^{\pm 2} = \varepsilon^{\pm 1} = 0$) et ne donne pas une hélice macroscopique donc il n'y a pas de PRO.

* À la longueur d'onde rouge $\lambda_1 = 632,8\text{ nm}$ (Figure 4.9), la phase SmC^* présente un

PRO qui diverge à l'approche de la phase SmC^*_{FI1} ; en effet la valeur du pas de l'hélice se rapproche de la longueur d'onde du laser λ_1/n dans l'échantillon.

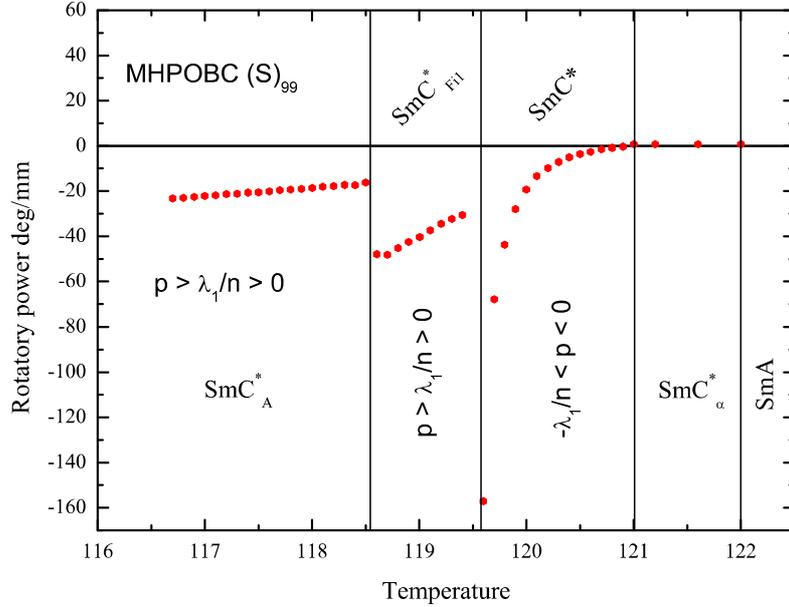


FIGURE 72 – *Pouvoir rotatoire optique (PRO) à 632,8nm du composé (S)MHPOBC commercial dans une cellule en alignement homéotrope d'épaisseur 100 μm.*

* Pour la longueur d'onde verte $\lambda_2 = 543,5 \text{ nm}$ (Figure 4.10), le PRO change de signe à $121,4^\circ \text{C}$; dans la gamme de température $120,2 - 121,4^\circ \text{C}$ le pas de l'hélice est plus grand que la longueur d'onde λ_2/n , par contre il est plus petit dans la gamme de température $121,4 - 122^\circ \text{C}$. Ceci est la signature de la réflexion sélective lorsque le pas de l'hélice obéit à la condition :

$$p = \frac{-\lambda_2}{n} \tag{80}$$

Selon la formule de Vries (4.21) le pas de l'hélice "p" est négatif dans la phase SmC^* . Le PRO met en évidence un saut à la transition de phase $SmC^* - SmC^*_{FI1}$ à une température égale à $120,2^\circ \text{C}$ et "p" garde le même signe dans la phase SmC^*_{FI1} . Cette phase apparaît avec un PRO négatif et un pas de l'hélice positif et plus grand que λ/n . En diminuant la température de l'échantillon jusqu'à la phase SmC^*_A , nous obtenons les mêmes relations ($0 < \lambda/n < p$) que

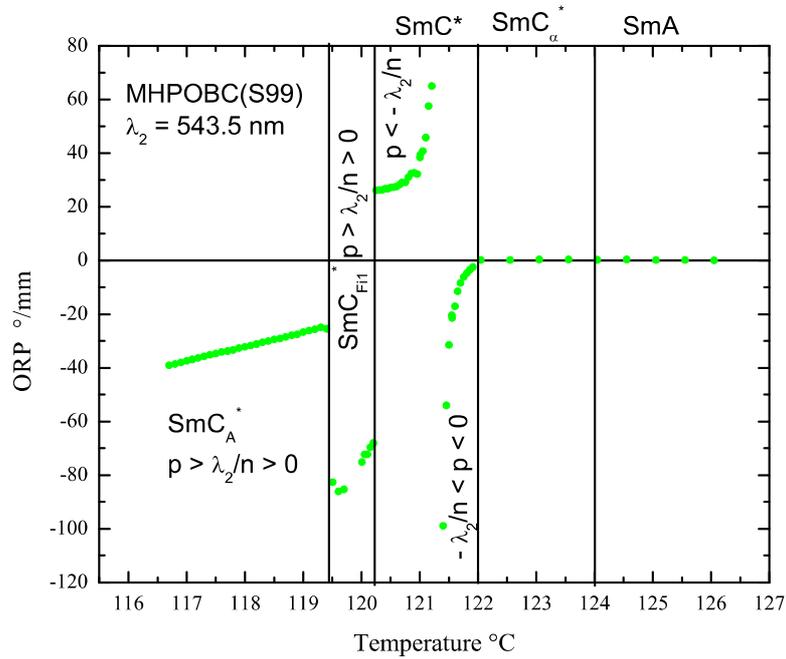


FIGURE 73 – Pouvoir rotatoire optique (PRO) à 543,5nm du composé (S)MHPOBC purifié dans une cellule en alignement homéotrope d'épaisseur 100 μm .

dans la région de la phase SmC_{FI}^* .

En résumé de tous les résultats expérimentaux obtenus pour le PRO et relatifs au composé (S) MHPOBC [9], les phases SmC^* , SmC_{FI}^* et SmC_A^* présentent une hélicité macroscopique, ce qui n'est pas le cas pour les phases SmA et SmC_{α}^* [11, 13, 14, 17].

4.2.2.3 L'utilité de différentes longueurs d'onde

Il y a de nombreuses raisons pour utiliser les différentes longueurs d'onde rouge ($\lambda = 632,8$ nm) et verte ($\lambda = 543,4$ nm) afin de caractériser le composé optiquement. Tout d'abord, nous pouvons localiser la réflexion sélective à différentes températures comme ce fut le cas sur les figures 4.9 et 4.10. Par la suite, on peut vérifier la formule de De Vries (4.21) comme fonction du pas de l'hélice p et la longueur d'onde λ .

4.2.2.4 Gyrotropie dans le cas d'un milieu uniaxe

Outre les mesures effectuées sur quelques grandeurs optiques (indices de réfraction et PRO) du cristal liquide smectique chiral (S) MHPOBC, on s'intéresse au coefficient de gyrotropie.

Il est à signaler que cette grandeur physique apparaît dans la littérature comme un terme qui décrit l'activité optique ordinaire dans les milieux classiques comme les cristaux de quartz [3]. L'ordre de grandeur est une rotation de 21 degrés par millimètre dans le quartz. Dans nos composés alignés en homéotrope, dans des cellules de 100 μm , on remarque que c'est petit par rapport au pouvoir rotatoire optique dans toutes les phases à l'exception de la phase SmC_α^* dans laquelle la structure de base est uniaxe et ne présente donc pas de précession à l'origine du PRO. Par la suite on peut dire que la phase SmC_α^* , qui fait l'objet de cette étude, a une structure de base uniaxe. Cette phase présente une précession autour de la normale aux couches qui n'est pas suffisamment grande pour induire du PRO. On obtient ainsi une gyrotropie qui se présente comme la somme d'un terme intrinsèque dû à la chiralité moléculaire et d'un terme dû à l'enroulement hélicoïdal comme dans le cas du quartz.

L'équation 4.1 nous donne le terme de gyrotropie en γ_{ijk} (paragraphe 4.1.1.2). D'autre part, nous avons détaillé les équations permettant de calculer les modes propres d'ondes planes se propageant dans un milieu à la fois uniaxe et optiquement actif ; il s'agit de deux ondes propres elliptiques gauche et droite de même ellipticité κ (équation 4.20).

Dans cette partie, on s'attachera à retrouver les résultats qui existent déjà dans la littérature [3] et concernant la mesure des coefficients de gyrotropie pour le quartz, qui est un système dans lequel la période de rotation est si courte que l'axe optique moyen reste le même partout. Nous comparerons ces résultats à ceux associés aux différents composés cristaux liquides chiraux.

Selon la littérature [3], dans le cas où $\alpha = 0$ et $\kappa = 1$, le quartz a un pouvoir rotatoire de 21,73 $^\circ/\text{mm}$ à une longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$: $G_{\parallel} \simeq 3,5 \cdot 10^{-5}$. C'est une valeur de pouvoir rotatoire qui n'a jamais été mesurée dans la phase SmC_α^* , donc $3,5 \cdot 10^{-5}$ est une limite supérieure pour G_{\parallel} dans cette phase.

En première approximation la petite racine de l'équation 4.20 s'écrit :

$$\frac{n_{\pm}(G_{\parallel} \cos^2 \alpha + G_{\perp} \sin^2 \alpha)}{\zeta_a \sin^2 \alpha} \quad (81)$$

Si G_{\parallel} prédomine ou s'il est du même ordre que G_{\perp} , dans ce cas la mesure de l'ellipticité en fonction de l'angle α ne donne que la valeur de G_{\parallel} . D'autre part, selon la littérature on trouve que G_{\parallel} est négligeable devant G_{\perp} selon l'argument que G_{\parallel} serait la limite quand $p \rightarrow 0$ de la contribution de De Vries, ce qui est douteux. Donc la manière la plus adéquate pour mesurer la gyrotropie est de déterminer l'ellipticité des modes propres en fonction de l'angle de rotation de la cellule α .

ORTEGA et al. [6] ont reporté dans une géométrie semblable à la notre la mesure de κ . Ils ont déduit, pour un mélange en phase SmC^* , une ellipticité de l'ordre de 0,015 et une biréfringence effective de $5 \cdot 10^{-3}$ donc un coefficient \tilde{G} qu'ils appellent activité optique de l'ordre de 10^{-4} . En phase SmC_{α}^* pour les composés MHPOBC et ICOOET, ils retrouvent une activité optique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$. D'après ces expériences, on peut dire que si l'ellipticité des modes propres est mesurable, ici de 10^{-3} à 0,015, on aura accès aux coefficients de gyrotropie par notre formule qui est beaucoup plus simple :

$$\kappa_{\pm} \simeq \frac{n_{\pm}(G_{\parallel} \cos^2 \alpha + G_{\perp} \sin^2 \alpha)}{\zeta_a \sin^2 \alpha} \quad (82)$$

La difficulté expérimentale consiste en la mesure précise de l'ellipticité sans avoir recours à une méthode aussi compliquée que le polarimètre HAUP [6] (High Accuracy Universal Polarimeter).

Pour mesurer ce coefficient, il faut modifier le montage en ajoutant une lame quart d'onde avant l'échantillon, produire une onde d'ellipticité variable et chercher la meilleure extinction à la sortie en compensant exactement l'ellipticité en fonction de κ et α . La mesure de l'ellipticité (κ) (équation 4.20) des deux modes propres qui sont elliptiques en fonction de l'angle de rotation de la cellule α peut nous permettre d'obtenir les deux coefficients de gyrotropie g_{\parallel} et g_{\perp} .

Suite à ces modifications, effectuées dans le dispositif expérimental, nous avons suivi les variations de l'ellipticité en fonction de l'angle α sur un échantillon de quartz commercial (Figure 4.11). En paramétrant cette courbe, on trouve $G_{\parallel} \simeq 5 \cdot 10^{-5}$ qui est une valeur analogue à celle trouvée dans la littérature [3].

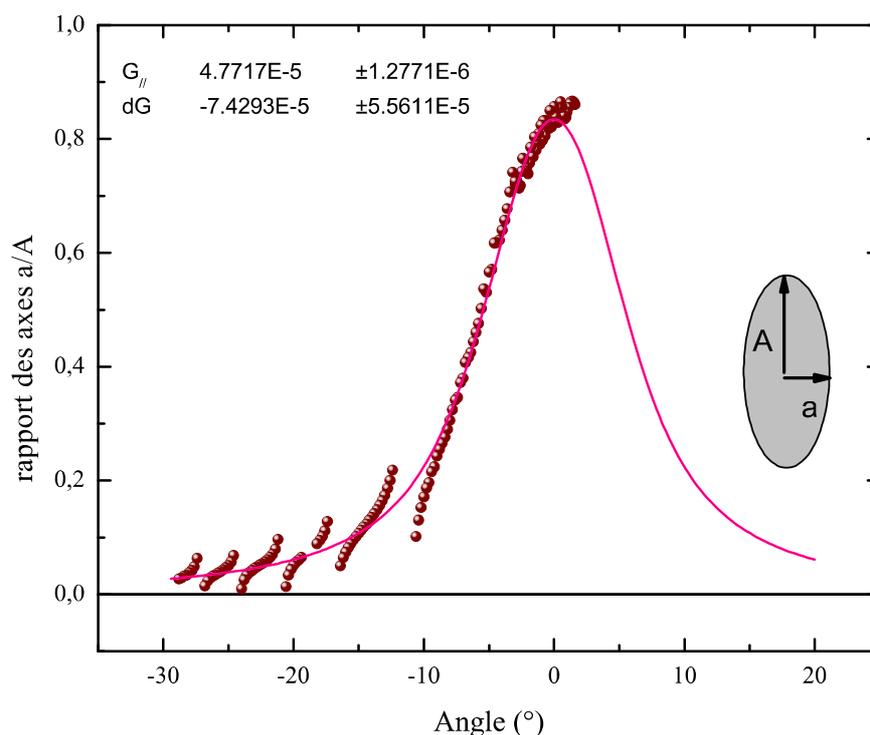


FIGURE 74 – Variation de l'ellipticité du composé commercial Quartz en fonction de l'angle de la cellule α .

4.2.2.5 Discussion

Nous avons effectué soigneusement les mesures optiques des deux indices de réfraction (n_e , n_o) dans les différentes phases du produit commercial purifié (S) MHPOBC par la technique de conoscopie à balayage. En comparant les résultats avec ceux obtenus pour le (98% R) MHPOBC déjà étudié par Lalanne et al. [11, 10], nous constatons qu'ils ont la même séquence

de phase, avec la seule différence est que le signe du PRO est inversée lorsque l'échantillon change d'énantiomère. La détermination des deux indices n_e , n_o et les mesures de PRO sont favorisées dans la phase SmC^* de 120,2 à 122 °C, puisque l'alignement est parfait et la grandeur du pas de l'hélice est dans le domaine du visible tout au long de la phase.

La transition de phase $SmA-SmC_\alpha^*$ est localisée à 124 °C, elle est caractérisée par une pente discontinue au cours de la variation des indices. Cette pente n'est pas infinie comme prévu pour la transition de phase de second ordre $SmA-SmC^*$; ce comportement qualitatif pourrait être considéré comme un signe de la présence de la phase SmC_α^* . La transition de phase $SmC_\alpha^*-SmC^*$ est localisée à 122 °C dès l'apparition du PRO.

Les mesures optiques peuvent être utilisées comme complément pour les techniques classiques comme l'AED pour caractériser la séquence de phase du composé (99% S) MHPOBC en absence du champ électrique, bien que le diagramme de phase Champ-Température caractérise les transitions de phases vers la phase ferroélectrique SmC^* déroulée.

Nous envisageons de compléter ces mesures pour la détermination de la gyrotropie afin de mettre en évidence la phase SmC_α^* , qui est clairement une phase tiltée et présente une structure hélicoïdale, mais sans PRO ($\varepsilon^{\pm 2} = 0$). Cela nécessite la modification du montage expérimental dans le but de supprimer l'effet de la biréfringence et la contribution de l'ellipsométrie due aux interfaces de la cellule (voir annexe).

Nos résultats expérimentaux associés à la détermination des indices optiques sont basés sur une hypothèse qui s'est avérée être compatible avec les mesures précédentes de la biréfringence avec un échantillon en alignement planaire.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous récapitulons les nouvelles études optiques basées sur des mesures conoscopiques; elles montrent que, pour le composé cristal liquide de référence (99% S) MHPOBC, l'utilisation des échantillons avec un alignement homéotrope moyennant une rotation de la cellule est assez fiable pour en caractériser les différentes phases. Le même échantillon peut être utilisé pour déterminer les variations des deux indices n_e , n_o et de l'activité optique. Cette méthode est très précise et nous permet de suivre l'évolution de l'angle d'inclinaison θ

et de l'hélicité macroscopique dans les différentes phases. Il peut être éventuellement amélioré pour estimer la gyrotropie qui est sensible à l'hélicité microscopique et devrait permettre la caractérisation de la phase SmC^*_α qui n'est pas soumise au PRO.

Les résultats expérimentaux trouvés avec ce composé sont en bon accord avec ceux précédemment obtenus avec le composé (98% R) MHPOBC étudié par Lalanne et al. [11, 10]. Toutefois, ils ne sont pas conformes aux diagrammes de phase obtenus [20] et dans lequel un SmC^*_{FI2} remplace la phase SmC^* d'un énantiomère pur MHPOBC.

Bibliographie

- [1] L. Landau, L. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media, second ed.*, Oxford, 1984.
- [2] C. Oldano and M. Rajteri. *Phys. Rev. B*, 54 :10273, 1996.
- [3] J. F. Nye. *Propriétés physiques des Cristaux*, Oxford, 1985.
- [4] F. Beaubois, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, and J. C. Rouillon. *European Phys. J. E*, 3 :273, 2000.
- [5] J. Etxebarria, C. L. Folcia, and J. Ortega. *Phys. Rev. E*, 64 :011707, 2001.
- [6] J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, and M. B. Ros. *Liq. Cryst.*, 30 :109, 2003.
- [7] H. L. Ong. *Phys. Rev. A*, 37 :3520, 1988.
- [8] H. DeVries. *Acta Crystallogr*, 4 :219, 1951.
- [9] N. Bitri, A. Gharbi, and J. P. Marcerou. *Physica B*, 403 :3921, 2008.
- [10] J. Philip, J. R. Lalanne, J. P. Marcerou, and G. Sigaud. *J. Phys. II France* 4, 4 :2149, 1994.
- [11] J. Philip, J. R. Lalanne, J. P. Marcerou, and G. Sigaud. *Phys. Rev. E*, 52 :1846, 1995.
- [12] M. Skarabot, M. Cepic, B. Zeks, R. Blink, G. Heppke, A. V. Kityk, and I. Musevic. *Phys. Rev. E*, 58 :575, 1998.
- [13] N. M. Shtykov, J. K. Vij, and H. T. Nguyen. *Phys. Rev. E*, 63 :051708, 2001.
- [14] V. P. Panov, J. K. Vij, N. M. Shtykov, S. S. Seomun, D. D. Parghi, M. Hird, and J. W. Goodby. *Phys. Rev. E*, 68 :021702, 2003.
- [15] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys*, 28 :L1265, 1989.
- [16] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, and Y. Suzuki. *Jpn. J. Appl. Phys*, 27 :729, 1988.
- [17] I. Musevic and M. Skarabot. *Phys. Rev. E*, 64 :051706, 2001.
- [18] E. Gorecka, D. Pocięcha, M. Cepic, B. Zeks, and R. Dabrowski. *Phys. Rev. E*, 65 :061703, 2002.

- [19] P. Mach, R. Pindak, A. M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, C. C. Huang, and L. Furenlid. *Phys. Rev. Lett*, 81 :1015, 1998.
- [20] E. Gorecka, A. D. L. Shandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda. *Jpn. J. Appl. Phys*, 29 :131, 1990.

Conclusion générale

Ce travail a porté essentiellement sur la détermination des diagrammes de phase (Champ électrique-Température) des composés "cristaux liquides smectiques chiraux". La réalisation d'un tel digramme nécessite tout d'abord une préparation appropriée de l'échantillon avec un alignement très bien contrôlé puis la mise au point et l'utilisation de plusieurs méthodes expérimentales qui sont complémentaires. Ce n'est que la combinaison des résultats de ces différentes méthodes qui permet d'obtenir un digramme (E-T) complet.

La première partie de ce travail a été consacrée à une étude expérimentale portant sur des mesures (DSC, MOP, spectroscopie diélectrique, électro-optique et la nouvelle technique de charge à courant constant de l'ordre du nanoampère qui permet avec succès de repérer les transitions de phase vers un ferri- ou un ferroélectrique sous l'influence du champ électrique) en fonction des deux variables thermodynamiques indépendantes la température (T) et le champ électrique (E). Les résultats obtenus à l'aide de ces techniques ont conduit avec succès tout d'abord au tracé des diagrammes de phases complets d'un premier type de composés chiraux (les deux composés C10F3 et C7F2 en alignement planaire (deux produits des séries fluorées C_nF3 et C_nF2 synthétisées par H. T. Nguyen)) qui présentent une séquence de phases à champ nul avec différentes phases stables pouvant être paraélectrique ou ferriélectrique mais sans la phase polaire SmC^* qui n'apparaît que sous champ électrique. Ces diagrammes ont permis de localiser les différents domaines de phases et les lignes de transition qui les séparent. Nous avons vérifié que les lignes tracées dans ces diagrammes correspondent bien à des lignes de transition de phase et non pas à des réarrangements du directeur dans une même phase. Il en est de même pour la séquence de phases déterminée à champ nul qui est la même en volume. Il a été montré, que suite à l'application d'un champ électrique, toute la séquence de phase

à champ nul transite toujours vers l'état déroulé de la phase SmC^* soit directement soit par l'intermédiaire d'une phase ferriélectrique (probablement SmC_{FI1}^* selon le modèle théorique). La comparaison de nos résultats avec les diagrammes de phases numériques (α, η) , obtenus par l'extension du modèle théorique phénoménologique présenté récemment par Hamaneh-Taylor sur la base du clock modèle distordu, effectuée par notre équipe en calculant une nouvelle expression de l'énergie libre et en ajoutant les deux contributions de la polarisation et du champ électrique, permet d'expliquer la séquence de phase de ces composés. La concordance des résultats justifient bien l'apparition d'une phase intermédiaire ferriélectrique SmC_{FI1}^* . Cet important résultat confirme bien l'existence d'une phase intermédiaire ferriélectrique SmC_{FI1}^* en transitant vers l'état déroulé de la phase SmC^* expérimentalement. A la fin de cette partie, nous avons étudié un autre type de composés (MHPOBC et 12OF1M7) qui présentent une séquence de phase avec un polymorphisme extrêmement riche en phase polaire SmC^* à champ nul. Deux comportements inattendus ont été observés pour ce type d'échantillon en alignement planaire et avec une cellule d'épaisseur supérieur à $15 \mu\text{m}$. Le premier correspond à une coexistence de la phase SmC^* avec une autre phase paraélectrique dans un domaine de température où il devrait y avoir une phase ferriélectrique ou anticlinique (SmC_A^*) à l'état pur probablement dû à un effet de champ et non pas à un effet d'épaisseur comme cela a été déclaré dans la littérature par des japonais à savoir que dans ce type de produits on n'observe ce phénomène de coexistence que dans les cellules de faibles épaisseurs inférieures à $15 \mu\text{m}$. Pour cette raison on est incapable de tracer toutes les lignes constituant le diagramme de phase complet pour ce type de composés dans la zone de coexistence. Le second correspond à un déroulement en deux étapes de la phase ferroélectrique SmC^* enroulée en passant par une phase intermédiaire ferriélectrique (probablement SmC_{FI1}^*) pour transiter vers son état déroulé.

Un point commun caractérise tous ces produits : suite à l'application d'un champ électrique, toute la séquence de phase transite directement ou en passant par une phase intermédiaire ferriélectrique (SmC_{FI1}^* selon le modèle théorique) vers l'état déroulé de la phase SmC^* .

Dans une deuxième partie de cette thèse nous avons commencé par une étude de la propagation de la lumière dans les phases smectiques SmC^* . A cet effet, nous avons décomposé

le tenseur diélectrique dans une nouvelle base tensorielle ; ceci nous a permis de retrouver les différents modes de propagation autorisés dans les conditions envisagées. Un mode avec une harmonique linéaire dans le cas des indices de réfraction, deux modes formés par deux harmoniques d'espace de polarisation circulaire gauche et droite pour le cas du PRO et finalement deux modes de propagation formés par deux harmoniques elliptiques gauche et droite pour le cas de la gyrotropie. Faisant suite à l'étude sous champ électrique, nous avons effectué une étude optique dans le cas des composés smectiques chiraux présentant la phase polaire SmC^* dans leur séquence de phase à champ nul et connaissant un problème de coexistence entre cette phase polaire SmC^* et une autre phase paraélectrique. Ce travail a été réalisé pour mieux localiser la séquence de phases à champ nul sans rencontrer ce phénomène de démixtion. L'étude est basée sur une nouvelle technique de conoscopie à balayage sur des échantillons optiquement uniaxes (en alignement homéotrope que nous avons effectué soigneusement et avec succès) ; elle nous a donné accès aux indices de réfraction (n_e et n_o) séparément, la biréfringence et le pouvoir rotatoire optique. Tout cela nous a permis de préciser les structures des phases étudiées, à l'aide des diagrammes de phase sans champ appliqué. Cette étude est très précise et peut nous permettre de suivre l'évolution de l'angle de tilt θ et de l'hélice macroscopique dans les différentes phases. Nos résultats sont en bon accord avec ceux déterminés précédemment par Lalanne et al. en effectuant des mesures sur des échantillons en alignement planaire.

L'ensemble des travaux effectués dans le cadre de cette thèse a donc permis de mieux cerner et interpréter le comportement des phases, ayant des structures plus au moins complexes et associées à différents types de composés smectiques chiraux sous ou sans champ électrique, en faisant varier la température. Cet objectif atteint a été le fruit d'une synthèse complexe des résultats théoriques et expérimentaux. Cependant ce travail ne constitue en aucune façon un achèvement, car de nombreux efforts sont à fournir à plusieurs niveaux. Entre autre il serait intéressant d'étendre l'application de la méthode de la conoscopie à balayage afin d'étudier d'autres paramètres optiques comme l'activité optique ordinaire afin d'estimer la gyrotropie qui est un paramètre sensible à l'hélicité microscopique et pourrait nous permettre de caractériser la phase SmC_α^* qui présente un pouvoir rotatoire optique nul.

Annexe

Détermination de la différence de marche δ à travers une lame à faces parallèles portant le cristal liquide

Lorsqu'une onde plane incidente Σ se propage dans une lame à faces parallèles portant le cristal liquide donne deux ondes polarisées rectilignement Σ' et Σ'' ; chacune d'elles donne, à la traversée de la seconde face, une onde plane, polarisée rectilignement, parallèle à l'onde initiale Σ . La lame à faces parallèles fournit deux ondes Σ'_1 et Σ''_1 parallèles toutes les deux à l'onde incidente.

Expression de la différence de marche δ

La figure 4.12 représente la position de ces différents plans d'onde à un même instant ; on y a fait passer les trois plans Σ , Σ' et Σ'' par le point "H", pied de la normale IH utilisée pour déterminer, à partir de la direction AO des rayons incidents, les directions ON' et ON'' des normales aux ondes Σ' et Σ'' .

Les deux ondes transmises Σ'_1 et Σ''_1 présentent une différence de marche δ égale à la distance normale H"K des deux plans d'onde. En désignant θ l'angle d'incidence (l'angle à l'extérieur de l'échantillon), on a évidemment :

$$\delta = H''K = H'H'' \sin\theta \quad (83)$$

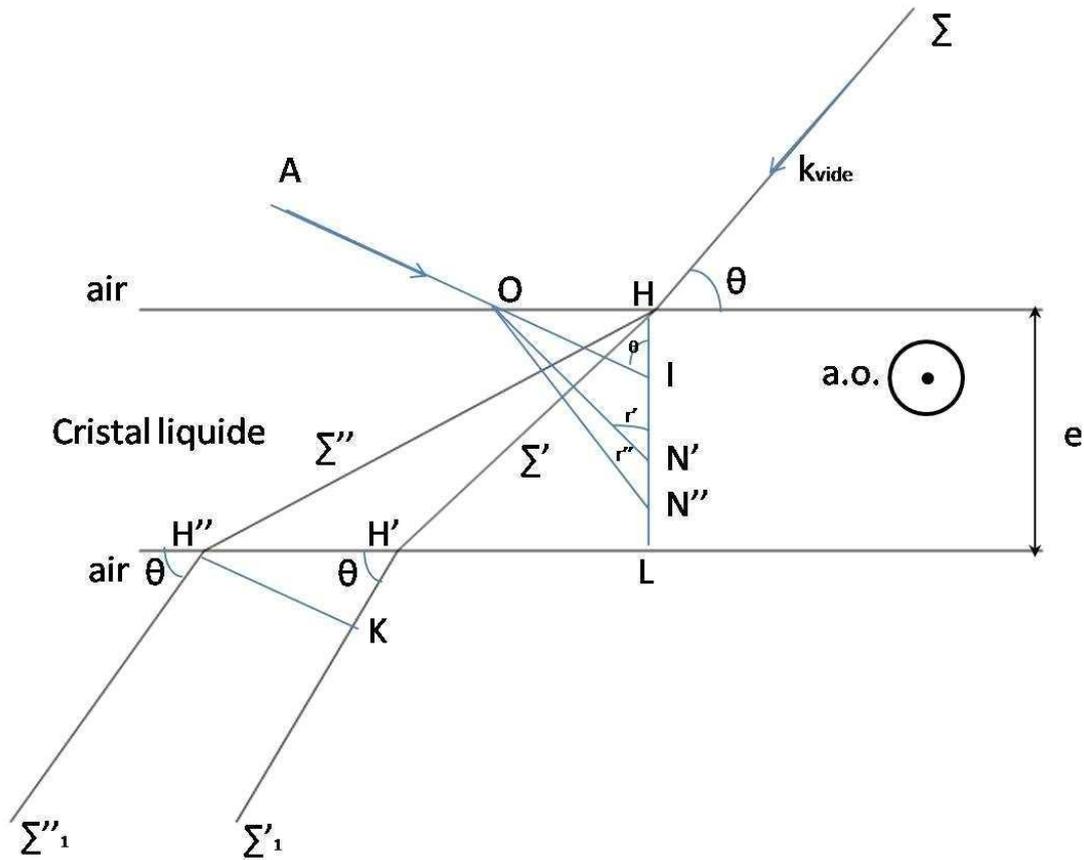


FIGURE 75 – Position des différents plan d'onde, utilisée pour la détermination de la différence de marche δ d'une lame à faces parallèles portant le cristal liquide.

D'autre part, les figures $HLH'H''$ et $OHN'N''$ sont semblables (Figure 4.12), comme ayant leurs différents côtés perpendiculaires; on a, en désignant par "e" l'épaisseur, de la lame, et en se rappelant que, par construction, $H'H'' = N'N''/\sin \theta$, $\delta = e.N'N''$.

Les points N' et N'' sont par définition des points de la surface des indices de centre, et l'on a :

$$\begin{cases} HN' = ON' \cos r' = n'' \cos r' & \text{avec } n' = n_o \text{ (l'indice ordinaire) et } r' \simeq \theta_o \\ HN'' = ON'' \cos r'' = n'' \cos r'' & \text{avec } n'' = n_x \neq n_e \text{ (l'indice extraordinaire) et } r'' \simeq \theta_x \neq \theta_e \end{cases} \quad (84)$$

Les angles à l'intérieur de la cellule (θ_o et θ_x) obeissent à la loi de Snell Descartes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ordinaire : } |k_o| = n_o k_{vide} \text{ et } k_o \sin \theta_o = k_{vide} \sin \theta \Rightarrow n_o \sin \theta_o = \sin \theta \\ \text{extraordinaire : } |k_x| = n_x k_{vide} \text{ et } k_x \sin \theta_x = k_{vide} \sin \theta \Rightarrow n_x \sin \theta_x = \sin \theta \end{array} \right. \quad (85)$$

D'autre part, les différents chemins optiques s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{chemin ordinaire : } HH'' \cdot n_o \cdot k = \overrightarrow{k_o} \cdot \overrightarrow{HH''} = n_o \cdot k \cdot \frac{e}{\cos \theta_o} \\ \text{chemin extraordinaire : } HH' \cdot n_x \cdot k + KH' \cdot k = \overrightarrow{k_x} \cdot \overrightarrow{HH'} + \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{KH'} = tg\theta_o \cdot n_x \cdot k \cdot \frac{e}{\cos \theta_x} + k \cdot H'H'' \cdot \sin \theta \end{array} \right. \quad (86)$$

Les équations (4.34) et (4.35) donnent :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_o \cdot HH'' = \frac{n_o e}{\cos \theta_o} \\ n_x \cdot HH' = \frac{n_x e}{\cos \theta_x} \\ H'H'' = e \cdot (tg\theta_o - tg\theta_x) \end{array} \right. \quad (87)$$

A partir de ces dernières équations on peut calculer la différence de marche δ :

$$\begin{aligned} \delta &= \left(\frac{n_x e}{\cos \theta_x} - e \cdot \sin \theta \cdot tg\theta_x \right) - \left(\frac{n_o e}{\cos \theta_o} - e \cdot \sin \theta \cdot tg\theta_o \right) \\ &= \frac{e}{\cos \theta_x} (n_x - \sin \theta \cos \theta_x) - \frac{e}{\cos \theta_o} (n_o - \sin \theta \cos \theta_o) \\ &= e (n_x \cos \theta_x - n_o \cos \theta_o) \end{aligned} \quad (88)$$

Expression de la différence de marche δ en fonction des angles ordinaire et extraordinaire

Tout d'abord on rappelle qu'on a d'après le livre d'optique de Bruhat :

$$\frac{1}{n_x^2} = \frac{\cos^2 \theta_x}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta_x}{n_e^2} \quad (89)$$

Les équations (4.34) et (4.38) donnent :

$$\begin{cases} n_x \cos \theta_x = n_o \sqrt{\left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}\right)} \\ n_o \cos \theta_o = n_o \sqrt{\left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2}\right)} \end{cases} \quad (90)$$

et comme on a :

$$\begin{cases} n_x \sin \theta_x = \sin \theta \\ n_o \sin \theta_o = \sin \theta \\ n_e \sin \theta_e = \sin \theta \end{cases} \quad (91)$$

En résumé on obtient δ en fonction des angles ordinaire et extraordinaire :

$$\delta = e.n_o(\cos \theta_e - \cos \theta_o) \quad (92)$$

Expression de δ en fonction des deux indices de réfraction (n_o ; n_e) et l'angle θ

On pose :

$$\begin{cases} A = \frac{\theta_o - \theta_e}{2} \\ B = \frac{\theta_o + \theta_e}{2} \end{cases} \quad (93)$$

Partant de :

$$\begin{cases} n_e \sin \theta_e = n_o \sin \theta_o = \sin \theta \\ \delta = 2en_o \sin A \sin B \end{cases} \quad (94)$$

On obtient alors à partir de ces deux équations :

$$\begin{cases} (n_e + n_o) \sin A \cos B - (n_e - n_o) \sin B \cos A = 0 \\ (n_o - n_e) \sin A \cos B + (n_e + n_o) \sin B \cos A = 2 \sin \theta \end{cases} \quad (95)$$

Ce qui donne :

$$\begin{cases} \sin B \cos A = \frac{(n_e + n_o)}{2n_e n_o} \sin \theta \\ \sin A \cos B = \frac{(n_e - n_o)}{2n_e n_o} \sin \theta \end{cases} \quad (96)$$

En continuant le développement de ces deux équations, on obtient :

$$\begin{cases} \sin^2 B \cos^2 A = \frac{(n_e + n_o)^2}{4n_e^2 n_o^2} \sin^2 \theta \\ (-1 + \sin^2 B) \sin^2 A = -\frac{(n_e - n_o)^2}{4n_e^2 n_o^2} \sin^2 \theta \end{cases} \quad (97)$$

Par la suite, on a :

$$\sin^2 B - \sin^2 A = \frac{\sin^2 \theta}{n_e n_o} \quad (98)$$

Maintenant on va s'intéresser à la détermination des coefficients $\sin A$ et $\sin B$ en fonction des paramètres (n_o , n_e et l'angle θ seulement). A partir des équations (4.46) et (4.47), en effectuant quelques approximations, on obtient :

$$\begin{cases} \sin A \simeq \frac{(n_e - n_o)^2}{4n_e n_o (n_e n_o - \sin^2 \theta)} \sin^2 \theta \\ \sin B \simeq \frac{\sin \theta}{(n_e n_o)^{1/2}} \end{cases} \quad (99)$$

On remplaçant les expressions de $\sin A$ et $\sin B$ dans l'équation (4.41), on obtient l'expression de la différence de marche δ à travers une lame à faces parallèles portant le cristal liquide ; en fonction des deux indices de réfraction ($n_e ; n_o$) et de l'angle d'incidence θ et s'écrit sous la forme suivante :

$$\delta = e \frac{n_e - n_o}{n_e} \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{n_e n_o - \sin^2 \theta}} \quad (100)$$

Résumé

Dans une première partie de cette thèse, nous avons étudié le comportement sous champ électrique de la séquence de phases des "cristaux liquides smectiques chiraux" en développant une étude sous champ électrique (E) et en fonction de la température (T) qui sont deux variables thermodynamiques indépendantes. Les résultats de mesures ont conduit au tracé des diagrammes de phase Champ électrique-Température (E-T). Ces diagrammes peuvent dans certains cas révéler l'induction sous champ électrique de nouvelles phases n'existant pas à champ nul.

D'autre part, suite à l'étude de certains composés présentant la phase ferroélectrique SmC^* dans leur séquence de phase à champ nul. Le tracé de leurs diagrammes de phases (E-T) a permis de mettre en évidence un problème de coexistence entre une phase paraélectrique et une autre ferroélectrique. Pour bien localiser cette séquence de phases sans rencontrer ce phénomène de démixtion, on a fait appel à une nouvelle étude optique sans champ électrique basée sur la méthode de conoscopie à balayage. L'analyse de l'ellipticité de la lumière transmise en fonction de la rotation de l'échantillon a donné accès aux deux indices de réfraction (n_e et n_o) séparément, à la biréfringence (Δn), au pouvoir rotatoire optique (PRO) et à la gyrotropie. Ces études que nous avons développées avec succès nous permettent une mise au point robuste et efficace des comportements des différentes phases de cristaux liquides smectiques chiraux sous et en absence du champ électrique.

Mots-clés : cristaux liquides, chiralité, ferroélectricité, diagramme de phase (E-T), conoscopie à balayage, activité optique.

Summary

In the first part of this thesis, we studied the behavior of the phase sequence of "smectic chiral liquid crystals" in order to develop a study under electric field (E) and as a function of temperature (T) which are two independent thermodynamic variables. The measurement results allow us to establish the electric field versus temperature phase diagram (E-T). In some cases, these phase diagram, under electric field, can reveal the induction of new phase which is not existing at zero field.

On the other hand, we investigated certain compounds with ferroelectric phase SmC^* in their phase sequence at zero field. The delimitation of phase diagrams (E-T) helped to highlight a coexistence problem between a paraelectric phase and a ferroelectric one. To locate this phase sequence without encountering this demixing phenomenon, we used a new optical study without electric field based on scanning conoscopy method. The analysis of the ellipticity of the transmitted light depending on the rotation of the sample gave access to the two refractive indices (n_e and n_o) separately, the birefringence (Δn), the optical rotatory power (ORP) and the gyrotropy. These studies that we have successfully developed enable us to develop a robust and effective behavior of different phases of chiral smectic liquid crystals under and without electric field.

Keys words : Liquid crystals, chirality, ferroelectricity, phase diagram (E-T), scanning conoscopy, optical activity.