

N° d'ordre : 3363

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Paulo FERNANDES**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Nouvelles études structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X

Soutenue le 18 Avril 2007

Après avis de :

Mme. B. Pansu
M. M. Nobili

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

M. F. Nallet

Professeur

Président

M. P. Barois

Directeur de Recherche, CNRS

Directeur de thèse

M. V. Dmitrienko

Chercheur

Examineurs

M. M. Nobili

Professeur

Mme B. Pansu

Professeur

M. A. Ribeiro

Professeur

Cette thèse a été effectuée au Centre de Recherche Paul Pascal. Je remercie Monsieur P. Barois de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je remercie la Fondation pour la Science et Technologie Portugaise (FCT) pour le financement de cette thèse.

Je tiens à remercier le Professeur Frédéric Nallet qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur Philippe Barois qui, même étant le directeur du laboratoire, m'a toujours aidé dans les moments plus difficiles. Sa capacité scientifique expérimentale et théorique ainsi que ses qualités humaines ont été une source constante de motivation.

Je veux remercier le Professeur Brigitte Pansu et le Professeur Maurizio Nobili pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier M. Vladimir Dmitrienko et le Professeur Antonio Ribeiro pour leur participation au jury. Je voudrais exprimer en particulier toute ma reconnaissance au Professeur Antonio Ribeiro par l'intérêt et la confiance qu'il a dès le début démontré sur 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 de cristaux liquides, la cellule chimie, l'atelier de mécanique, le service info et l'instrumentation.

Merci en particulier à Monsieur Eric Grelet et le Professeur Frédéric Nallet avec qui j'ai eu le plaisir et la chance de partager quelques jours de faisceau synchrotron.

Merci à Monsieur Huu Tinh Nguyen pour les molécules que nous avons étudiées dans ce travail. Merci aussi à Madame Annick Babeau et Monsieur Willfrid Neri pour la synthèse des composés du mélange binaire.

Merci aussi à Monsieur Achod Aradian par son aide dans la partie mélange binaire smectique.

Merci aussi à tous les collaborateurs externes au CRPP : J.-S. Micha, notre local contact à l'ESRF, l'équipe du synchrotron aux états unis du BNL (R. Pindak et W. Caliebe) et de l'université du Minnesota (S. Wang, Z. Liu, B. McCoy et C.C. Huang) et les chimistes qui nous ont fourni les molécules au chlore et au sélénium. Merci en particulier à Monsieur Maurizio Nobili et Monsieur Philippe Dieudonné qui nous ont accueilli à Montpellier pour des expériences de réflectivité.

Finalelement je remercie les gens avec qui j'ai eu le plaisir d'interagir pendant le temps que j'ai passé au CRPP. Merci en spéciale à Emilie et Sébastien avec qui j'ai eu la chance de partager le bureau.

Para a Emma

Table des Matières

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION AUX CRISTAUX LIQUIDES	1
1.1 CRISTAUX LIQUIDES	5
1.2 NEMATIQUE	7
1.3 SMECTIQUE.....	8
1.3.1 CHIRALITE DANS LES PHASES SMECTIQUES	8
1.3.2 PHASE SMC*	9
1.3.3 PHASE SMC _A *.....	9
1.3.4 PHASE SMC _{F1} *	10
1.3.5 PHASE SMC _{F2} *	11
1.3.6 PHASE SMC _α *	11
1.4 COLONNAIRE.....	11
1.5 MOLECULES A CŒUR COURBE OU MOLECULES « BANANES »	12
1.6 BIBLIOGRAPHIE	13
CHAPITRE 2 – TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	15
2.1 INTRODUCTION	19
2.2 RAYONS X	19
2.2.1 PRODUCTION DE RAYONS X	20
2.2.2 DETECTION DE RAYONS X.....	24
2.3 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	25
2.3.1 DIFFRACTION DE BRAGG	25
2.3.2 REFLEXION ET REFRACTION.....	26
2.3.3 REFLECTIVITE SPECULAIRE	27
2.3.4 CORRECTION DE L'EQUATION DE BRAGG.....	28
2.4 DIFFRACTION RESONANTE	29
2.5 MESURE DE POLARISATION	31
2.6 BIBLIOGRAPHIE	35

CHAPITRE 3 – EXTENSION DE LA TECHNIQUE DE DIFFRACTION RESONANTE AUX CRISTAUX LIQUIDES SANS ELEMENT RESONANT 38

3.1	INTRODUCTION	42
3.2	LES MATERIAUX.....	44
3.2.1	LE MHPOBC	44
3.2.2	LA SONDE AU SELENIUM	45
3.2.3	LES SONDES AU BROME.....	46
3.3	DIFFRACTION RESONANTE DE RAYONS X	48
3.3.1	DIFFRACTION AU SEUIL DU SELENIUM	49
3.3.2	DIFFRACTION AU SEUIL DU BROME.....	57
3.4	DISCUSSION	58
3.5	CONCLUSION	60
3.6	BIBLIOGRAPHIE	62

CHAPITRE 4 – LES CRISTAUX LIQUIDES BANANES 64

4.1	INTRODUCTION	68
4.2	MODELE	72
4.2.1	LE FACTEUR DE STRUCTURE	72
4.2.2	MOLECULE BANANE AVEC 1 ATOME RESONANT	77
4.2.3	POLARISATION DU FAISCEAU DIFFRACTE	78
4.2.4	LE MODELE APPLIQUE AUX QUATRE STRUCTURES	83
4.2.5	DISTRIBUTION D'ORIENTATION AZIMUTALE	90
4.2.6	POLARISATION INCIDENTE Π	96
4.3	MESURE DE POLARISATION DE LA DIFFRACTION X.....	101
4.3.1	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	101
4.3.2	LES MATERIAUX.....	104
4.3.3	PREPARATION DES ECHANTILLONS	105
4.3.4	ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES	107
4.3.5	EXPERIENCES – (16OTBB) ₂	110
4.3.6	EXPERIENCES – (14PMB)CL.....	121
4.4	DISCUSSION	127
4.4.1	STRUCTURE $SmC_S P_A$	127
4.4.2	STRUCTURE $SmC_A P_F$	135
4.5	CONCLUSION	141
4.6	BIBLIOGRAPHIE	143

CHAPITRE 5 – SÉPARATION DE PHASES DANS DES MÉLANGES BINAIRES DE CRISTAUX LIQUIDES	145
5.1 INTRODUCTION	149
5.2 BASES THEORIQUES.....	151
5.2.1 LA THERMODYNAMIQUE DE BASE	151
5.2.2 DIAGRAMME DE PHASES – CORPS PUR	152
5.2.3 DIAGRAMME DE PHASES – MÉLANGE BINAIRE.....	153
5.2.4 TRANSITIONS DE PHASE.....	154
5.2.5 PARAMETRE D’ORDRE.....	154
5.2.6 THEORIE DE LANDAU DES TRANSITIONS DE PHASE	155
5.2.7 CLASSES D’UNIVERSALITE ET LOIS D’ECHELLE	158
5.2.8 MOUILLAGE DANS LES SYSTEMES BINAIRES ISOTROPES	158
5.3 SYSTEME	161
5.3.1 F ₄ H ₄	161
5.3.2 10OCB	162
5.3.3 MÉLANGE F ₄ H ₄ -10OCB	163
5.4 MODELE	165
5.4.1 DENSITE D’ENERGIE.....	166
5.4.2 MODELE SIMPLIFIE	174
5.4.3 PROFILS DE DIFFRACTION X	180
5.5 EXPERIENCES D’OPTIQUE	186
5.6 EXPERIENCES DE REFLECTIVITE DE RAYONS X	188
5.6.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	188
5.6.2 RESOLUTION EXPERIMENTALE.....	189
5.6.3 ECHANTILLONS.....	190
5.6.4 REFLECTIVITE X - F ₄ H ₄ PUR.....	191
5.6.5 REFLECTIVITE X - 10OCB PUR.....	191
5.6.6 REFLECTIVITE X - MÉLANGE CRITIQUE.....	192
5.7 DISCUSSION.....	200
5.7.1 MICROSCOPIE OPTIQUE	200
5.7.2 REFLECTIVITE DE RAYONS X.....	201
5.8 CONCLUSION	204
5.9 BIBLIOGRAPHIE	206
CONCLUSION GENERALE	210

Chapitre 1

Introduction aux Cristaux Liquides

Table des Matières

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION AUX CRISTAUX LIQUIDES.....	1
1.1 CRISTAUX LIQUIDES	5
1.2 NEMATIQUE	7
1.3 SMECTIQUE	8
1.3.1 CHIRALITE DANS LES PHASES SMECTIQUES.....	8
1.3.2 PHASE SMC^*	9
1.3.3 PHASE SMC_A^*	9
1.3.4 PHASE SMC_{F11}^*	10
1.3.5 PHASE SMC_{F12}^*	11
1.3.6 PHASE SMC_α^*	11
1.4 COLONNAIRE	11
1.5 MOLECULES A CŒUR COURBE OU MOLECULES « BANANES ».....	12
1.6 BIBLIOGRAPHIE.....	13

1.1 Cristaux Liquides

Les Cristaux Liquides [1.1] sont les substances qui, dans certaines phases, ont des propriétés combinant celles d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé.

Leur découverte en 1888 est due au botaniste autrichien Friedrich Reinitzer qui, en étudiant des dérivés du cholestérol a observé un état intermédiaire (ou mésophase) entre le solide et le liquide qui était fluide, comme un liquide, tout en possédant des propriétés de biréfringence, comme un cristal.

Ces mésophases correspondent à des organisations moléculaires bien définies qui sont directement liées à la structure moléculaire des composés cristaux liquides. Ces composés sont des molécules organiques formées d'une partie rigide (le cœur aromatique) et d'une partie flexible qui se caractérisent par une forte anisotropie géométrique. C'est la gêne stérique due à l'anisotropie moléculaire des mésogènes (composés qui présentent des mésophases) qui va déclencher l'apparition des mésophases.

Ainsi, plusieurs formes moléculaires anisotropes peuvent présenter des phases cristal liquides : les molécules en forme de bâtonnet (appelés de cristaux liquides calamitiques) les molécules en forme de disque et, plus récemment, les molécules en forme de banane (*Figure 1.1*).

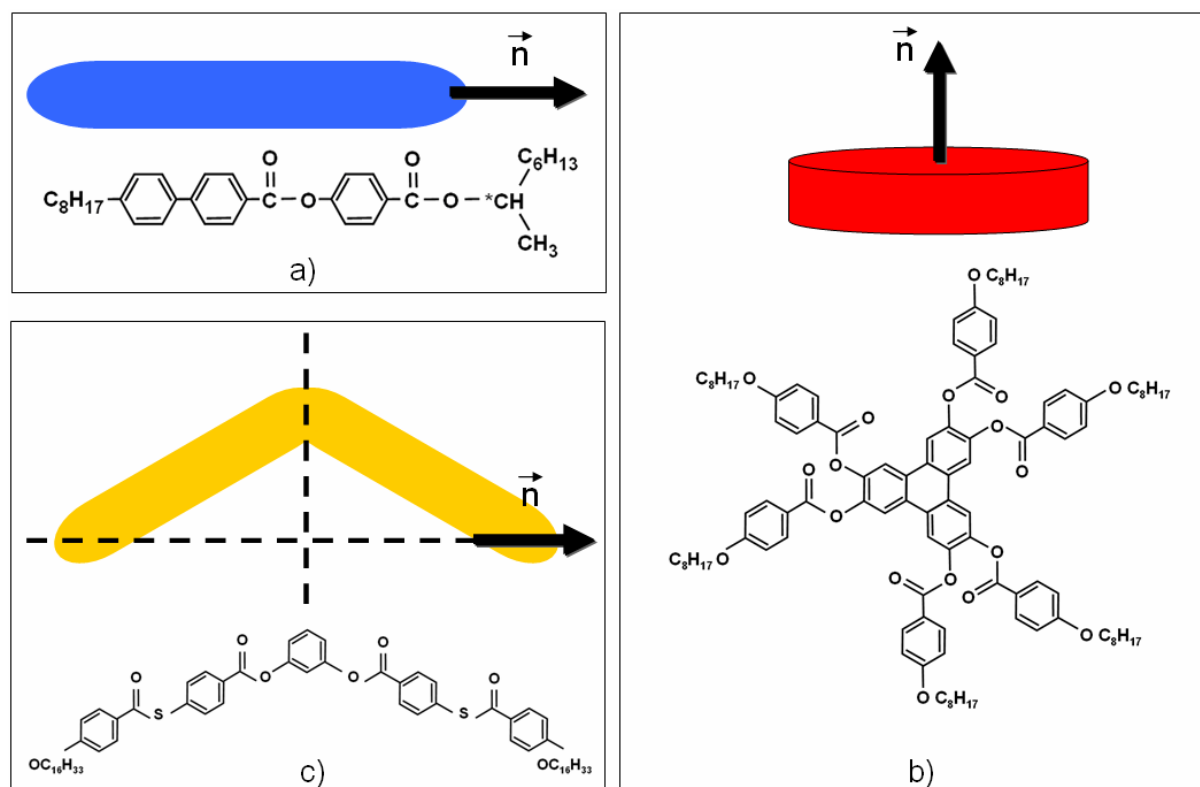


Figure 1.1 – Les formes moléculaires anisotropes qui peuvent présenter des phases cristaux liquides et exemples de formules chimiques : a) bâtonnet, b) disque et c) banane;

Il y a deux grandes classes de cristaux liquides : thermotropes et lyotropes. Les cristaux liquides thermotropes changent de phase en fonction de la température tandis que les lyotropes sont sensibles à la concentration et à la température. Un cristal liquide lyotrope est en effet un mélange de composants structurés dans un solvant isotrope qui présente des propriétés liquide cristallines sur des fenêtres de concentration. Il existe beaucoup d'exemples de cristaux liquides lyotropes : les membranes biologiques, en particulier les membranes cellulaires, sont une forme de cristal liquide lyotrope, le savon dans l'eau étant une autre.

Certains cristaux liquides thermotropes possèdent un polymorphisme très riche, présentant plusieurs mésophases différentes entre la phase cristalline à basse température et la phase liquide isotrope à haute température.

Un matériau est défini comme un solide cristallin quand sa structure possède un ordre à longue portée des positions moléculaires dans les trois dimensions. Les molécules d'un cristal complètement ordonné ont aussi un ordre d'orientation à longue portée. Quand un cristal (C) est chauffé les mouvements thermiques des molécules vont augmenter jusqu'au point (température de fusion) où les vibrations sont tellement intenses que l'arrangement régulier des molécules est cassé avec perte de l'ordre positionnel et orientationnel à longue portée. Si la perte d'ordre est totale on obtient la phase liquide isotrope (I). Dans les cristaux liquides la perte d'ordre est graduel donnant origine à des mésophases qui peuvent être stables sur plusieurs dizaines de degrés. Les mésophases résultent, ainsi, de la perte partielle de l'ordre positionnel et/ou orientationnel à longue portée des molécules.

Quand on parle d'ordre dans une phase cristal liquide on ne doit pas imaginer les molécules figées sur place comme dans un cristal. Les molécules dans une mésophase diffusent, un peu comme les molécules dans un liquide, mais ont une tendance de s'orienter plutôt, ou plus de temps, dans une direction préférentielle en présence d'ordre d'orientation ou de rester plutôt, ou plus de temps, dans une position préférentielle en présence d'ordre de position. Le fait que la plus grande partie de l'ordre d'un cristal soit perdue lors du passage à l'état cristal liquide est révélé par la valeur de la chaleur latente, autour de 250 J/g, une valeur très typique d'une transition cristal liquide. Cette valeur contraste avec la chaleur latente typique lors de la transition mésophase – isotrope, autour de 5 J/g [1.2]. Pour mesurer le degré d'ordre d'une mésophase on utilise des paramètres d'ordre qui peuvent varier de 0, pour l'état désordonné, à une valeur maximale pour l'état complètement ordonné.

Même si les mésophases sont fluides, la présence d'ordre d'orientation ou de position assure que toutes les directions dans le fluide ne sont pas équivalentes. Ainsi, les mésophases possèdent des propriétés macroscopiques anisotropes comme la viscosité, l'élasticité, l'indice de réfraction et la réponse électrique et magnétique qui vont les rendre, du point de vue scientifique et technologique très intéressantes.

Selon l'organisation des molécules et la présence d'ordre d'orientation ou de position à une ou deux dimensions plusieurs mésophases existent qui peuvent être partagées en 3 grandes familles : nématique, smectique et colonnaire.

1.2 Nématique

Dans la phase nématique les molécules diffusent à travers l'échantillon en conservant une direction d'orientation préférentielle selon un vecteur unitaire \vec{n} appelé directeur, (*Figure 1.2*). C'est la phase cristal liquide la plus proche du liquide isotrope. Le nom de la phase vient du mot grec pour fil, dû aux lignes noires visibles sous microscope polarisé dans cette phase. Ces lignes, appelées de désinclinaisons, sont des défauts dans l'ordre orientationnel où la direction préférentielle n'est pas définie.

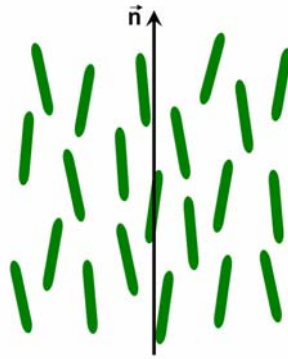


Figure 1.2 – Représentation de la phase nématique. Les molécules ont une orientation préférentielle (directeur) mais n'ont aucun ordre de position;

Si la molécule qui forme le cristal liquide est chirale (toujours différente de son image miroir) la phase nématique est remplacée par la phase nématique chirale (ou cholestérique, parce que beaucoup des premiers produits qui présentaient cette phase étaient des dérivés du cholestérol). Dans cette phase la direction d'orientation préférentielle tourne d'une façon hélicoïdale sur un axe perpendiculaire au directeur (*Figure 1.3*).

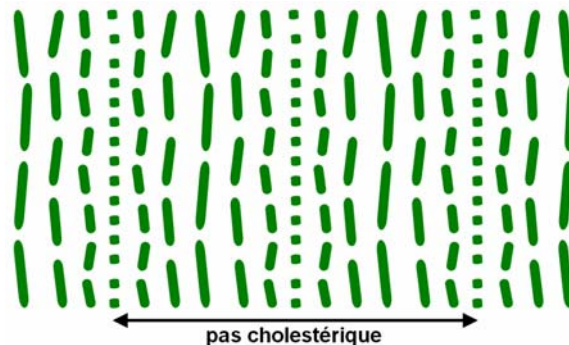


Figure 1.3 – Représentation de la phase nématique chirale. La direction d'orientation des molécules tourne d'une façon hélicoïdale sur un axe perpendiculaire au directeur. Le pas cholestérique est la distance au long de l'hélice pour laquelle le directeur tourne de 360° ;

Le pas d'un nématique chirale est la distance au long de l'hélice pour laquelle le directeur tourne de 360° . La structure se répète à chaque demi pas à cause de l'équivalence entre \vec{n} et $-\vec{n}$. Des effets optiques intéressants de réflexion sélective se produisent quand la longueur d'onde de la lumière dans le cristal liquide est égale au pas hélicoïdal. Le pas d'un cristal liquide nématique chirale peut être aussi petit que 100 nm. En mélangeant les deux isomères optiques (deux chiralités) on peut faire augmenter le pas hélicoïdal. Un mélange racémique (égale proportion des isomères optiques) est un nématique non chirale.

1.3 Smectique

Dans la phase smectique, au-delà de l'ordre orientationnel, il existe aussi un ordre positionnel puisque les molécules s'arrangent par couches (*Figure 1.4*). Il n'existe pas d'ordre dans le plan des couches.

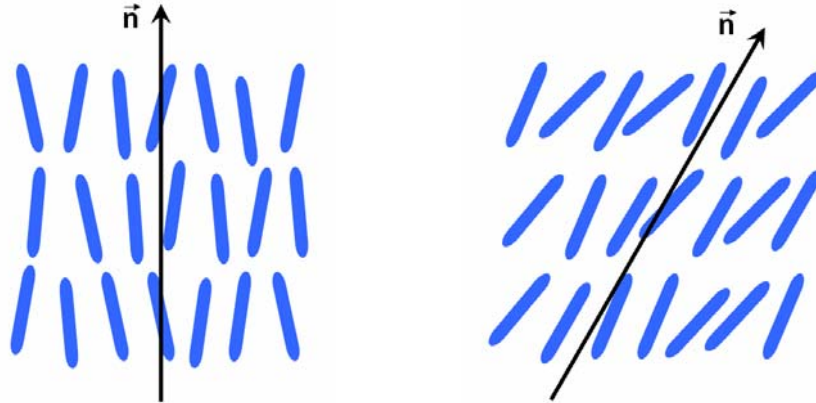


Figure 1.4 – Représentation des phases Smectique A (à gauche) et Smectique C (à droite). Les molécules s'arrangent par couches. Dans le plan des couches il n'existe pas d'ordre. Dans la phase Smectique A le directeur est perpendiculaire au plan des couches. Dans la phase Smectique C il existe un angle d'inclinaison entre le directeur et la normale au plan des couches;

Le nom de la phase vient du mot grec pour savon, dû aux propriétés mécaniques de ces phases qui ont rappelé aux premiers chercheurs les propriétés des systèmes savonneux. Si le directeur est perpendiculaire au plan des couches la phase s'appelle Smectique A. Si le directeur fait un angle d'inclinaison (ou de tilt) différent de 90° avec le plan des couches la phase s'appelle Smectique C. Grâce à leur structure lamellaire les cristaux liquides smectiques peuvent former des films librement suspendus [1.3, 1.4].

1.3.1 Chiralité dans les phases smectiques

La présence dans les molécules mésogènes de carbones asymétriques (centres chiraux) tend à engendrer spontanément une torsion des molécules d'une couche smectique à l'autre. La chiralité peut ainsi générer un polymorphisme très riche.

La ferroélectricité, liée à la présence d'une polarisation macroscopique au sein de la phase cristal liquide, a été découverte il y a plus de 30 ans par Meyer et al [1.5] dans des phases cristal liquide smectiques tiltées de molécules chirales. L'importance de la ferroélectricité pour des applications a canalisé les efforts de beaucoup de chercheurs sur ce genre de systèmes. Ainsi, plusieurs phases smectiques chirales ont été découvertes et leurs structures déterminées.

Un cas particulièrement riche correspond aux systèmes smectiques C présentant des structures antiferroélectriques dans lesquelles la direction de la polarisation électrique alterne d'une couche à l'autre. Les interactions moléculaires subtiles conduisent à l'apparition de séquences de phases complexes dont le schéma général, détaillé plus loin, est le suivant (de la phase nématique à haute température jusqu'à la phase smectique A à basse température) :



1.3.2 Phase SmC*

Dans la phase SmC* les molécules s'arrangent par couches et sont inclinées par rapport à la normale aux couches avec une torsion hélicoïdale d'une couche à l'autre (*Figure 1.5*). L'ordre de grandeur typique du pas hélicoïdal est voisin du micron. D'une manière générale, la dépendance du pas avec la température est la suivante : la valeur du pas augmente lentement avec la température dans la phase SmC*, atteignant un maximum, avant la transition vers la phase SmA et décroît rapidement pour s'annuler à la transition.



Figure 1.5 – Représentation de la phase Smectique C*. La chiralité produit une torsion spontanée des molécules d'une couche à l'autre. À droite on voit une représentation de la projection du directeur sur le plan des couches (les nombres représentent les couches);

Cette phase est aussi connue comme phase ferroélectrique parce que la somme des moments dipolaires des molécules chirales dans une couche donne une polarisation P non nulle. Cependant au niveau macroscopique, c'est-à-dire pour un grand nombre de couches, à cause de la structure hélicoïdale la polarisation précède également d'une couche à l'autre, annulant ainsi la polarisation macroscopique. En d'autres termes, la mésophase SmC* n'est pas réellement ferroélectrique, le terme d'héliélectricité serait mieux adapté [1.3]. Néanmoins la destruction de cette hélice permettrait au matériau d'acquérir une polarisation macroscopique, c'est dans ces conditions que l'on pourrait plus exactement qualifier la phase SmC* de ferroélectrique.

Ce sont Clark et Lagerwall [1.6] qui ont premier exploité la ferroélectricité de cette mésophase par l'intermédiaire du dispositif SSFLC (Surface Stabilised Ferroelectric Liquid Crystal). Ce dispositif 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.

1.3.3 Phase SmC_A*

Dans la phase SmC_A* les molécules s'arrangent aussi par couches. Les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches, mais le sens de leur inclinaison est opposé entre deux couches adjacentes. La maille à deux couches est soumise à une torsion hélicoïdale d'une couche à l'autre due à la chiralité (*Figure 1.6*).

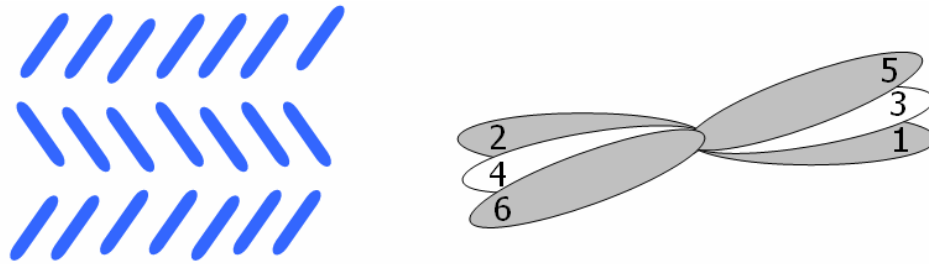


Figure 1.6 – Représentation de la phase Smectique C_A^* . Structure à deux couches avec une torsion hélicoïdale;

Des expériences d'optique ont démontré la structure de la phase SmC_A^* (Smectique O, Yves Galerne, [1.7]) Des mesures de diffraction des rayons X ont seulement permis de montrer que la phase SmC_A^* est une phase smectique inclinée sans permettre d'établir sa structure. La diffraction résonante de rayons X a, plus tard, confirmé la structure de la phase SmC_A^* . Avant, la structure de la phase avait été confirmée par des mesures indirectes telles que des mesures électrooptiques, des mesures diélectriques ou les observations des figures conoscopiques sous champ électrique continu. La présence de trois états stables sous champ électrique (tristabilité), ainsi que des cycles d'hystérésis à deux boucles ont rapidement été considérés comme des signatures de cette phase aussi appelée phase antiferroélectrique.

1.3.4 Phase SmCFII*

Dans la phase SmC_{FII}^* les molécules s'arrangent par couches et sont inclinées par rapport à la normale aux couches, comme pour la phase SmC_A^* , mais avec une unité base de répétition à trois couches. La maille à trois couches est soumise à une torsion hélicoïdale d'une couche à l'autre due à la chiralité (Figure 1.7).

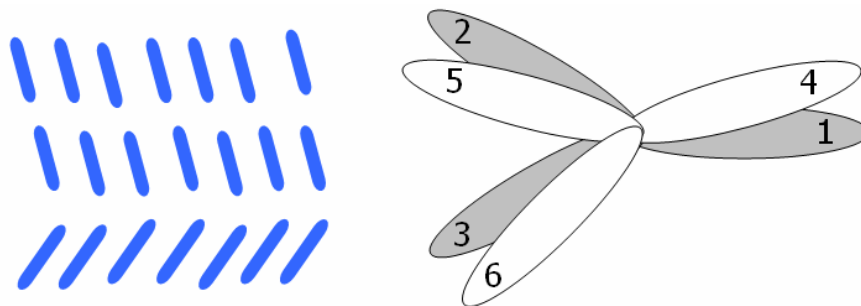


Figure 1.7 – Représentation de la phase Smectique C_{FII}^* . Structure à trois couches avec une torsion hélicoïdale;

Cette phase est appelée phase ferroélectrique parce que la polarisation, résultant de la somme des moments dipolaires des molécules d'une couche, se situe entre celle de la phase ferroélectrique et celle de la phase antiferroélectrique.

La diffraction conventionnelle de rayons X aux petits angles ne permet pas de la différencier des phases smectiques qui l'entourent. C'est la diffraction résonante des rayons X qui a permis de déterminer directement la structure à trois couches de cette phase [1.8].

1.3.5 Phase $\text{SmC}_{\text{FI}2}^*$

Dans la phase ferriélectrique $\text{SmC}_{\text{FI}2}^*$ les molécules s'arrangent par couches et sont inclinées par rapport à la normale aux couches, comme pour la phase $\text{SmC}_{\text{FI}1}^*$, mais avec une unité base de répétition à quatre couches. La maille à quatre couches est soumise à une torsion hélicoïdale d'une couche à l'autre due à la chiralité (*Figure 1.8*). Pour la phase $\text{SmC}_{\text{FI}2}^*$ c'est la diffraction résonante des rayons X qui a permis de déterminer directement la structure à quatre couches de cette phase [1.8].

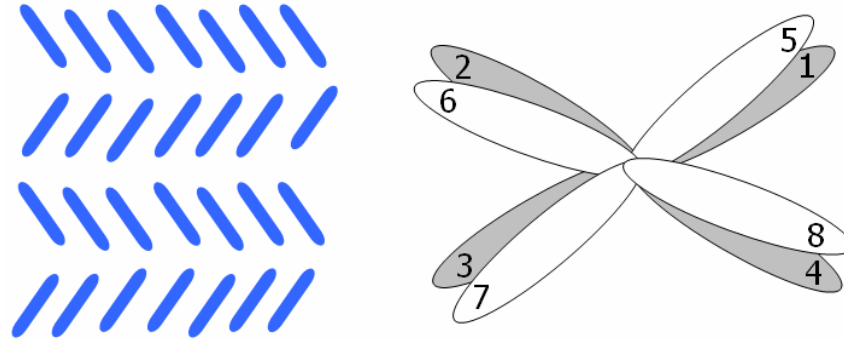


Figure 1.8 – Représentation de la phase Smectique $C_{\text{FI}2}^$. Structure à quatre couches avec une torsion hélicoïdale;*

1.3.6 Phase SmC_α^*

Dans la phase SmC_α^* les molécules s'arrangent par couches et sont inclinées par rapport à la normale aux couches, comme pour la phase SmC^* , mais avec une unité base de répétition qui peut varier de 5 à 8 couches smectiques. Cette phase est assez sensible aux changements de température. Les mesures de diffraction des rayons X révèlent une diminution de l'épaisseur de couche à la transition $\text{SmA} - \text{SmC}_\alpha^*$ traduisant le début de l'inclinaison des molécules.

1.4 Colonnaire

Les molécules en forme de disque peuvent présenter des phases cristal liquides colonnaires. Dans la phase colonnaire hexagonale (*Figure 1.9*), ces molécules s'empilent comme des assiettes pour former des colonnes qui s'arrangent suivant un réseau hexagonal bidimensionnel. Les colonnes sont fluides en ce sens que les distances entre deux molécules d'une même colonne fluctuent plus ou moins fortement et qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance. D'autre part il n'existe aucune corrélation de position entre les molécules appartenant à deux colonnes voisines.

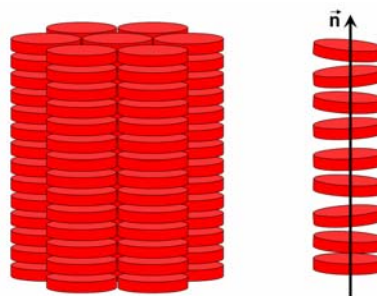


Figure 1.9 – Représentation de la phase colonnaire hexagonale. Il n'y a pas d'ordre de position dans les colonnes. Les colonnes s'arrangent suivant un réseau hexagonal;

1.5 Molécules à cœur courbé ou molécules « bananes »

La découverte en 1996 [1.9] des propriétés ferroélectriques dans une phase smectique formée de molécules achirales en forme de banane a conduit de nombreux groupes de recherche à focaliser leurs études sur ce type de mésogènes.

Plusieurs mésophases ont été découvertes, la nomenclature des nouvelles phases B₁-B₇ a été proposé en 1997 [1.10], B représente banane et l'indice 1-7 représente la séquence de découverte.

Les clichés de diffraction des rayons X sur des échantillons de poudre de la phase B₁ suggèrent un caractère bidimensionnel pour cette mésophase. Les pics de Bragg observés dans la région des petits angles ne peuvent pas correspondre aux différents ordres de réflexion d'une phase lamellaire [1.11].

Beaucoup de recherches ont été faites sur la phase B₂ à cause de son caractère antiferroélectrique confirmé lors d'études électro-optiques [1.12]. La structure proposée pour la phase B₂, compatible avec le caractère antiferroélectrique, est présentée sur la *Figure 1.10*. Il faut rappeler que cette structure n'a pas été directement confirmée. La diffraction conventionnelle de rayons X, sensible à la densité électronique, n'arrive pas à déterminer la périodicité à deux couches de cette structure. Ici aussi, c'est la diffraction résonante de rayons X qui va devenir l'outil indispensable pour éclaircir la vraie structure de la phase B₂.

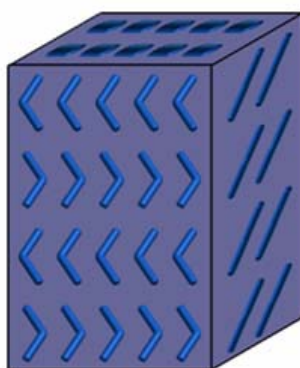


Figure 1.10 – Structure proposée pour la phase B₂;

Les premières études ont fait apparaître les phases B₃ et B₄ comme des phases cristallines liquides, cependant les clichés de diffraction des rayons X obtenus ont montré des pics de diffraction aux grands angles indiquant le caractère cristallin de ces phases [1.11].

Les mesures de diffraction de rayons X de la phase B₅ permettent de décrire cette phase par un réseau rectangle bidimensionnel, dans lequel vraisemblablement un ordre supplémentaire de molécules est apparu au sein des couches par rapport à la mésophase B₂. Cet ordre reste cependant de portée limitée. La mésophase B₅ se caractérise également par une réponse électro-optique de type antiferroélectrique comparable à celle obtenue dans la phase B₂.

Il faut encore faire beaucoup de recherche sur les phases B₆ et B₇, on les mentionne juste pour démontrer le riche polymorphisme des mésogènes bananes.

1.6 Bibliographie

- [1.1] P. J. Collings, M. Hird, Introduction to Liquid Crystals, Taylor & Francis, 1997
- [1.2] G. Vertogen, W. H. de Jeu, Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals, Springer-Verlag, 1988
- [1.3] P. Oswald, P. Pieranski, Les Cristaux Liquides, Tome 2, GB Science Publishers, 2002
- [1.4] W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii et A. N. Shalaginov, Structure and fluctuations of smectic membranes, Rev. Mod. Phys, Vol **75**, N° 1, 2003
- [1.5] R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki et P. Keller, J. Phys. Lett., **36**, 1975, L69
- [1.6] N. A. Clark et S. Lagerwall, Appl. Phys. Lett., **36**, 1980, p899
- [1.7] Y. Galerne et L. Liebert, Phys. Rev. Lett. **64**, 1990, p906
- [1.8] P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, C.C. Huang and L. Furenlid, Phys. Rev. Lett. **81**, 1998, p1015
- [1.9] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa et H. Takezoe, J. Mater. Chem., **6**, 1996, p1231
- [1.10] G. Pelzl, S. Diele et W. Weissflog, Adv. Mater., **11**, 1999, p707
- [1.11] J.-P. Bedel, Thèse, Nouveaux cristaux liquides à base de molécules non chirales en forme de banane, possédant des propriétés électro-optiques, Université Bordeaux I, n° 2247, 2000
- [1.12] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Körbolova et D. Walba, Science, **278**, 1997, p1924

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

Table des Matières

CHAPITRE 2 – TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	15
2.1 INTRODUCTION	19
2.2 RAYONS X	19
2.2.1 PRODUCTION DE RAYONS X	20
a) <i>Tube à Rayons X</i>	20
b) <i>Synchrotron</i>	22
2.2.2 DETECTION DE RAYONS X.....	24
2.3 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	25
2.3.1 DIFFRACTION DE BRAGG	25
2.3.2 REFLEXION ET REFRACTION.....	26
2.3.3 REFLECTIVITE SPECULAIRE	27
2.3.4 CORRECTION DE L'EQUATION DE BRAGG.....	28
2.4 DIFFRACTION RESONANTE	29
2.5 MESURE DE POLARISATION	31
2.6 BIBLIOGRAPHIE	35

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, après une introduction aux rayons X et à leurs méthodes de production, un outil fondamental pour sonder la structure moléculaire des cristaux et, en particulier, des Cristaux Liquides sera présenté : la diffraction des Rayons X. Ensuite les avantages d'utilisation de la technique de diffraction résonante de rayons X seront discutés suivis de la description des mesures de polarisation du faisceau X diffracté. En bref, ce chapitre vise à donner au lecteur tous les éléments nécessaires à la compréhension des techniques expérimentales basées sur les Rayons X amplement utilisées dans les travaux décrits par cette thèse.

2.2 Rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique, il les nomma ainsi car leur nature était inconnue. Plus tard, il a été compris que les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 10^{-2} et 10 nanomètres (l'unité de mesure Angstrom est largement utilisée en diffraction, $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$). L'énergie de ces photons va de quelques centaines d'eV à plusieurs centaines de keV. Comme rayonnement électromagnétique, les rayons X interagissent essentiellement avec les nuages électroniques qui entourent les noyaux des atomes qui forment la matière. L'intensité diffusée de façon élastique et cohérente par un électron (I_e) est donnée par la formule de Thomson (2.1), [2.1].

$$I_e = I_0 \cdot \frac{r_e^2}{R^2} \cdot \left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \right) \quad (2.1)$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident, R la distance à l'observateur, θ l'angle de diffusion et $r_e = \frac{e^2}{m_e \cdot c^2}$ est le rayon classique de l'électron (c est la vitesse de la lumière, e la charge et m_e

la masse de l'électron.). Parce que $I \propto \frac{1}{m^2}$ la contribution du noyau est négligeable. Le rayonnement X pénètre facilement la matière molle, légère et est facilement absorbé par la matière solide, de grande densité électronique. La longueur de pénétration du rayonnement X le rend très utile pour l'imagerie médicale, malgré son caractère ionisant qui le rend, au même temps, très dangereux pour les êtres vivants. La longueur d'onde de l'ordre des distances inter atomiques dans les cristaux fait des rayons X un outil indispensable pour la cristallographie.

2.2.1 Production de Rayons X

Les rayons X peuvent être produits dans deux processus différents : dans des réarrangements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques internes, plus proches du noyau et dans l'accélération (freinage ou changement de trajectoire) de particules chargées.

Pour la plupart des applications un faisceau de rayons X intense et bien focalisé est nécessaire. On va décrire deux dispositifs différents qui produisent des faisceaux de rayons X.

a) Tube à Rayons X

Le principe de fonctionnement d'un tube à rayons X consiste à accélérer des électrons contre une cible (ou anode) par une haute tension (de l'ordre de 20 à 100kV). L'intérieur du tube doit être placé sous vide pour éviter les décharges électriques. Sur la *Figure 2.1* est présenté un schéma d'un tube à rayons X. Un filament de tungstène chauffé par un courant électrique joue, normalement, le rôle de source d'électrons qui se libèrent par effet thermoélectrique. L'interaction des électrons accélérés avec les atomes de la cible va produire des Rayons X qui s'échappent du tube par des fenêtres conçues à cet effet.

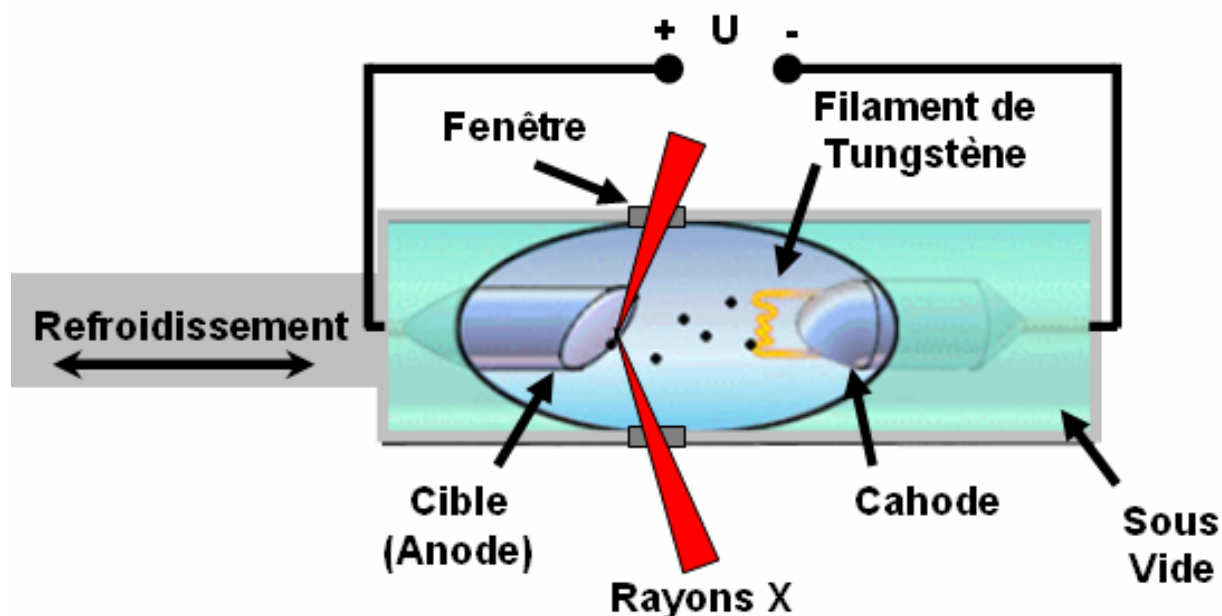


Figure 2.1 – Schéma d'un tube de rayons X. Les électrons qui se libèrent du filament de tungstène sont accélérés contre la cible (anode) par une haute tension (U). L'interaction des électrons avec les atomes de la cible produit des rayons X qui s'échappent du tube sous vide par des fenêtres. La plupart de l'énergie des électrons est perdue sous la forme de chaleur obligeant à refroidir la cible;

Le profil des rayons X émis par ce type de dispositif a deux composantes : un fond continu et des pics discrets (*Figure 2.2* - gauche). Le fond continu résulte de la radiation de freinage (Bremsstrahlung) émise par les électrons au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans la cible. Le profil du fond continu dépend essentiellement de l'énergie d'accélération des électrons. Les pics discrets résultent de la radiation de recombinaison émise par les électrons qui se réarrangent, dans les niveaux énergétiques intérieurs des atomes de la cible (*Figure 2.2* - droite). Ces pics sont caractéristiques de la cible. Sur la *Figure 2.3* est présentée une photo de l'anode tournante au CRPP.

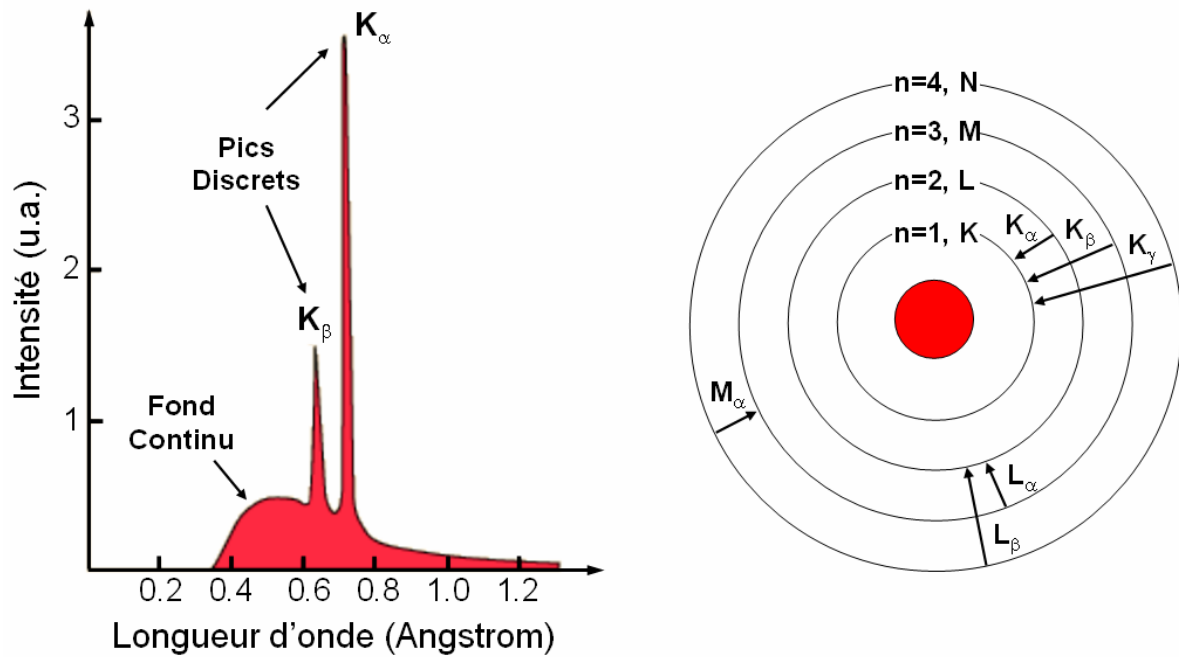


Figure 2.2 – Exemple du profil d'émission de rayons X (gauche) d'une cible sujette à un faisceau d'électrons accélérés. Le profil est composé d'un fond continu et des pics discrets. Le fond continu résulte de la radiation de freinage (Bremsstrahlung) émise par les électrons au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans la cible, dépend de l'énergie d'accélération des électrons. Les pics discrets résultent de la radiation de recombinaison émise par les électrons qui se réarrangent dans les niveaux énergétiques de l'atome cible (droite);



Figure 2.3 – Photo de l'anode tournante de 18 kW au CRPP;

b) Synchrotron

La quête d'un faisceau de rayons X de plus en plus brillant a amené les scientifiques à concevoir un outil technologique puissant : le synchrotron. Un synchrotron est un accélérateur de particules circulaire où un champ électrique et magnétique intense permet d'accélérer un faisceau de particules, normalement des électrons ou positrons, à des vitesses proches de la lumière. Sur la *Figure 2.4* est présenté un schéma de fonctionnement d'un synchrotron.

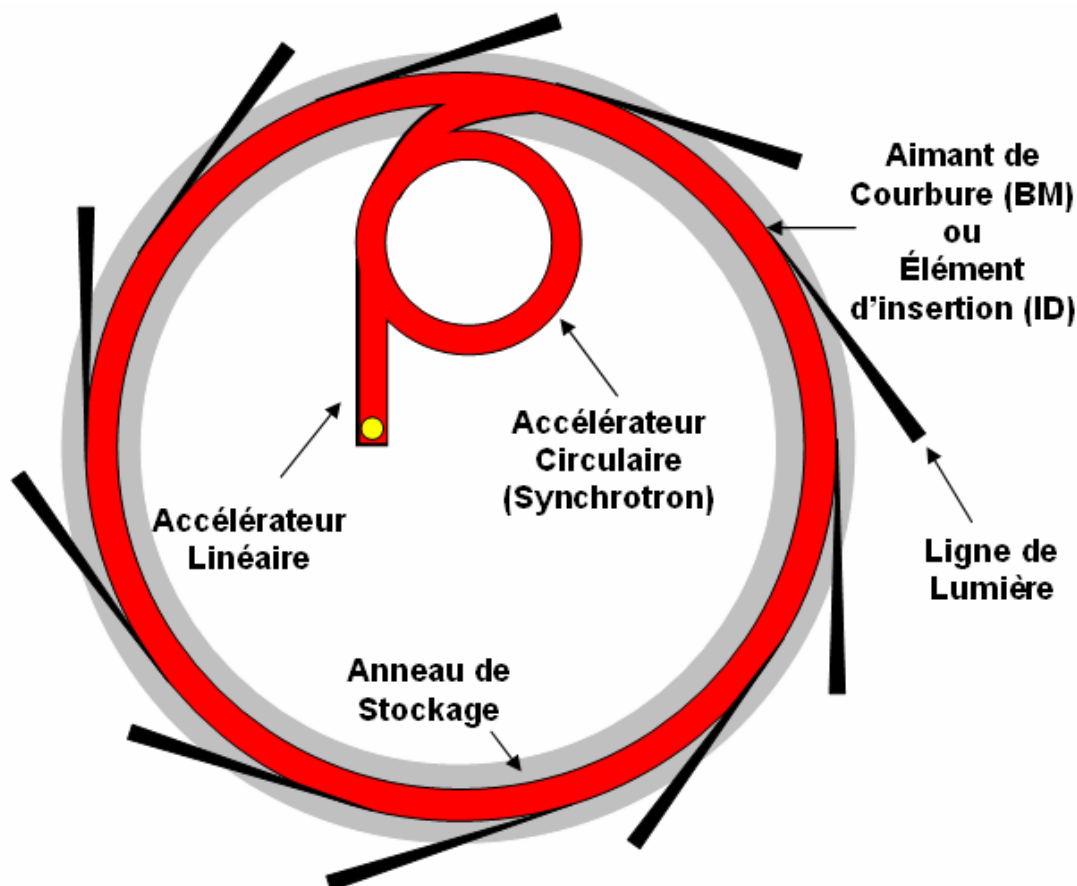


Figure 2.4 – Schéma de production de lumière synchrotron. Des électrons sont graduellement accélérés, d'abord dans un accélérateur linéaire et ensuite dans un accélérateur circulaire (synchrotron), à des vitesses proches de la lumière. Une fois atteinte leur vitesse maximale les électrons sont envoyés à l'anneau de stockage. Les électrons, forcés à tourner par des aimants de courbure, vont émettre de la radiation de freinage (lumière synchrotron) tangentielle à leur trajectoire. Dans des parties rectilignes de l'anneau des ondulateurs sont utilisés pour faire vibrer le faisceau d'électrons et ainsi produire des faisceaux de radiation de grande brillance (intensité et focalisation)

Il y a deux étapes d'accélération : les électrons émis par un canon d'électrons sont d'abord accélérés dans un accélérateur linéaire et ensuite dans un accélérateur circulaire (synchrotron) jusqu'à des vitesses très proches de la lumière. Ensuite ces électrons d'haute énergie sont injectés dans un grand anneau de stockage où ils circulent, sous vide, à énergie constant pendant plusieurs heures. L'anneau de stockage a des sections rectilignes et courbées qui contiennent des aimants qui servent différents objectifs : Les aimants de courbure, les ondulateurs et les aimants de focalisation. Les aimants de courbure vont dévier les électrons de leur trajectoire rectiligne de quelques degrés. Le changement de direction est accompagné

d'émission de radiation (lumière synchrotron). Les onduleurs, constitués d'un réseau complexe de petits aimants, vont forcer les électrons à suivre une trajectoire ondulée. Les faisceaux de radiation émis par les différentes courbes se chevauchent et interfèrent mutuellement de façon à générer un faisceau de radiation beaucoup plus intense que celui produit par les aimants de courbure. Les aimants de focalisation, placés dans les sections rectilignes de l'anneau de stockage vont focaliser le faisceau d'électrons, réduisant sa taille. Un faisceau d'électrons petit et bien défini est indispensable à la production des faisceaux de rayons X très brillants.

Les premiers synchrotrons, accélérateurs de particules, ont été initialement construits dans le but de fournir aux physiciens de particules le moyen de faire des collisions de plus en plus haute énergie. Le rayonnement synchrotron, considéré au début comme un problème qui empêchait les particules d'atteindre des vitesses plus hautes, a été rapidement exploité comme une source de radiation très brillante. Aujourd'hui de nombreux synchrotrons sont exclusivement dédiés à la production de lumière de synchrotron. Sur la *Figure 2.5* sont présentées les photos aériennes des deux synchrotrons où des expériences de diffraction X ont été réalisées pendant ce travail.



Figure 2.5 – Photos aériennes de deux synchrotrons où des expériences ont été réalisées au cours de ce travail. A gauche : ESRF – « Electron Synchrotron Radiation Facility » à Grenoble en France (anneau de stockage de 844m de circonférence, électrons accélérés à 6 GeV). A droite : NSLS – « National Synchrotron Light Source » au BNL – « Brookhaven National Laboratory » à New York aux Etats-Unis (anneau de stockage de 170m de circonférence, électrons accélérés à 2.8 GeV);

2.2.2 Détection de Rayons X

Les rayons X sont invisibles à l'œil, mais ils impressionnent les pellicules photographiques (c'est ce qui a permis à Röntgen de découvrir ces rayons).

Comme tous les rayonnements ionisants les rayons X sont détectés par les compteurs Geiger-Müller. En diminuant la tension de polarisation du compteur, dans le régime proportionnel au lieu du régime de saturation normalement utilisé dans les compteurs Geiger-Müller, les impulsions électriques générées par le passage des rayons X sont proportionnelles aux énergies des photons absorbés.

Les rayons X provoquent aussi de la fluorescence lumineuse sur certains matériaux, comme l'iodure de sodium (NaI). Ce principe est utilisé dans les compteurs à scintillation dans lesquels un photodétecteur est placé en aval d'un cristal de NaI. Les intensités des impulsions électriques récoltées par le photomultiplicateur sont elles aussi proportionnelles aux énergies des photons.

Les rayons X peuvent aussi ioniser les atomes d'un cristal semi-conducteur et donc générer des paires électron-trou de charges. Si le semi-conducteur est soumis à une haute tension de prépolarisation, l'arrivée d'un photon X va libérer une charge électrique proportionnelle à l'énergie du photon. Ce principe est utilisé dans les détecteurs dits « solides ». Pour améliorer la résolution les détecteurs solides doivent être refroidis, soit avec une platine Peltier, soit à l'azote liquide. Les semi-conducteurs utilisés sont en général du silicium dopé au lithium Si(Li), ou bien du germanium dopé au lithium Ge(Li).

2.3 Diffraction des Rayons X

La diffraction résulte de l'interférence, constructive ou destructive, des ondes diffusées par chaque point d'un objet. Le fait que l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons X soit celui des distances inter atomiques dans les cristaux et dans les cristaux liquides permet d'utiliser la diffraction de rayons X sur ces matériaux pour investiguer leur structure.

2.3.1 Diffraction de Bragg

En effet, un atome illuminé par un faisceau de rayons X monochromatique diffuse dans toutes les directions de l'espace. Cependant, si un nombre assez grand d'atomes est illuminé, selon leurs positions relatives il peut exister des directions de l'espace où les ondes diffusées vont interférer constructivement et des pics de diffraction peuvent être observés. Sur la *Figure 2.6* est présenté le schéma de la diffusion d'un faisceau de rayons X par un film cristallin.

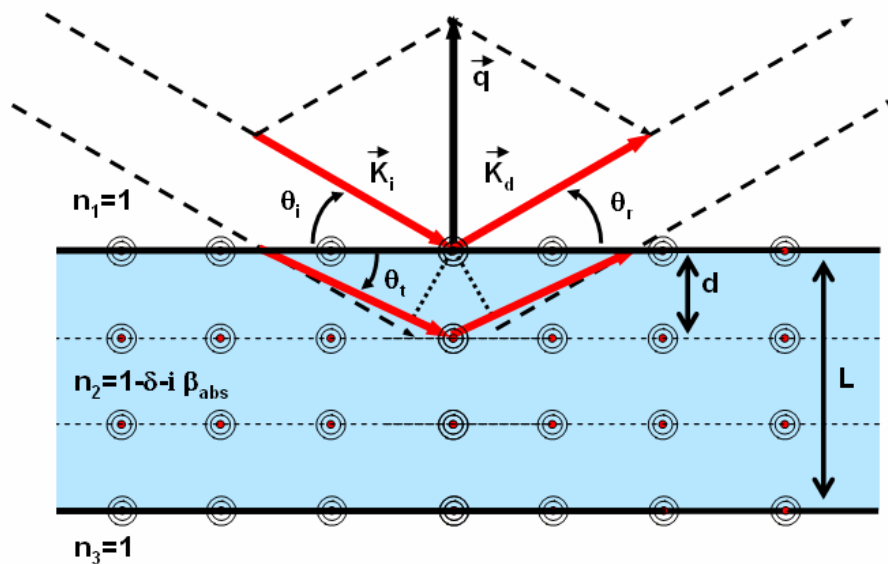


Figure 2.6 – Schéma de la diffusion d'un faisceau de rayons X par un film cristallin;

Après avoir pénétré l'interface entre l'air, d'indice de réfraction n_1 , et le film, d'indice n_2 , selon un angle d'incidence θ_i , le faisceau de rayons X, de vecteur d'onde $|\vec{K}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$, va être partiellement réfléchi selon un angle θ_r , et partiellement transmis selon un angle θ_t . Le vecteur d'onde du faisceau diffusé est donné par $|\vec{K}_d| = |\vec{K}_i|$, parce que la plupart de la diffusion des rayons X par les nuages électroniques des atomes constituants du film est élastique (conserve l'énergie des photons, « diffusion de Rayleigh »). Le plan d'incidence est défini comme le plan qui contient le faisceau incident et le faisceau réfléchi. Souvent, au lieu de représenter l'intensité diffusée en fonction de l'angle d'incidence l'intensité est représentée en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} donné par (2.2).

$$|\vec{q}| = |\vec{K}_d - \vec{K}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_i \quad (2.2)$$

Les atomes du cristal, éclairé par le faisceau de rayons X, vont devenir centres diffuseurs de rayonnement. En fonction de leurs positions relatives et de l'angle d'incidence du faisceau le rayonnement diffusé par les différents plans d'atomes peut interférer de façon constructive permettant l'observation de pics de diffraction. La condition d'interférence constructive est donnée par la bien connue loi de Bragg (2.3) qui met en relation la distance périodique des centres diffuseurs (d) avec l'angle d'incidence (θ) et la longueur d'onde (λ) du rayonnement, ainsi comme l'ordre de la réflexion (n).

Loi de Bragg

$$2d \cdot \sin \theta_i = n \cdot \lambda \Leftrightarrow q = \frac{2\pi}{d} n \quad (2.3)$$

Les pics de Bragg résultent ainsi de la contribution de plusieurs plans diffuseurs régulièrement espacés. La quantité de plans diffuseurs et la régularité de son espacement vont définir la forme du pic. Ainsi, l'ordre à longue portée d'un réseau cristallin rigide produira des pics de profil très pointu pendant que l'ordre à courte portée des molécules dans un nématique produira des pics très diffus. Dans la loi de Bragg (2.3), la distance entre les plans diffuseurs (d) est inversement proportionnelle à l'angle d'incidence (θ_i). Ainsi, les pics de Bragg observés aux plus petits angles (petit q) correspondent aux plus grandes distances entre les plans diffuseurs.

2.3.2 Réflexion et réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu, défini comme le rapport entre les vitesses de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide et dans le milieu, pour les rayons X est donné par (2.4) où r_e est le rayon classique de l'électron ($r_e \approx 2.82 \cdot 10^{-15}$ m), ρ_e est la densité électronique et μ représente l'inverse de la longueur d'absorption dans le milieu. Pour les rayons X l'indice de réfraction est légèrement plus petit que 1. Les valeurs typiques de δ et β_{abs} sont de l'ordre de 10^{-6} et 10^{-8} respectivement [2.2].

$$n_2 = 1 - \delta - i \cdot \beta_{abs} \quad (2.4)$$

$$\text{où : } \begin{cases} \delta = \frac{\rho_e \cdot r_e \cdot \lambda^2}{2\pi} \\ \beta_{abs} = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi} \end{cases}$$

La loi de Snell-Descartes (2.5) pour la réfraction des ondes électromagnétiques dans un interface relie les angles d'incidence (θ_i) et de transmission (θ_t) avec les indices de réfraction des deux milieux. Il sort aussi de la dérivation de cette loi que le faisceau est réfléchi par l'interface selon un angle $\theta_r = \theta_i$.

Loi de Snell – Descartes

$$n_1 \cdot \cos \theta_1 = n_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (2.5)$$

2.3.3 Réflectivité Spéculaire

La réflectivité de rayons X, qui consiste à détecter le signal réfléchi par l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence, est un outil puissant et non destructif qui permet d'obtenir des informations sur l'épaisseur du film, le profil du gradient de densité électronique perpendiculaire au plan du film et la rugosité ou fluctuations des interfaces. Dans une expérience de réflectivité spéculaire le vecteur de diffusion est toujours perpendiculaire au plan du film. Complémentairement à la réflectivité spéculaire, la réflectivité diffuse peut donner des informations sur les corrélations dans le plan du film. Dans notre travail seulement des expériences de réflectivité spéculaire ont été réalisées. Sur la *Figure 2.7* est présentée une simulation d'un profil de réflectivité spéculaire (q perpendiculaire au plan du film) de rayons X d'un film dans la phase SmA.

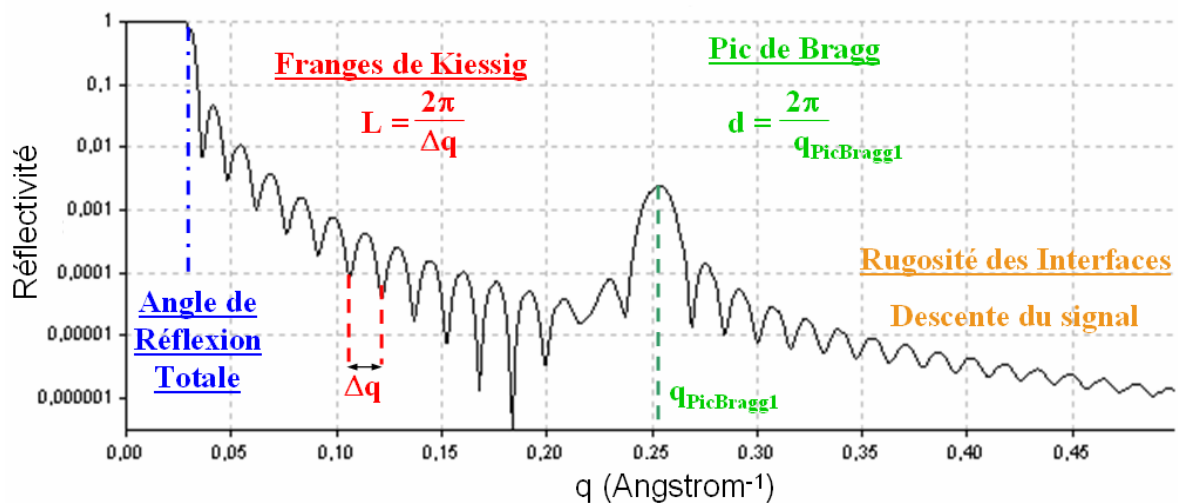


Figure 2.7 – Simulation d'un profil de réflectivité de rayons X d'un film SmA;

Il y a deux approches théoriques majeures pour traiter la diffusion électromagnétique. La « première approximation de Born » ou l'approximation cinématique est basée sur le principe que pour un photon de rayons X donné le processus de diffusion peut se produire une fois au maximum. C'est une bonne approximation aux grands angles où l'interaction entre le faisceau et l'échantillon est minimisée. En négligeant la réfraction et la diffusion multiple on peut arriver à l'expression de l'équation maîtresse de réflectivité spéculaire de rayons X (2.6), [2.2]. Où R_F est le rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente, $\rho_{(z)}$ est la densité électronique et q_z est le vecteur de diffusion perpendiculaire.

$$I_{(q_z)} = R_F \cdot \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho}{dz} \cdot e^{i \cdot q_z \cdot z} dz \right|^2 \quad (2.6)$$

Aux très petits angles, proche du seuil de réflectivité totale, la première approximation de Born est mise en cause et des corrections doivent être appliquées. L'autre approche, la théorie de diffusion dynamique, tient en compte la diffusion multiple. La méthode de Parrat [2.3, 2.4] (présentée dans le chapitre 5), utilisée pour déterminer le profil de réflectivité de la *Figure 2.7*, qui est en accord avec la théorie de diffusion dynamique est valable dans toute la fenêtre d'angles d'incidence présentée.

L'indice de réfraction d'un milieu matériel (n) étant plus petit que 1 pour le rayonnement X, un angle critique de réflexion totale (θ_c) existe. Au-dessous de cet angle le faisceau X est complètement réfléchi par l'interface. Dans les matériaux cristaux liquides $\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \approx 0.15^\circ$ à $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$.

Aux interfaces du film, où la variation de l'indice de réfraction est plus grande, le faisceau est plus fortement réfléchi. L'interférence des ondes réfléchies par les deux interfaces va produire des oscillations (courbes de Kiessig) dans les profils de réflectivité. Le phénomène similaire à la diffraction de Bragg produit des courbes plutôt que des pics parce qu'il y a seulement 2 plans diffuseurs. La périodicité des courbes de Kiessig (Δq) est liée à l'épaisseur du film par l'expression (2.7).

$$L = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.7)$$

La rugosité du film va diminuer la réflexion aux interfaces modifiant le profil de descente de l'intensité du signal réfléchi en fonction de l'angle d'incidence.

2.3.4 Correction de l'équation de Bragg

L'équation de Bragg (2.3) doit être corrigée pour tenir en compte de la réfraction des rayons X quand ils rentrent dans le milieu d'indice de réfraction n_2 [2.1], (*Figure 2.6*). Cela va changer la différence de chemin parcouru par les rayons X diffusés par les différents plans d'atomes. Dans le milieu, la longueur d'onde des rayons X, λ , devient $\lambda' = \frac{\lambda}{n_2}$. Ainsi, dans le milieu, la loi de Bragg est donnée par (2.8)

$$n \cdot \lambda' = 2d \cdot \text{Sin} \theta_t \quad (2.8)$$

En faisant l'approximation $n_2^2 - 1 \approx -2\delta$ et en négligeant les termes associés aux puissances de δ supérieures à 1 on obtient la loi de Bragg corrigée (2.9).

$$n \cdot \lambda \approx 2d \cdot \text{Sin} \theta \cdot \left(1 - \frac{\delta}{\text{Sin}^2 \theta} \right) \quad (2.9)$$

La correction aux angles de Bragg est donnée par (2.10).

$$\Delta \theta = \frac{2\delta}{\text{Sin} 2\theta} \approx \frac{\delta}{\theta} \approx \frac{10^{-6}}{\theta} \approx 10^{-4} \text{ rad} \quad (2.10)$$

On verra plus loin que cet effet petit doit cependant être pris en compte dans les expériences sur synchrotron.

2.4 Diffraction Résonante

Une onde électromagnétique peut être décrite comme un champ électrique oscillant couplé à un champ magnétique oscillant à la même fréquence ω . En interagissant avec la matière ce champ électrique va déformer le nuage électronique des atomes. Le dipôle oscillant ainsi créé va diffuser le rayonnement, c'est la diffusion élastique de Rayleigh. A l'énergie des rayons X la polarisation des électrons est toujours dans la direction du champ électrique et le facteur de structure se réduit à un scalaire, la transformée de Fourier de la distribution de charges.

Une conséquence de cette propriété est que certains types de structures possédant des symétries particulières ne présentent pas des pics de diffraction associés à leur périodicité structurale (règles de diffraction interdites bien connues). La diffraction de rayons X conventionnelle reste, ainsi, aveugle à tout un groupe de différentes structures. En effet, la modulation électronique associée à la symétrie hélicoïdale et aux plans de glissement interdit l'apparition des réflexions de Bragg caractéristiques des périodicités présentes dans ces systèmes. Notons que cela n'est évidemment pas vrai en optique où des réflexions sélectives sont observées en présence d'axes hélicoïdaux (exemple : cholestériques).

L'interaction des rayons X avec la matière dépend de l'énergie ou fréquence du rayonnement. Ainsi, proche des seuils énergétiques d'absorption des niveaux électroniques des atomes l'absorption et conséquemment la diffusion par les électrons ciblés est fortement augmentée, c'est la diffusion résonante. Dans cette condition la réponse des électrons résonants est tellement amplifiée que l'anisotropie locale de ces électrons ne peut plus être négligée, le facteur de structure prend ainsi la forme d'un tenseur alors que, dans la diffraction conventionnelle, il se réduit à un scalaire. Le tenseur de susceptibilité, $\overline{f_{(z)}}$ (2.11) donne à chaque point (z) la relation locale entre le champ électrique des rayons X $\vec{E}_{(\omega,z)}$ de fréquence ω et la polarisation $\vec{P}_{(\omega,z)}$ du cristal liquide.

$$\vec{P}_{(\omega,z)} = \overline{f_{(z)}} \cdot \vec{E}_{(\omega,z)} \quad (2.11)$$

Le facteur de structure \overline{F} est proportionnel à la transformée de Fourier du tenseur de susceptibilité (2.12). q_z est le vecteur réciproque.

$$\overline{F} \propto \int \overline{f_{(z)}} \cdot e^{i \cdot z \cdot q_z} dz \quad (2.12)$$

La diffraction résonante (aussi appelée de diffraction anormale) [2.5, 2.6] a été utilisée pour combler une lacune de la diffraction conventionnelle. Elle se produit quand l'énergie du faisceau de rayons X est réglée au seuil d'absorption d'un élément présent dans l'échantillon. Comme résultat, des pics de Bragg résonants peuvent être observés au lieu des réflexions interdites et leur état de polarisation est gouverné par l'anisotropie du facteur de structure tensoriel.

Dans la suite on présentera quelques propriétés de la polarisation ainsi que la méthode expérimentale et théorique pour trouver la polarisation du faisceau diffracté par l'échantillon.

2.5 Mesure de Polarisation

Dans cette partie la polarisation d'un faisceau de rayons X sera présentée ainsi que la technique de mesure de polarisation, utilisée dans ce travail.

Les ondes électromagnétiques (comme les rayons X) consistent dans la propagation dans l'espace d'une perturbation des champs électrique et magnétique. D'après les lois de Maxwell pour le rayonnement électromagnétique il est connu que la direction de propagation d'une onde est toujours perpendiculaire à la direction de vibration du champ électrique (\vec{E}) et magnétique (\vec{H}) de cette onde. Les directions de vibration des champs électriques et magnétiques vont être aussi perpendiculaires entre elles. Un schéma des champs \vec{E} et \vec{H} d'une onde qui se propage parallèlement à l'axe z est présenté sur la *Figure 2.8*. Le champ électrique \vec{E} a été séparé en deux composantes E_x et E_y .

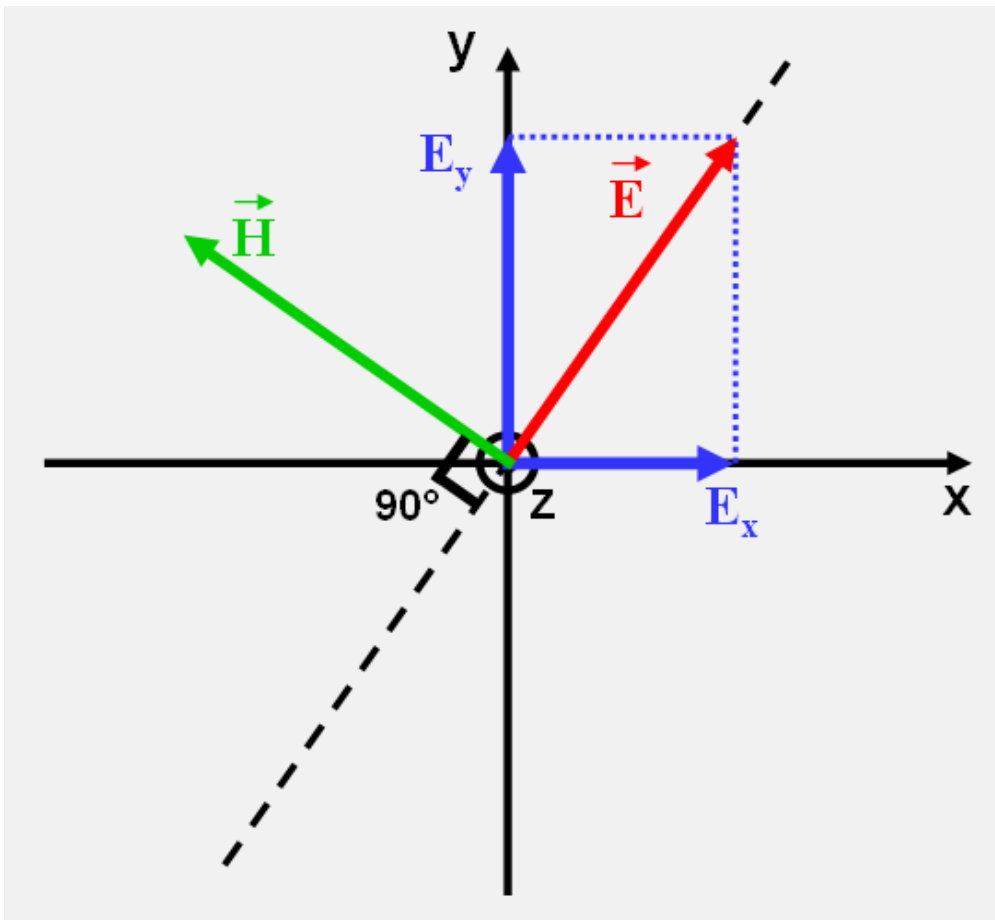


Figure 2.8 – Schéma des champs \vec{E} et \vec{H} d'une onde qui se propage selon z;

La polarisation d'une onde est définie par la direction de vibration du champ électrique (et conséquemment du champ magnétique). Selon les amplitudes et les phases relatives des composantes du champ électrique (E_x , E_y) la direction de vibration peut évoluer au cours du temps et de l'espace. Ainsi, si E_x et E_y sont en phase la polarisation est linéaire, si E_x , E_y ont la même amplitude et une différence de phase de 90° la polarisation est circulaire et la polarisation est elliptique dans tous les autres cas, *Figure 2.9*.

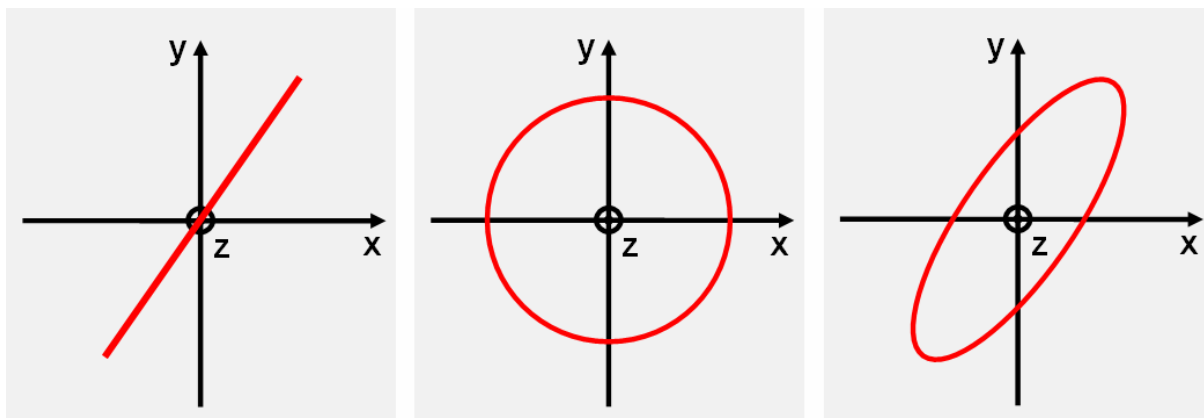


Figure 2.9 – Différentes types de polarisation selon l'évolution du champ électrique \vec{E} . De gauche à droite : Polarisation linéaire, circulaire et elliptique;

La technique de mesure de polarisation est basée sur la détection de l'intensité réfléchie, par un cristal analyseur, à 90° de la direction de propagation du faisceau de polarisation à mesurer, *Figure 2.10*. Dans ce cas, la polarisation π , parallèle au plan d'incidence (plan qui contient les faisceaux incident et diffracté), est atténuée de $\cos 2\theta_B$ (égale à zéro si $\theta_B = \pi/4$) pendant que la polarisation σ (perpendiculaire) est réfléchie sans atténuation. En pratique il est très difficile de trouver un cristal analyseur qui, à la longueur d'onde du rayonnement employé, possède un angle de réflexion de Bragg exactement égal à 45° . Il faut, ainsi, trouver un cristal analyseur avec un angle de réflexion de Bragg qui soit le plus proche de 45° . Si l'angle de Bragg du cristal est $\theta_B = \pi/4 - \delta$ l'intensité de la composante de polarisation π (parallèle au plan d'incidence du cristal de graphite) est proportionnelle à $I_{\pi_Cristal\ Graphite} \propto \cos^2 2\theta_B = \sin^2 2\delta \approx 4\delta^2$.

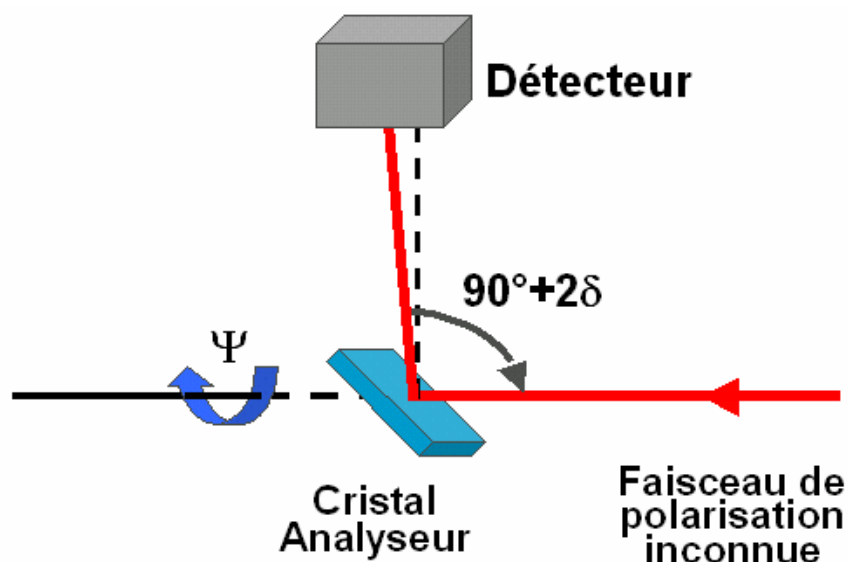


Figure 2.10 – Schéma du principe de mesure de polarisation qui consiste à tourner le cristal analyseur, ensemble avec le détecteur, selon l'axe défini par la direction de propagation du faisceau à mesurer. Dans un dispositif idéal l'angle entre le faisceau réfléchi et le faisceau incident est de 90° ;

En faisant tourner le cristal analyseur (ainsi que le détecteur) selon l'axe défini par la direction de propagation du faisceau à mesurer on obtient des profils caractéristiques de la polarisation du faisceau. Sur la *Figure 2.11* sont présentées les simulations des profils correspondants à chaque type de polarisation (linéaire, circulaire ou elliptique) pour un dispositif idéal.

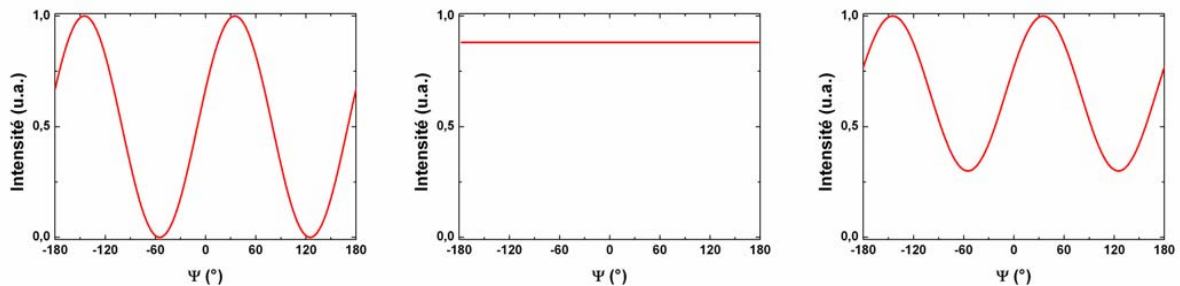


Figure 2.11 – Profils de mesure de polarisation théoriques prévus en cas de polarisation, de gauche à droite : linéaire, circulaire et elliptique;

Dans le quatrième chapitre, pour déterminer la polarisation des pics de Bragg résonants d'ordre demi-entier, on va utiliser les travaux de Dmitrienko [2.7]. Ainsi, pour un faisceau incident de polarisation σ (perpendiculaire au plan d'incidence) comme était le cas dans les expériences réalisées, l'amplitude de la composante de polarisation π (parallèle au plan d'incidence) du faisceau diffracté par un échantillon avec un facteur de structure \overline{F} est donnée par (2.13). $\vec{\pi}_d$ et $\vec{\sigma}_i$ sont les vecteurs unitaires de polarisation du faisceau diffracté, polarisé π , et du faisceau incident polarisé σ , respectivement.

$$A_{\sigma\pi} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{F} \cdot \vec{\sigma}_i \quad (2.13)$$

Dans les prochains chapitres les propriétés présentées du rayonnement X vont être utilisées pour l'étude des systèmes cristaux liquides.

2.6 Bibliographie

- [2.1] B. K. Agarwal, X-Ray Spectroscopy, 2nd edition, Springer-Verlag, 1991
- [2.2] W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii et A. N. Shalaginov, Structure and fluctuations of smectic membranes, Rev. Mod. Phys, Vol 75, N° 1, 2003
- [2.3] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-Ray Physics, John Wiley & Sons, 2001
- [2.4] L. G. Parrat, Surface studies of solids by total reflection of X-Rays, Phys. Rev., 95, n°2, 1954, p359-369
- [2.5] F. Hippert, E. Geissler, J. L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna et J. R. Regnard, Neutron and X-ray Spectroscopy, Springer, 2006
- [2.6] J.-L. Houdeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo et J.-F. Berar, Resonant Diffraction, Chem. Rev., 101, 2001, p1843-1867
- [2.7] V. E. Dmitrienko, Acta Cryst., A40, 1984, p89

Chapitre 3

Extension de la Technique de Diffraction Résonante aux Cristaux Liquides sans Élément Résonant

Table des Matières

CHAPITRE 3 – EXTENSION DE LA TECHNIQUE DE DIFFRACTION RESONANTE AUX CRISTAUX LIQUIDES SANS ELEMENT RESONANT		37
3.1	INTRODUCTION	41
3.2	LES MATERIAUX.....	43
3.2.1	LE MHPOBC	43
3.2.2	LA SONDE AU SELENIUM	44
3.2.3	LES SONDES AU BROME.....	45
3.3	DIFFRACTION RESONANTE DE RAYONS X	47
3.3.1	DIFFRACTION AU SEUIL DU SELENIUM	48
a)	<i>La phase Antiferroélectrique</i>	49
b)	<i>La phase SmC^*_{F11}</i>	50
c)	<i>La phase SmC^*_{F12}</i>	51
d)	<i>Les phases SmC^* et SmC^*_α</i>	52
e)	<i>La nature résonante des pics</i>	53
3.3.2	DIFFRACTION AU SEUIL DU BROME.....	56
3.4	DISCUSSION	57
3.5	CONCLUSION	59
3.6	BIBLIOGRAPHIE	61

3.1 Introduction

La diffraction résonante de rayons x a été utilisée depuis 1998 comme le seul et puissant outil qui permet de surmonter le problème des réflexions de Bragg interdites dans les cristaux liquides chiraux smectique-C [3.1-3.4]. Il est bien connu que les périodicités cristallines associées à des axes hélicoïdaux uniformes ne produisent pas de réflexions de Bragg dans la cristallographie conventionnelle. La raison pour cela est qu'il n'existe pas de modulation de la densité électronique associée à la symétrie hélicoïdale.

Comme expliqué dans le chapitre 2, la diffraction résonante se produit quand l'énergie du faisceau de rayons x est réglée au seuil d'absorption d'un élément présent dans l'échantillon. Dans cette condition la réponse de l'électron résonant est tellement amplifiée que l'anisotropie locale de cet électron ne peut plus être négligée, le facteur de structure prend ainsi la forme d'un tenseur alors que, dans la diffraction conventionnelle, il se réduit à un scalaire, la transformée de Fourier de la densité électronique. Comme résultat, des pics de Bragg résonants sont observés au lieu des réflexions interdites et leur état de polarisation est gouverné par l'anisotropie du facteur de structure tensoriel [3.5,3.6].

Ces propriétés ont été utilisées avec succès pour étudier les structures chirales complexes des phases antiferroélectriques smectique-C (SmC_A^*) et des sous phases associées. Les périodicités fondamentales de la phase SmC_A^* et des phases ferroélectriques SmC_{F11}^* et SmC_{F12}^* ont été élucidées [3.1]. L'analyse de polarisation des pics de Bragg résonants a montré que certains modèles structuraux (modèles Ising) devaient être exclus [3.2,3.7]. Des expériences à haute résolution ont permis une détermination détaillée de la structure complexe de la phase SmC_{F12}^* [3.3], compatible avec les mesures optiques [3.8,3.9]. Les aspects fondamentaux des diverses phases sont représentés dans la (Figure 3.1).

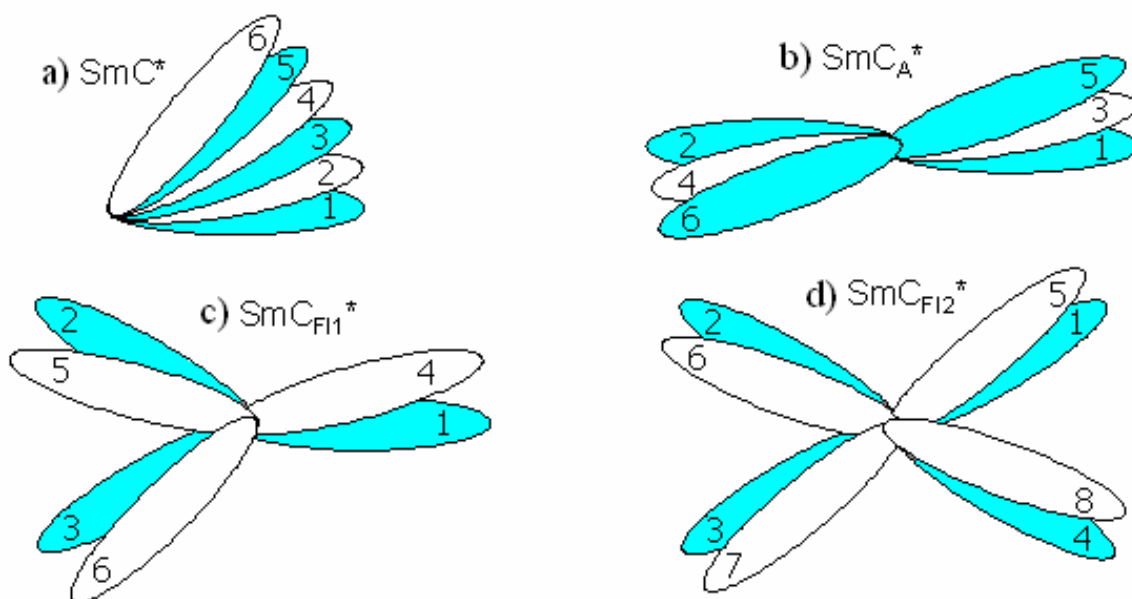


Figure 3.1 – Représentation schématique de la projection du directeur dans le plan des couches des différentes phases observées dans les systèmes smectique-C chiraux;

D'un point de vue technique il y a peu d'éléments chimiques résonants qui peuvent être utilisés dans les expériences de diffraction résonante sur des molécules cristaux liquides. Les seuils d'absorption d'éléments légers comme le carbone ou l'oxygène sont trop bas en énergie pendant que les éléments plus lourds ne sont pas facilement trouvés dans les cristaux liquides. Les bons candidats sont les éléments de la troisième ligne du tableau périodique plus lourds que le silicium (i.e. phosphore, soufre et chlore) et tous les éléments de la quatrième ligne (i.e. métaux, arsenic, sélénium et brome). Le phosphore et l'arsenic, comme éléments trivalents, ne sont pas couramment rencontrés dans les cristaux liquides thermotropes, mais la résonance du phosphore peut être utile pour les études structurales dans les systèmes biologiques. Les métaux peuvent être utiles pour les études structurales des metallo-mésogènes. Pour tous les autres matériaux cristaux liquides (i.e. la majorité des cristaux liquides synthétiques développés pour des applications) quatre éléments sont disponibles pour la diffraction résonante : le soufre, le sélénium, le chlore et le brome. Tous les quatre ont été utilisés avec succès dans des expériences de diffraction résonante. La résonance aux seuils K du soufre et du chlore se produit à basse énergie ($E_{K\alpha} \approx 2.47 \text{ keV}$ et $E_{K\alpha} \approx 2.82 \text{ keV}$ respectivement) donc il faut une géométrie de ligne spécifique pour minimiser l'absorption du faisceau de rayons x (film libre et parcours du faisceau sous vide ou hélium [3.1,3.2]). Travailler à plus hautes énergies avec le sélénium ($E_{K\alpha} \approx 12.66 \text{ keV}$) ou le brome ($E_{K\alpha} \approx 13.47 \text{ keV}$) permet de travailler à l'air et dans des cellules fermées pour études sous champ électrique [3.10]. Des expériences précédentes avec ces deux éléments ont montré que le signal résonant est fort au seuil d'absorption K du sélénium [3.11] pendant qu'il est très faible pour le brome [3.12], pour une raison qui nous est inconnue.

Malheureusement, la plupart des cristaux liquides d'intérêt ne possèdent aucun de ces 4 éléments empêchant ainsi la caractérisation directe de leur structure. L'objectif de ce travail est de montrer que des études de diffraction résonante de rayons x peuvent être réalisées sur les composés sans atome résonant en mélangeant un petit pourcentage d'un cristal liquide qui possède un atome résonant dans le cristal liquide à étudier. La molécule étrangère va servir de sonde en reflétant la structure microscopique de la molécule hôte.

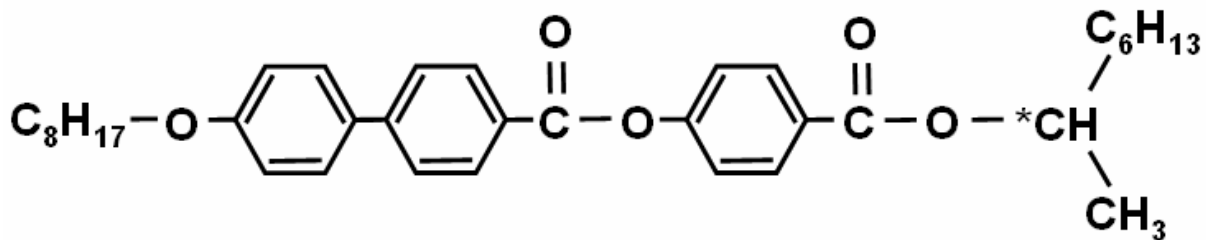
L'observation de la diffraction résonante dans la phase SmC_A^* de mélanges binaires de cristaux liquides contenant différentes concentrations de matériau résonant (50, 25 et 10%) a été rapportée par la première fois dans la référence [3.4]. La présente étude concerne les diverses sous phases dans la limite de petites concentrations de matériau résonant, i.e. assez petites de façon à préserver la structure du matériau hôte mais assez grandes de façon à produire un signal résonant détectable.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : les matériaux étudiés sont d'abord présentés puis les expériences et les résultats obtenus sont détaillés et suivis d'une discussion et de la conclusion.

3.2 Les Matériaux

3.2.1 Le MHPOBC

Le prototype MHPOBC (4-(1-methylheptyloxycarbonyl) phenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxilate) a été choisi comme le cristal liquide hôte. Le MHPOBC est un des cristaux liquides le plus extensivement étudiés qui présente la phase smectique-C antiferroélectrique et les sous phases associées [3.13]. La formule chimique et la séquence de phases du MHPOBC sont données dans la *Figure 3.2* [3.14]. Ne possédant pas d'atome résonant, le MHPOBC n'a jamais été étudié par diffraction résonante. La structure microscopique des sous phases n'a donc jamais été caractérisée directement.



K • 84.0°C • SmC_A* • 118.4 • SmC_γ* • 119.2 • SmC* • 120.9 • SmC_α* • 122.0 • SmA • 148.0 • Iso

Figure 3.2 – Structure et séquence de phases du MHPOBC [3.14]. L'énantiomère S a été utilisé. Températures en degrés Celsius;

L'énantiomère S du MHPOBC a été acheté chez Merck et utilisé sans purification additionnelle. L'analyse enthalpique différentielle (DSC- Differential Scanning Calorimetry), réalisée dans un calorimètre Perkin-Elmer DSC 7, du composé a dévoilé 4 transitions de phase entre les phases SmA et SmC_A*. La séquence de phases observée en chauffant (0.2°C/min) est ainsi :

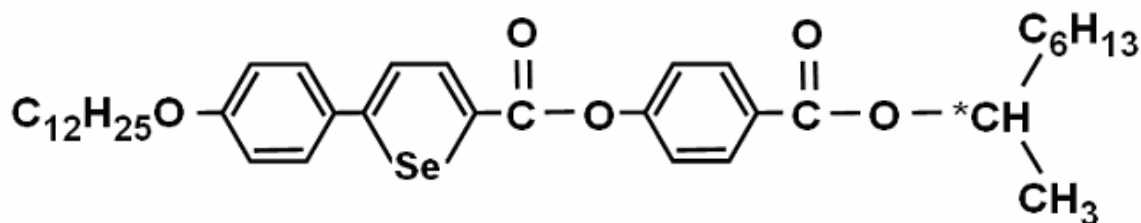


Comme rapporté dans des études précédentes ([3.13, 3.15] et références citées), l'identification des phases SmC_γ* et SmC_β* n'est pas toujours claire et peut dépendre de la pureté optique du MHPOBC (molécules de même chiralité). Selon la référence [3.15], les phases SmC_γ* et SmC_β* correspondent, respectivement, aux phases SmC_{FI1}* et SmC_{FI2}* dans la limite de haute pureté optique et aux phases SmC_{FI1}* et SmC* dans la limite de basse pureté optique. Dans le cas de puretés optiques intermédiaires toutes les sous phases peuvent être présentes et la région SmC_γ* peut couvrir les deux structures Ferri SmC_{FI1}* et SmC_{FI2}*. On garde pour l'instant la notation avec les indices γ et β pour mettre en évidence l'incertitude. Enfin on doit tenir compte du fait que la séquence de phase peut aussi être affectée par la géométrie de film librement suspendu.

Les sondes résonantes utilisées pour faire de la diffraction résonante vont être maintenant présentées. Pour s'assurer de l'homogénéité des échantillons, après mélanger des sondes dans le MHPOBC avec les correctes fractions massiques, les mélanges ont été dissous dans du dichlorométhane qui a été postérieurement évaporé en contrôlant la température et la pression.

3.2.2 La Sonde au Sélénium

Le cristal liquide sélénié PB237 (baptisé AS620 dans la référence [3.16]) avec formule moléculaire et séquence de phases représentées dans la *Figure 3.3*, a été utilisé comme sonde. Sa formule moléculaire est très similaire à celle du MHPOBC, ce qui favorise certainement un bon mélange.



K • 67.7°C • SmC_A* • 97.8 • SmC_{FII}* • 99.0 • SmC* • 109.4 • SmA • 116.6 • Iso

Figure 3.3 – Structure et séquence de phases du PB237 (AS620) [3.16]. L'énantiomère S a été utilisé. Températures en degrés Celsius;

Comme pour le MHPOBC l'énantiomère S a été utilisé dans les mélanges. Le choix du sélénium comme atome résonant permet d'utiliser conditions de diffraction simples à 12.66 keV disponibles dans la plupart des synchrotrons.

La première chose à étudier quand on travaille avec les mélanges binaires de cristaux liquides est le diagramme de phases. L'objectif de ce travail étant d'étudier la structure du MHPOBC, il est intéressant d'investiguer les mélanges avec un petit pourcentage de sonde. Trois mélanges différents ont été préparés avec des fractions molaires de 2, 3,5 et 5%. Les transitions de phase ont été détectées par DSC. Les résultats présentés dans la *Figure 3.4* montrent que toutes les températures de transition présentent un petit et régulier décalage négatif essentiellement proportionnel au pourcentage de sonde avec une pente uniforme d'environ $-0.30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ par % de PB237 dans la fenêtre [0, 5%]. Le nombre de phases détectées dans le mélange reste constant.

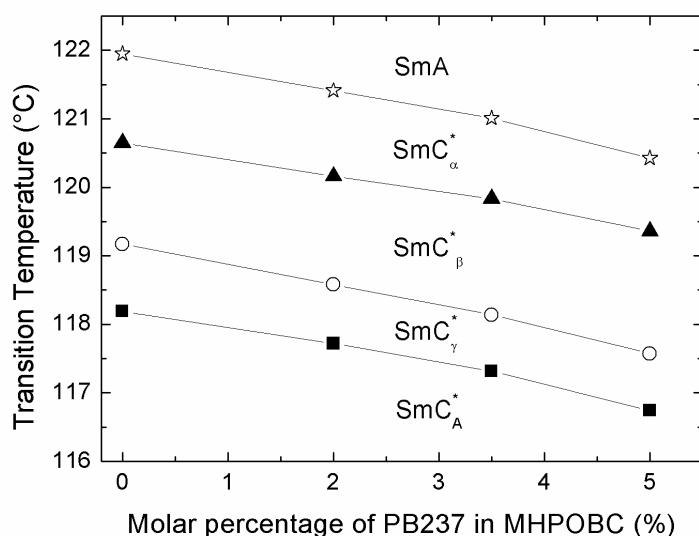


Figure 3.4 – Décalage de température des transitions de phase en fonction du pourcentage croissant de PB237 comme détecté par DSC en chauffant;

3.2.3 Les Sondes au Brome

Des expériences ont aussi été réalisées au seuil d'absorption du brome ($E_{K\alpha} = 13.48\text{keV}$) avec deux sondes différentes, SB1 et SB2 présentées dans la *Figure 3.5*.

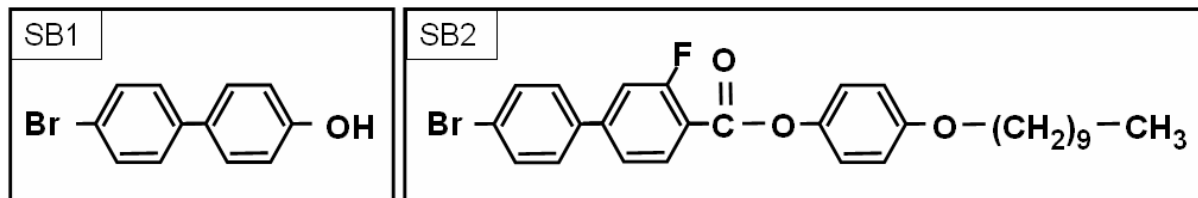


Figure 3.5 – Formules moléculaires des sondes avec le Brome (Gauche : SB1, Droite : SB2). $E_{K\alpha\text{-Brome}} = 13.48\text{keV}$;

Au contraire de la sonde PB237 ces molécules bromées sont commerciales offrant ainsi des possibilités intéressantes pour l'extension de la technique. Malgré une forte différence d'architecture moléculaire un bon mélange avec le MHPOBC a été possible dans le même domaine de concentrations (de 2 à 5%). Les pics observés sur les spectres de DSC pour les sondes bromées étaient moins pointus et les décalages des températures de transition étaient plus grands que ceux trouvés pour les mélanges séléniés (*Figure 3.6*).

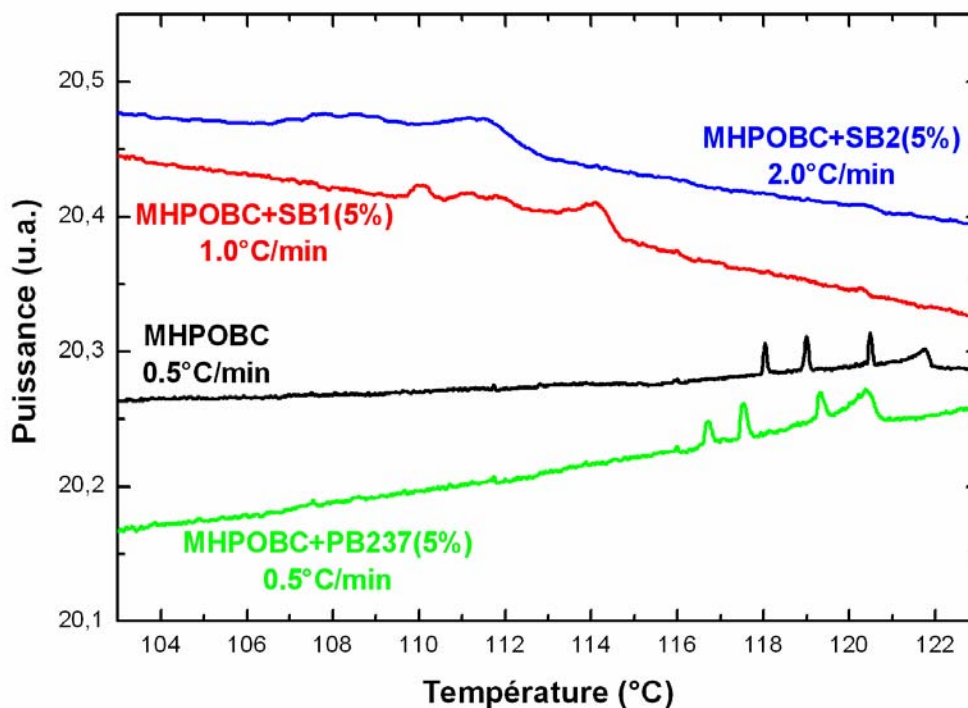


Figure 3.6 – DSC du MHPOBC et des mélanges au Brome. La courbe du mélange MHPOBC+PB237 est montrée pour comparaison;

3.3 Diffraction Résonante de Rayons X

Les expériences de diffraction résonante de rayons x ont été réalisées dans la ligne BM32 du European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble en utilisant un diffractomètre à trois cercles (*Figure 3.7*). La taille du faisceau de rayons x a été fixée à $50 \mu\text{m}$ (vertical) \times $300 \mu\text{m}$ (horizontal) dans la position de l'échantillon et le signal diffracté a été collecté par un scintillateur de NaI fixé au bras 2-theta. La résolution dans le plan (vertical), estimée à $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ à partir du profil du faisceau direct (*Figure 3.8*), est compatible avec la largeur observée des pics de Bragg 100 ($\approx 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$).

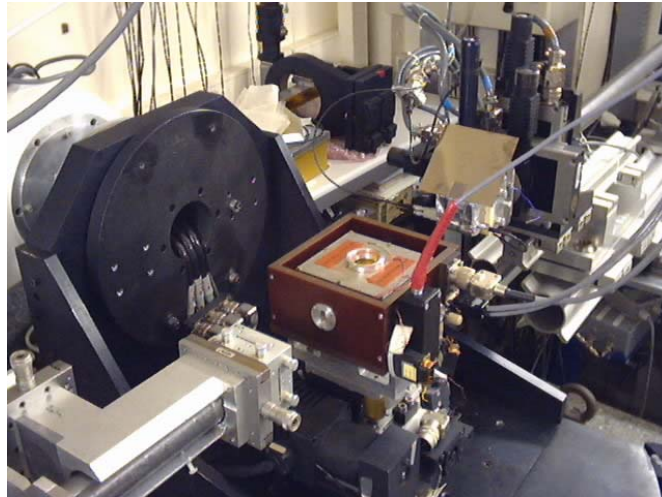


Figure 3.7 – Dispositif expérimental sur la ligne BM32 à l'ESRF;

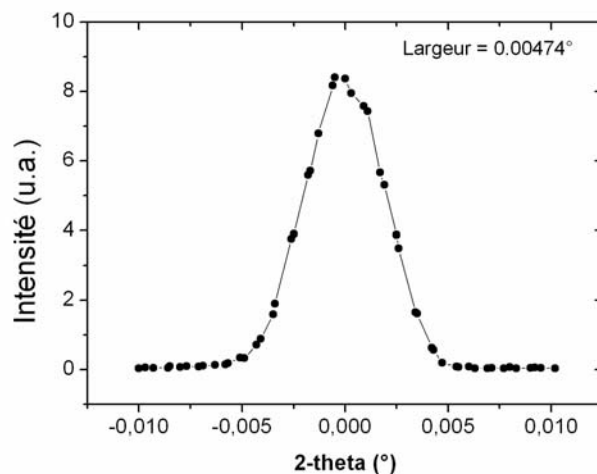


Figure 3.8 – Profil du faisceau direct. Résolution $\approx \frac{4\pi}{\lambda} \text{Sin}\left(\frac{\text{largeur}_{2\text{-theta}}}{2}\right) \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$;

Les échantillons cristaux liquides ont été préparés comme films libres suspendus tirés dans la phase SmA jusqu'à la taille de 5mm de largeur par 25mm de longueur avec des épaisseurs typiques d'environ 1 micromètre. Les échantillons ont été montés dans un four à deux étages (10 mK de résolution) sous atmosphère d'hélium afin d'éviter la dégradation chimique de l'échantillon à haute température ainsi que la diffusion par l'air. Dans cette géométrie l'alignement des couches smectiques était meilleur que 0.018 degrés ainsi que le montrent les profils de texture (rocking scans).

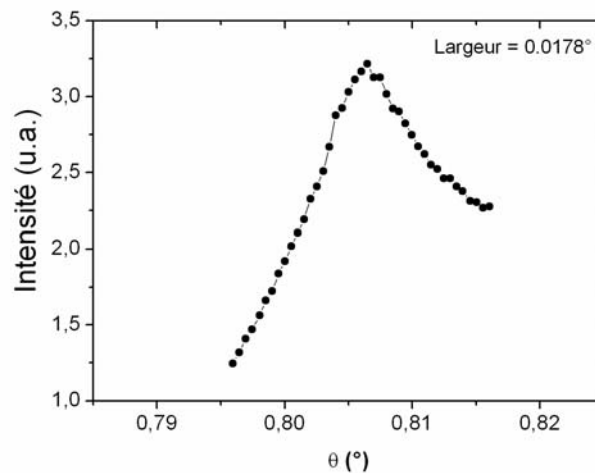


Figure 3.9 – Profil de texture typique (« rocking scan »). Largeur du pic ° 0.018°;

3.3.1 Diffraction au seuil du Sélénium

L'énergie résonante a été d'abord déterminée par un profil d'absorption à travers le matériau PB237 pur (Figure 3.10). L'énergie a été réglée à $E_0 = 12.661 \text{ keV}$.

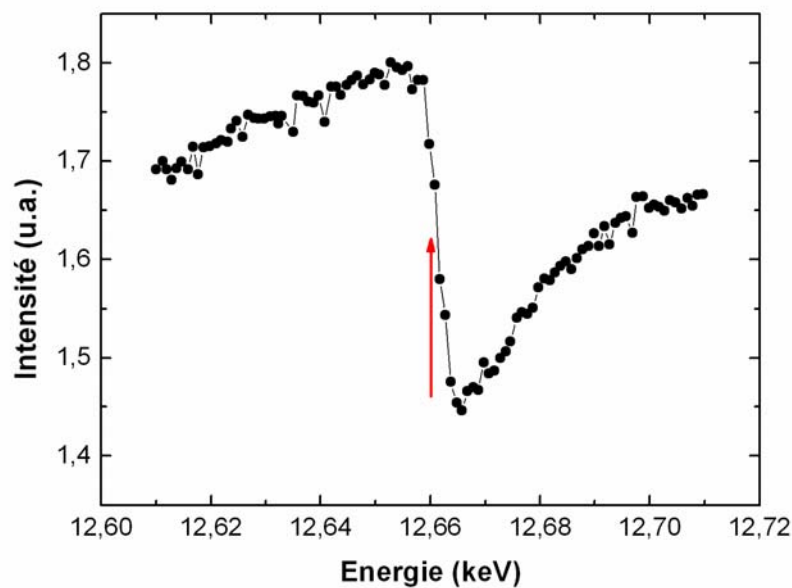


Figure 3.10 – Profil d'absorption de la sonde sélénée (PB237 – la flèche pointe le seuil $E_0 = 12.661 \text{ keV}$);

Ensuite les trois différents mélanges (2%, 3.5% et 5% de PB237) ont été étudiés. Tous les profils de rayons x ont été enregistrés en géométrie de réflectivité. La qualité et l'alignement de chaque film a été contrôlée en analysant le pic de Bragg (100) pris comme le vecteur réciproque de référence ($Q_0 = \frac{2\pi}{d}$). L'épaisseur des couches smectiques d des échantillons de

MHPOBC-PB237 variait dans le domaine étudié de 33 à 36 Angstrom en fonction de la température et de la composition de l'échantillon.

Le signal résonant a été détecté à nombres d'onde normalisés $H=Q_z/Q_0$ plus grands que 1 pour éviter la forte contribution non résonante due à la réflectivité de Fresnel. Expérimentalement, pendant l'enregistrement des profils, on a constaté que le pic de Bragg d'ordre deux ne vérifiait pas la condition $\sin\theta_{002} \neq 2\sin\theta_{001}$. L'écart est dû au phénomène de réfraction décrit au chapitre 2. Pour éliminer ce problème la position (Q) des pics de Bragg résonants présentés dans ce chapitre a été corrigée selon l'expression (3.1) (voir la correction à l'équation de Bragg dans le chapitre 2),

$$Q_{Corr} = Q + \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\delta}{Q} \quad (3.1)$$

a) La phase Antiferroélectrique

La phase SmC_A^* a été investigué d'abord. La *Figure 3.11* présente le signal résonant détecté aux environs de $H=3/2$ pour le mélange de 5%. Un doublet fort centré sur la position 3/2 est observé, caractéristique de la périodicité à deux couches de la phase SmC_A^* . Le dédoublement des pics indique l'existence d'un pas hélicoïdal de 182 couches smectiques ($\approx 0.6\mu m$). La largeur des deux pics résonants est de $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, égale à la largeur du pic de Bragg 100 et limitée par la résolution.

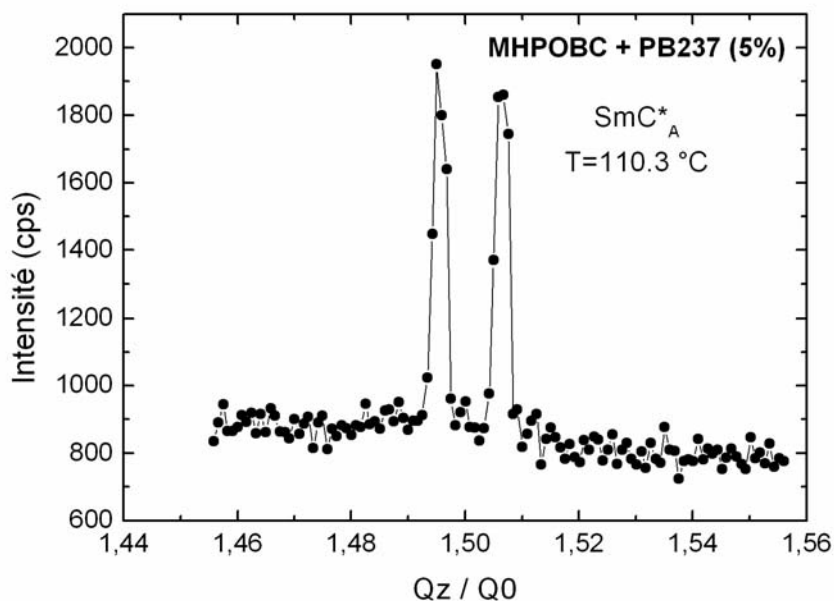


Figure 3.11 – Doublet résonant d'ordre 3/2 dans le mélange MHPOBC + PB237 (5%), phase SmC_A^* , $T=110.3^\circ C$. Le dédoublement des pics correspond à un pas hélicoïdal d'environ 182 couches. L'épaisseur des couches déduite de la position du pic de Bragg 100 est de 34.5 Angstrom;

Il faut remarquer que, malgré le petit pourcentage de sonde introduite dans le MHPOBC le signal est assez fort pour permettre la bonne détection de pics prononcés et limités par la résolution (le temps de comptage est de 1 seconde par point).

D'autres mélanges ont été étudiés de façon à déterminer la dépendance du signal résonant avec le pourcentage de sonde sélénié introduite. La *Figure 3.12* montre l'intensité du doublet résonant d'ordre 3/2 dans la phase SmC_A^* normalisé par l'intensité du pic (100) pour chaque film. Il n'est pas surprenant de voir que le signal résonant augmente de façon monotone au fur et à mesure qu'on augmente le pourcentage de sonde PB237. Il est intéressant de noter qu'on a encore un signal fort à une concentration de 2%.

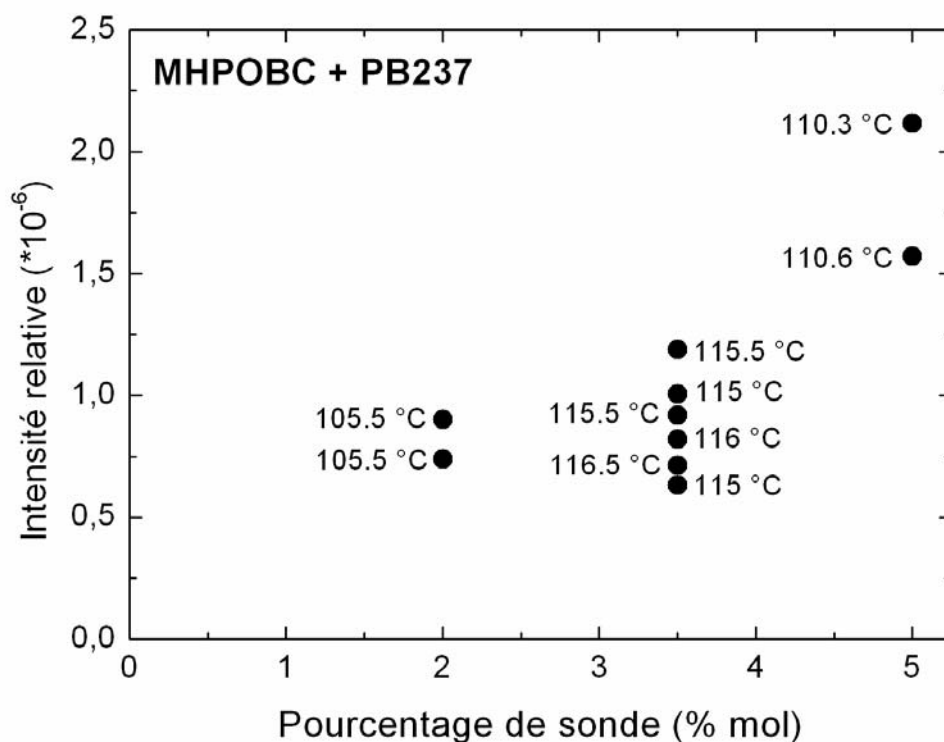


Figure 3.12 – Intensité relative du signal résonant en fonction du pourcentage de sonde séléniée. Les valeurs sont détectées pour le pic 3/2 de la phase SmC_A^* et sont normalisées par l'intensité des pics d'ordre 100. Les différents points correspondent à différentes températures (comme indiqué) et à différents échantillons;

b) La phase SmC_{FI}^*

La région SmC_γ^* a été ensuite étudiée à plus haute température pour les trois mélanges.

Dans tous les cas le doublet d'ordre 3/2 disparaît en chauffant et les pics d'ordre 4/3 et 5/3, caractéristiques de la périodicité à 3-couches de la phase SmC_{FI}^* , sont observés. La *Figure 3.13* montre les données obtenues pour le mélange de 3.5% de PB237. Le pic intense d'ordre 4/3 est environ 5 fois plus large $\Delta Q \approx 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ que la résolution instrumentale.

Il est possible qu'une structure plus fine du pic existe mais elle n'a pas pu être résolue. Le pic d'ordre 5/3 est plus faible mais encore facilement détecté. Les mêmes propriétés fondamentales ont été observées pour le mélange à 2% et à 5%, sans différence qualitative.

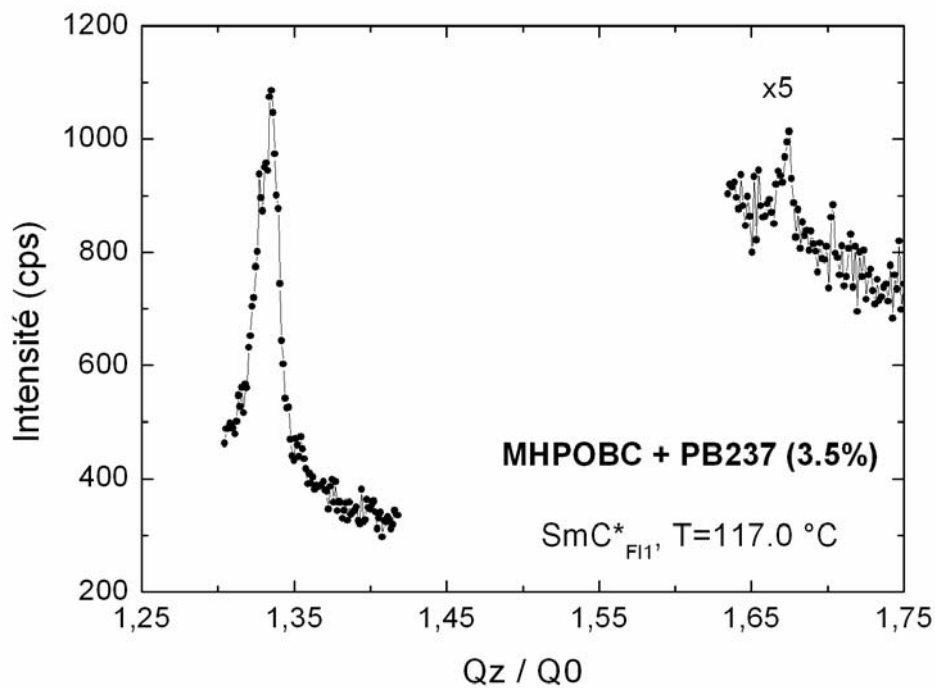


Figure 3.13 – Pics d'ordre 4/3 et 5/3 dans le MHPOBC+PB237(3.5%), phase SmC^*_{F11} , $T=117.0^\circ C$;

c) La phase SmC^*_{F12}

Les pics d'ordre 4/3 et 5/3 disparaissent en chauffant et les pics d'ordre 5/4, 6/4 et 7/4, caractéristiques de la périodicité à 4-couches de la phase SmC^*_{F12} , sont observés (Figure 3.14).

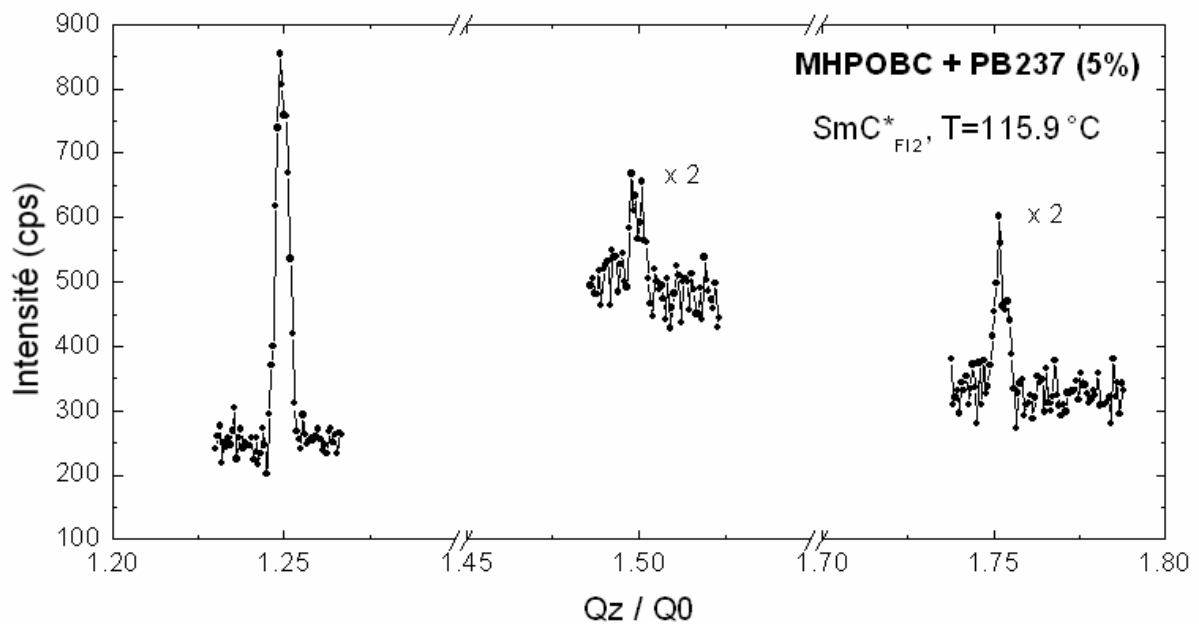


Figure 3.14 – Pics d'ordre 5/4, 6/4 et 7/4 observés dans la phase SmC^*_{F12} du mélange MHPOBC + PB237 (5%), $T=115.9^\circ C$;

La largeur des pics 5/4 et 7/4 est de $\Delta Q \approx 7.4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, 1.6 fois plus large que la résolution instrumentale ce qui suggère la présence d'une structure hélicoïdale (clock model) distordue [3.3]. Plus d'études seraient nécessaires pour une caractérisation plus fine de façon à bien analyser le profil du pic. Le dédoublement du pic dans la position 3/2 ($\Delta Q = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$) révèle un pas hélicoïdal long d'environ 172 couches ($\approx 0.6 \mu\text{m}$). Encore une fois, aucune différence qualitative n'a été trouvée entre les trois mélanges différents.

L'analyse fine de la position des pics résonants a révélé un phénomène intéressant : l'évolution de la position du pic de $\approx \frac{5}{4} Q_0$ dans la phase SmC_{FI2}^* à $\frac{4}{3} Q_0$ dans la phase SmC_{FI1}^* se fait d'une façon presque continue, comme on le constate dans la *Figure 3.15* où on présente la position des pics résonants, normalisés par la position du pic non résonant 100, en fonction de la température.

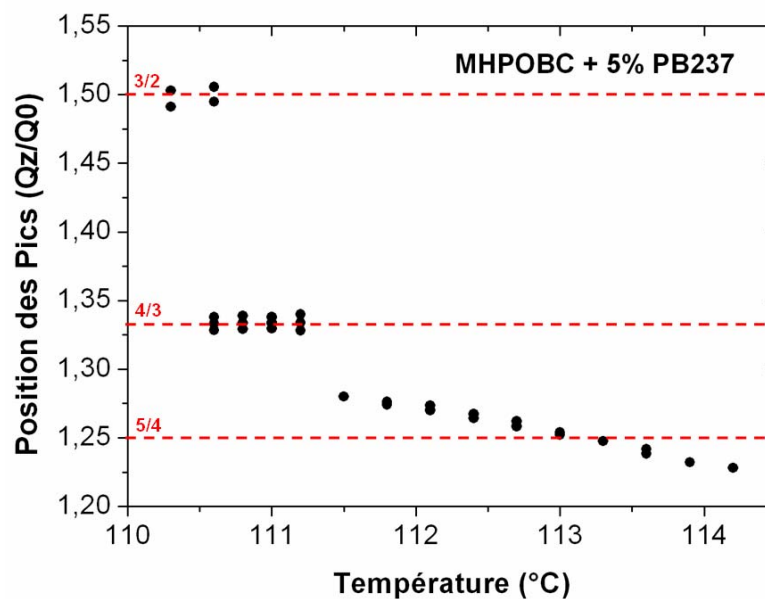


Figure 3.15 – Position des pics résonants, normalisés par la position du pic non résonant 100, en fonction de la température;

d) Les phases SmC^* et SmC_{α}^*

La température a ensuite été montée jusqu'à trouver la région de la phase SmC^* ou SmC_{α}^* . Les pics d'ordre $Q/4$ ont disparu au-delà d'une certaine température (qui dépend du pourcentage de sonde) indiquant la disparition de la phase SmC_{FI2}^* mais, malgré de soigneuses études, en refroidissant et en chauffant, sur plusieurs échantillons dans tout le domaine de Q , aucun signal résonant a été détecté au-dessus de la phase SmC_{FI2}^* dans aucun des trois mélanges. L'analyse de variation d'épaisseur des couches en fonction de la température (*Figure 3.16*) montre cependant qu'il existe, dans tous les mélanges, une phase inclinée dans le film entre les phases SmC_{FI2}^* et SmA . L'interface entre la zone où l'épaisseur des couches augmente fortement avec la température et la zone, à plus haute température, où l'épaisseur des couches est presque stable correspond à la transition entre une phase smectique inclinée et la phase SmA . La structure de la phase inclinée n'a pas été détectée.

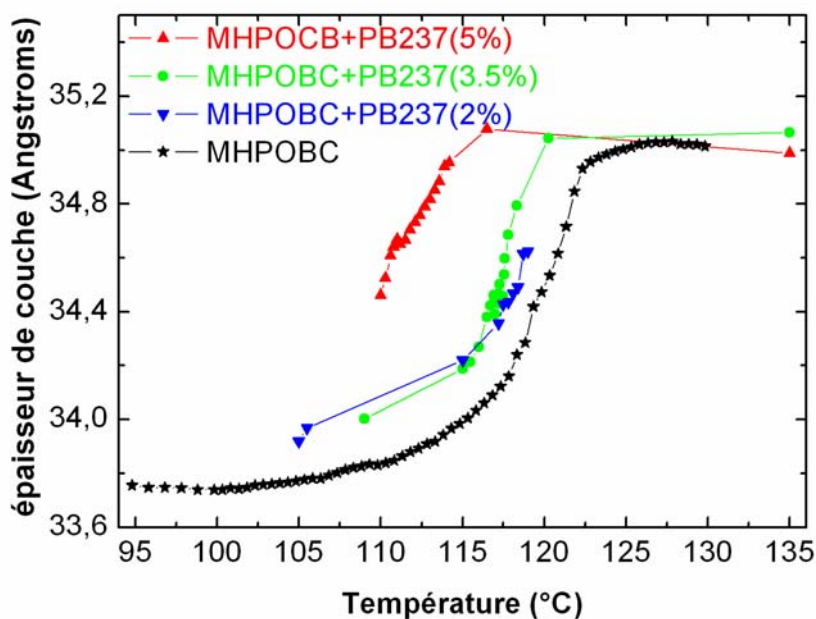


Figure 3.16 – Epaisseur de couche (d , calculé à partir de la position du pic de Bragg non résonant 100) en fonction de la température pour le MHPOBC et les trois mélanges de MHPOBC+PB237;

e) La nature résonante des pics

La nature résonante des pics de Bragg d'ordre demi-entier présentés ci-dessus pour les trois phases peut être facilement démontrée en décalant l'énergie de la radiation x. La *Figure 3.17* et la *Figure 3.18* montrent les extinctions attendues des pics d'ordre 3/2 et 5/4 des phases SmC_A^* et SmC_{F12}^* , respectivement. Il faut remarquer qu'un décalage aussi petit que 10 eV (moins de 0.1%) suffit à annihiler complètement le signal résonant.

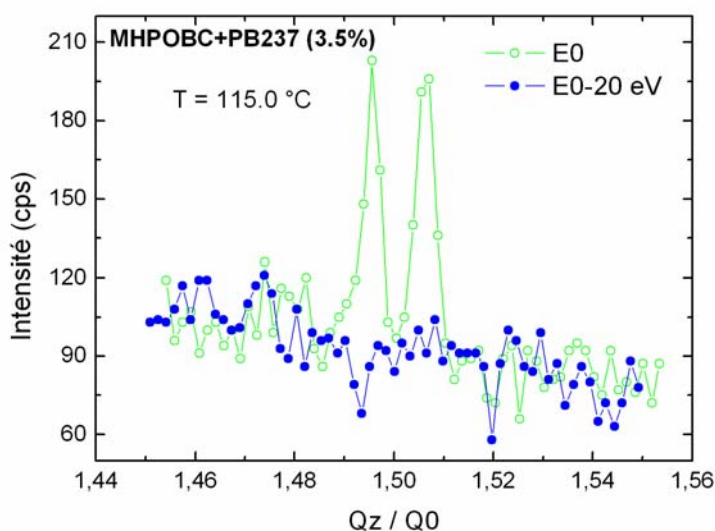


Figure 3.17 – Vérification de la nature résonante du pic de Bragg d'ordre 3/2 dans la phase SmC_A^* du mélange MHPOBC + PB237 (3.5%), $T=115.0^\circ\text{C}$;

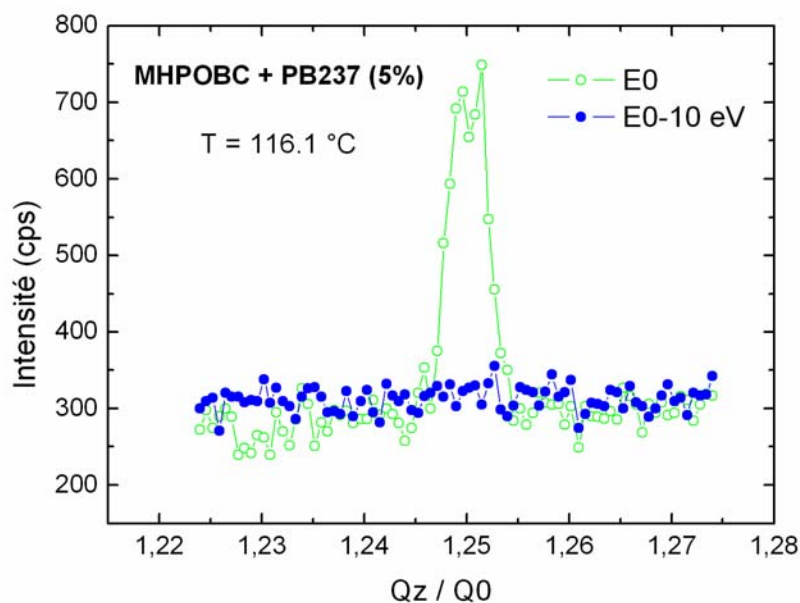


Figure 3.18 – Vérification de la nature résonante du pic de Bragg d'ordre 5/4 dans la phase SmC_{FI2}^* du mélange MHPOBC + PB237 (5%), $T=116.1^\circ\text{C}$;

Les profils hors résonance du pic de Bragg d'ordre 4/3 dans la phase SmC_{FI1}^* ont donné un résultat surprenant : contrairement aux observations pour les autres phases et rapporté dans des autres expériences [3.1,3.2] le pic d'ordre 4/3 est resté essentiellement inchangé après un décalage de l'énergie de 20 eV (Figure 3.19) ou même 40 eV.

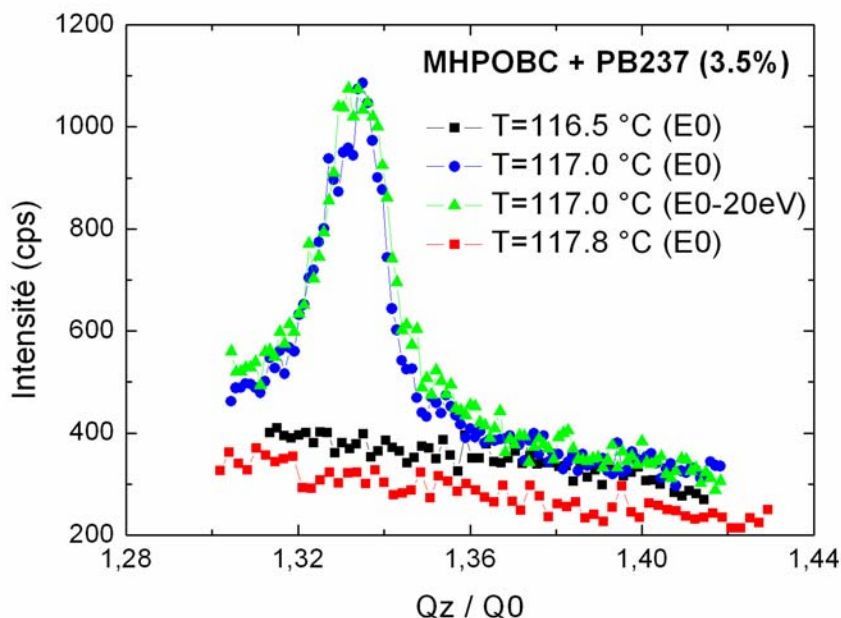


Figure 3.19 – Profils du pic de Bragg non résonant d'ordre 4/3 dans la phase SmC_{FI1}^* du mélange MHPOBC + PB237 (3.5%). Le pic à $T=117.0^\circ\text{C}$ n'est pas affecté par le changement d'énergie. Le pic disparaît au dessous de $T=116.5^\circ\text{C}$ dans la phase SmC_A^* et au dessus de $T=117.8^\circ\text{C}$ dans la phase SmC_{FI2}^* ;

En outre, la *Figure 3.19* montre que le pic d'ordre 4/3 est dépendant de la température et caractéristique de la phase SmC_{FI1}^* : le pic disparaît au-dessus et au-dessous de la phase SmC_{FI1}^* . Cette observation élimine la troisième harmonique du faisceau de rayons x comme une cause possible de son apparition. On conclut donc que le pic d'ordre 4/3 de la phase SmC_{FI1}^* est non résonant.

De façon à vérifier si le pic de Bragg non résonant était dû à la présence de la sonde sélénée les mêmes expériences ont été réalisées sur le MHPOBC pur. La *Figure 3.20* montre que le pic d'ordre 4/3 caractéristique de la phase SmC_{FI1}^* est en effet présent et bien marqué ($\Delta Q \approx 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$) dans le matériau pur. A notre connaissance cela est la première observation d'une modulation de densité électronique à 3-couches dans le MHPOBC et, plus généralement, dans la phase SmC_{FI1}^* .

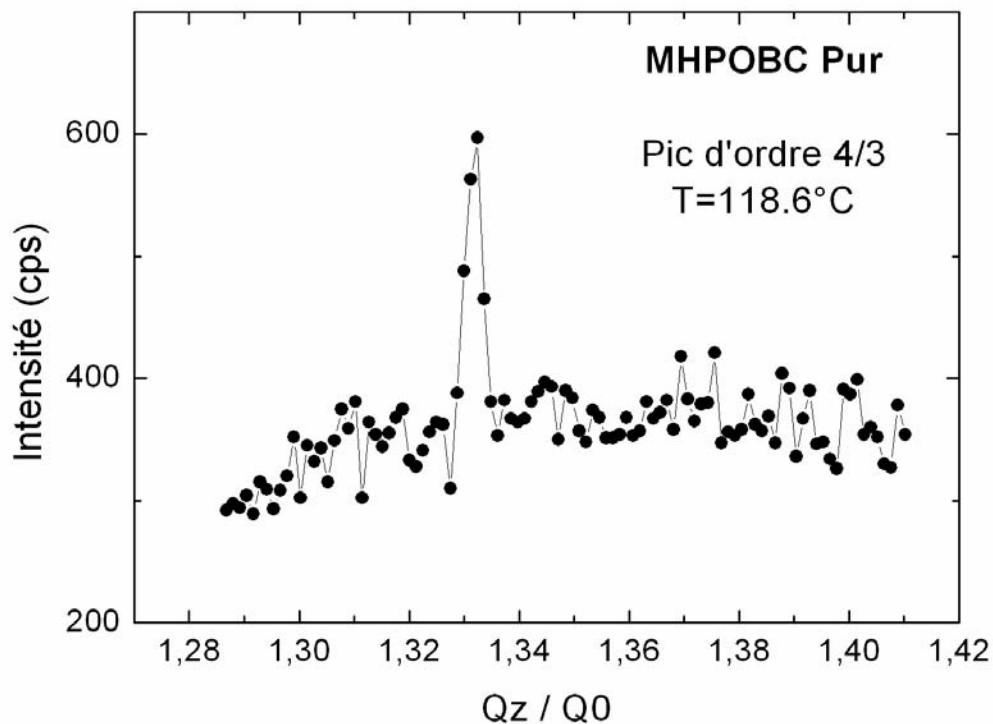


Figure 3.20 – Observation d'un pic de Bragg non résonant d'ordre 4/3 dans le MHPOBC pur dans la phase SmC_{FI1}^* , $T=118.6^\circ\text{C}$;

3.3.2 Diffraction au seuil du Brome

Comme pour les expériences avec la sonde sélénée l'énergie du faisceau de rayons x a été réglée au seuil $K\alpha$ du brome ($E_0 = 13.48\text{keV}$) en réalisant des profils d'absorption à travers les sondes bromées. Malgré une soigneuse recherche sur une large plage de température et sur tout le spectre de Q aucun pic résonant n'a été observé en aucun mélange avec les sondes bromées.

L'absence des pics résonants dans les mélanges bromés pourrait être causé par une démixtion due à un mécanisme d'expulsion causé par l'incompatibilité moléculaire des sondes avec le MHPOBC. Cet effet pourrait intervenir particulièrement dans la géométrie de film suspendu. De façon à écarter la possibilité de démixtion on a déterminé l'épaisseur des couches en fonction de la température en géométrie de film suspendu dans les mélanges bromés (*Figure 3.21*).

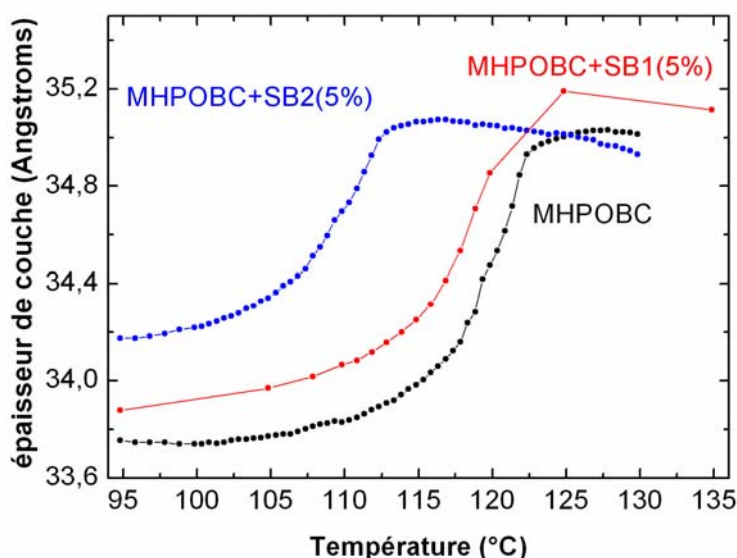


Figure 3.21 – Epaisseur de couche (d , calculée à partir de la position du pic de Bragg non résonant 100) en fonction de la température pour le MHPOBC et deux mélanges bromés : MHPOBC+ 5% SB1 et MHPOBC+5% SB2;

Dans ces profils on peut observer deux zones distinctes : une zone où l'épaisseur des couches croît fortement avec la température (typique d'une phase smectique inclinée, comme la phase SmC^*) suivie d'une autre zone, à plus haute température, où l'épaisseur des couches est presque stable ou décroît légèrement avec la température (typique d'une phase smectique A). L'interface entre les deux zones peut correspondre à la transition $SmC^* - SmA$. De la *Figure 3.21* on constate que, pour le mélange MHPOBC+5% SB1 et le MHPOBC pur, la transition se passe presque à la même température, en désaccord avec le décalage d'environ 8°C prévu par les profils de DSC (*Figure 3.6*) en géométrie « bulk ». Pour le mélange MHPOBC+5% SB2, le décalage de la transition $SmC^* - SmA$ par rapport au MHPOBC pur est en complet accord avec le décalage d'environ 10°C prévu par les profils de DSC (*Figure 3.6*). Ainsi, peut être dû à une incompatibilité moléculaire, un phénomène de démixtion peut avoir lieu pour le mélange MHPOBC+5% SB1 en géométrie de film suspendu pendant que la qualité du mélange MHPOBC+5% SB2 semble être restée stable entre les deux géométries.

3.4 Discussion

Le travail présenté montre que l'introduction d'un petit pourcentage (5, 3.5 et 2%) de sonde sélénée dans un cristal liquide sans atome résonant (MHPOBC) suffit pour produire un signal résonant raisonnablement fort. On révèle directement pour la première fois les périodicités à 3-couches et 4-couches des phases SmC_{FI}^* du MHPOBC. En toute rigueur les données structurales sont collectées dans les mélanges et pas dans le MHPOBC pur. Leur validité dans la limite du matériau pur est questionnable : il a été montré qu'une petite quantité d'impuretés (pureté optique du MHPOBC [3.15] ou petit pourcentage de molécules étrangères [3.17]) peut changer la nature des sous phases ou décaler significativement les températures de transition. Les données de DSC présentées dans la *Figure 3.4* montrent un simple décalage des limites des phases vers les basses températures au fur et à mesure qu'on augmente le pourcentage de sonde sélénée. C'est un effet standard dans les cristaux liquides thermotropes. Le décalage régulier de toutes les limites des phases n'indique pas de nouvelle transition de phase induite par l'introduction des impuretés. Il est naturel de penser que la séquence de phases caractérisée dans les mélanges est similaire à celle du matériau hôte pur. On conclut donc que les deux phases SmC_{FI}^* , avec périodicités à 3-couches et à 4-couches, existent dans le MHPOBC dans la géométrie de film mince suspendu.

L'absence de signal résonant dans la région SmC^* et/ou SmC_{α}^* peut être due aux limitations expérimentales et mérite plus de discussion. Une résolution instrumentale insuffisante ne peut pas expliquer tout à fait la non observation des deux paires de satellites résonants dans une phase SmC^* de long pas hélicoïdal. En principe, le dispositif expérimental permet la détection d'un pas hélicoïdal jusqu'à 0.6 μm (le critère utilisé ici est qu'un pic satellite peut être résolu si l'écart au pic de Bragg entier non résonant est au moins deux fois la largeur des pics, i.e. $2 \times 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$), alors que les valeurs rapportées pour le pas hélicoïdal sont légèrement au dessous de cette limite [3.19]. En revanche, il est possible que les faibles satellites résonants de la phase SmC^* soient noyés dans les pieds des pics non résonants.

La situation est a priori plus favorable pour la phase SmC_{α}^* . Les pics résonants sont usuellement plus intenses que ceux de la phase SmC^* et sont aussi plus écartés des pics non résonants, i.e. avec un « bruit » de fond moins intense. Donc l'absence de détection de pics résonants est plus difficile d'expliquer dans la phase SmC_{α}^* que dans la phase SmC^* . Cette analyse suggère que la phase SmC_{α}^* n'était pas présente dans les films.

En bref, les arguments ci-dessus suggèrent que nos observations sont compatibles avec la séquence de phases suivante en géométrie de film suspendu : SmC_A^* - SmC_{FI1}^* - SmC_{FI2}^* - SmC^* - SmA . Les arguments en faveur de la phase SmC^* sont, cependant, faibles et nous pensons que ce problème mérite des études supplémentaires. Le rapport signal/bruit pourrait être amélioré de deux façons :

1. en collectant les données sur des temps de comptage plus longs;

2. en utilisant un système de détection sensible à la polarisation (ce que n'était pas disponible dans nos expériences) pour distinguer les pics résonants satellites, polarisés π , du bruit de fond, polarisé σ [3.2];

La nature non résonante du pic d'ordre $4/3$ a été une surprise compte tenu du fait que tous les autres pics $4/3$ précédemment observés ont été résonants. En fait, la vraie surprise devrait être le fait que ce pic de Bragg non résonant n'ait jamais été découvert avant puisque il est simplement permis par le modèle d'horloge distordu à 3-couches représenté dans la *Figure 3.1*. La règle de réflexion interdite s'applique uniquement à un axe 3_1 , i.e. un angle de rotation uniforme de $2\pi/3$ entre couches adjacentes. L'observation du pic dans le MHPOBC pur montre que la modulation à 3-couches de la densité électronique n'est pas liée à la présence de la sonde. On remarque cependant que la largeur du pic d'ordre $4/3$ est plus grande dans les mélanges ce que suggère que la présence d'une molécule étrangère n'aide pas l'organisation à longue portée de la structure à 3-couches. On peut se demander pourquoi ce pic n'a jamais été observé avant dans le MHPOBC, un cristal liquide pourtant très étudié. La réponse peut résider dans l'intensité du pic qu'on a trouvé être $2 \cdot 10^5$ moins intense que celle du pic de Bragg 100. La combinaison d'un faisceau de synchrotron très intense à l'ESRF avec le très bon alignement induit par la géométrie de film suspendu est, sans doute, nécessaire pour détecter un pic aussi faible.

Finalement on doit rappeler qu'un argument de symétrie similaire s'applique aussi au modèle distordu à 4-couches pour lequel les réflexions d'ordre demi-entier $\frac{Q}{Q_0} = l + \frac{1}{2}$ ne sont pas interdites [3.7]. Ces pics non résonants n'ont pas été détectés dans les expériences réalisées.

Pour les sondes bromées aucun signal résonant a été détecté ce qui est compatible avec des expériences antérieures [3.12] et peut indiquer que l'anisotropie de polarisation atomique du brome est trop faible pour produire un signal résonant détectable.

3.5 Conclusion

La méthode consistant à mélanger une sonde chirale résonante avec un cristal liquide chiral non résonant, de façon à déterminer la structure des sous phases qui apparaissent dans les systèmes smectique-C antiferroélectriques chiraux, a été un succès. Dans la limite de petits pourcentages de sonde (de 2 à 5%) le signal résonant est assez fort pour permettre une bonne détermination de la structure fine des subtiles phases ferriélectriques.

Ces expériences démontrent que la technique de diffraction résonante peut être étendue aux matériaux qui ne possèdent pas d'atome résonant. Le sélénium semble être un excellent élément résonant pour une sonde produisant un signal fort à une énergie convenable. Plusieurs expériences au seuil d'absorption K du brome ont été décevantes. Des molécules sondes possédant un atome résonant de soufre peuvent être une autre option à énergie plus basse.

Cette technique a été appliquée au cristal liquide bien connu MHPOBC. On a déterminé directement et pour la première fois la structure microscopique des sous phases ferriélectriques (3-couches, SmC_{FI1}^* et 4-couches, SmC_{FI2}^*) présents dans le MHPOBC.

Un pic de Bragg non résonant a été trouvé dans la phase SmC_{FI1}^* dans les mélanges et dans le MHPOBC pur, en accord avec le modèle d'horloge distordu à 3-couches mais jamais détecté auparavant.

L'évolution presque continue de la position du pic de Bragg résonant d'ordre 5/4, dans la phase SmC_{FI2}^* , au fur et à mesure qu'on s'approche de la phase SmC_{FI1}^* peut aider à la compréhension de la nature de la transition de phase associée et mérite plus d'études.

3.6 Bibliographie

- [3.1] P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, C.C. Huang and L. Furenlid, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1998, p1015
- [3.2] 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**, 1999, p6793
- [3.3] A. Cady, J.A. Pitney, R. Pindak, L.S. Matkin, S.J. Watson, H.F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, A.-M. Levelut, W. Caliebe, J.W. Goodby, M. Hird and C.C. Huang, *Phys. Rev. E* **64**, 050702(R), 2001
- [3.4] L. 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
- [3.5] D.H. Templeton and L.K. Templeton, *Acta Crystallogr. Sect. A* **42**, 1986, p478
- [3.6] V.E. Dmitrienko, *Acta Crystallogr. Sect. A* **39**, 1983, p29
- [3.7] A.M. Levelut and B. Pansu, *Phys. Rev. E* **60**, 1999, p6803
- [3.8] T. Matsumoto, A. Fukuda, M. Johno, Y. Motoyama, T. Yui, S. Seomun and M. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1999, p2051
- [3.9] P. M. Johnson, D. A. Olson, S. Pankratz, T. Nguyen, J. Goodby, M. Hird, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2000, p4870
- [3.10] L. S. Matkin, H. F. Gleeson, P. Mach, C.C. Huang, R. Pindak, G. Srajer, J. Pollmann, J. W. Goodby, M. Hird and A. Seed, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2000, p1863
- [3.11] L. S. Matkin, S. J. Watson, H. F. Gleeson, R. Pindak, J. Pitney, P. M. Johnson, C. C. Huang, P. Barois, A.-M. Levelut, G. Srajer, J. Pollmann, J. W. Goodby and M. Hird, *Phys. Rev. E* **64**, 021705, 2001
- [3.12] Although measurable, the resonant signal obtained with bromine was very weak. P. Cluzeau, P. Gisse, V. Ravaine, A.-M. Levelut, P. Barois, C.C. Huang, F. Rieutord and H.T. Nguyen, *Ferroelectrics* **244**, 2000, p301
- [3.13] A.D.L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1265 (1989) and E. Gorecka, A.D.L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1990, p131
- [3.14] K. Hiraoka, A. Taguchi, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, **29**, 1990, L103
- [3.15] E. Gorecka, D. Pocięcha, M. Čepič, B. Žekš and R. Dabrowski, *Phys. Rev. E* **65**, 061703, 2002

-
- [3.16] J.T. Mills, H.F. Gleeson, J.W. Goodby, M. Hird, A. Seed and P. Styring, *J. Mater. Chem.* **8**, 1998, p2385
- [3.17] N.W. Roberts, S. Jaradat, L.S. Hirst, M.S. Thurlow, Y. Wang, S.T. Wang, Z.Q. Liu, C.C. Huang, J. Bai, R. Pindak and H.F. Gleeson, *Europhys. Lett.* **72**, 2005, p976
- [3.18] J. Philip, J.R. Lalanne, J.P. Marcerou and G. Sigaud, *Phys. Rev. E* **52**, 1995, p1846

Chapitre 4

Les cristaux liquides Bananes :

La Phase B₂

Table des Matières

CHAPITRE 4 – LES CRISTAUX LIQUIDES BANANES : LA PHASE B₂	63
4.1 INTRODUCTION	67
4.2 MODELE	71
4.2.1 LE FACTEUR DE STRUCTURE	71
a) <i>Tenseur dans les axes propres des bras de la molécule</i>	72
b) <i>Rotation d'un angle β du bras₊ de la molécule</i>	72
c) <i>Rotation d'un angle α du bras₊ de la molécule</i>	73
d) <i>Rotations d'un angle β et α du bras₋ de la molécule</i>	73
e) <i>Rajouter les deux Bras de la molécule</i>	74
f) <i>Rajouter la contribution des différentes couches</i>	75
4.2.2 MOLECULE BANANE AVEC 1 ATOME RESONANT	76
4.2.3 POLARISATION DU FAISCEAU DIFFRACTE	77
a) <i>Vecteurs unitaires de polarisation</i>	77
b) <i>Direction de Polarisation</i>	78
4.2.4 LE MODELE APPLIQUE AUX QUATRE STRUCTURES	81
a) <i>Ferro-Synclinique (SmC_SP_F)</i>	81
b) <i>Antiferro-Anticlinique (SmC_AP_A)</i>	81
c) <i>Antiferro-Synclinique (SmC_SP_A)</i>	82
d) <i>Ferro-Anticlinique (SmC_AP_F)</i>	86
4.2.5 DISTRIBUTION D'ORIENTATION AZIMUTALE	88
a) <i>SmC_SP_A - Distribution Azimutale</i>	88
4.2.6 POLARISATION INCIDENTE π	94
a) <i>Antiferro-Anticlinique (SmC_AP_A) – Polarisation π</i>	94
b) <i>Antiferro-Synclinique (SmC_SP_A) – Polarisation π</i>	94
c) <i>Ferro-Anticlinique (SmC_AP_F) – Polarisation π</i>	96
4.3 MESURE DE POLARISATION DE LA DIFFRACTION X	99
4.3.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	99
4.3.2 LES MATERIAUX	102
4.3.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS	103
4.3.4 ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES	105
a) <i>Profils de Texture du Cristal Analyseur</i>	105
b) <i>Choix de zéro de l'angle Ψ</i>	106
c) <i>Contributions parasites de polarisation σ</i>	106
d) <i>Atténuation des filtres</i>	107
e) <i>Non idéalité de l'angle de réflexion du cristal de Graphite</i>	107
4.3.5 EXPERIENCES – (16OTBB) ₂	108
a) <i>Réglage du Faisceau</i>	108
b) <i>Diffraction Résonante</i>	109
c) <i>Mesure de Polarisation</i>	110
4.3.6 EXPERIENCES – (14PMB)CL	119
a) <i>Réglage du Faisceau</i>	119
b) <i>Diffraction Résonante</i>	119
c) <i>Mesure de Polarisation</i>	120

4.4	DISCUSSION	125
4.4.1	STRUCTURE $SmC_S P_A$	125
a)	<i>Structure $SmC_S P_A - (16OTBB)_2$</i>	125
b)	<i>Structure $SmC_S P_A - (14PMB)Cl$</i>	130
4.4.2	STRUCTURE $SmC_A P_F$	133
a)	<i>Structure $SmC_A P_F - (16OTBB)_2$</i>	133
b)	<i>Structure $SmC_A P_F - (14PMB)Cl$</i>	136
4.5	CONCLUSION	139
4.6	BIBLIOGRAPHIE	141

4.1 Introduction

Les cristaux liquides thermotropes résultent de l'auto organisation à une ou deux dimensions de molécules organiques de forme caractéristique. Deux classes principales de formes moléculaires, bâton et disque, ont été extensivement étudiées pendant des décennies, chacune produisant des familles spécifiques de phases cristaux liquides, nématique et smectique avec les molécules en forme de bâton et nématique et colonnaire avec les molécules en forme de disque.

Dans les dernières années un nouveau type de forme moléculaire a engendré un grand champ de recherche, les molécules au cœur courbe ou molécules « bananes » [4.1,4.2]. Ces nouveaux systèmes ont reçu beaucoup d'attention à cause de leur polymorphisme très riche et complexe qui est, pour l'instant, loin d'être bien compris et aussi à cause des propriétés inattendues comme la ferroélectricité, l'anti-ferroélectricité et l'apparition de structures torsadées dans des matériaux non chiraux [4.3]. La nomenclature des nouvelles phases B₁-B₇ a été proposé en 1997, B représente Banane et l'indice 1-7 représente la séquence de découverte [4.2, 4.4].

Du côté fondamental il a été remarqué que les phases lamellaires (ou smectiques) des molécules bananes étaient intrinsèquement plus complexes que celles des molécules en forme de bâton [4.5] : pour décrire l'orientation d'une molécule banane on a, en effet, besoin d'utiliser deux paramètres au lieu d'un pour les molécules en forme de bâton et disque. Il est commode d'utiliser l'analogie avec un arc dont les deux axes remarquables sont la corde \vec{n} et la flèche \vec{b} (Figure 4.1).

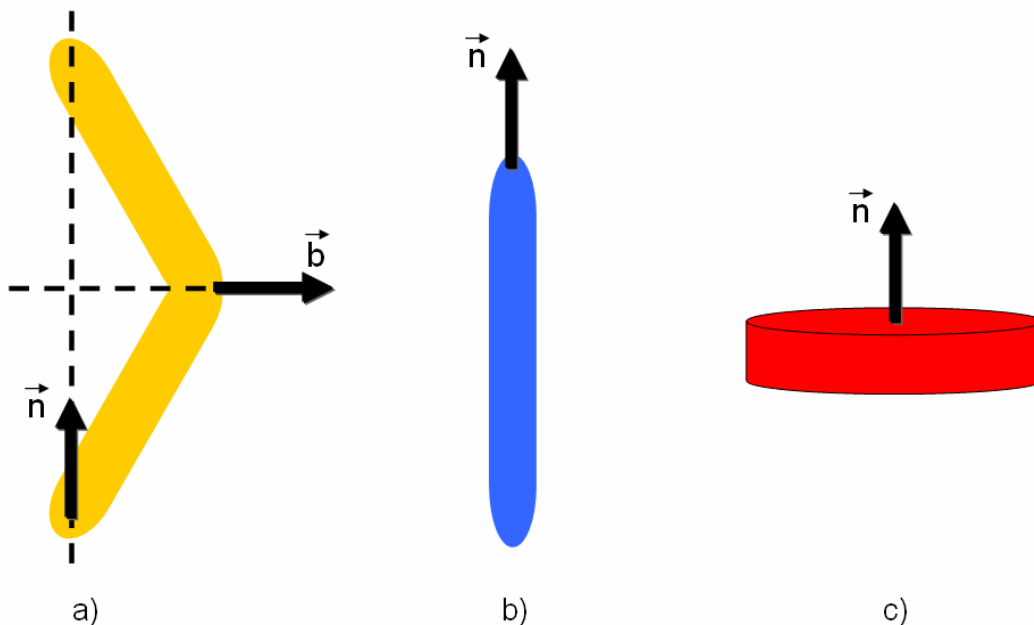


Figure 4.1 – Représentation schématique des différentes formes de molécules cristaux liquides : a) il faut utiliser deux paramètres pour décrire l'orientation spatiale d'une molécule banane, la direction de la corde \vec{n} (directeur) et la direction de la flèche \vec{b} pendant qu'il suffit un paramètre pour décrire l'orientation spatiale de b) un bâton ou c) un disque;

Le travail présenté dans ce chapitre est consacré à la détermination structurale de la phase B_2 pour laquelle quatre modèles différents ont été proposés [4.3] correspondant aux 4 combinaisons possibles de l'angle d'inclinaison de la corde (Synclinique ou Anticlinique) et de la direction de la flèche (Ferro ou Antiferro-électrique) (Figure 4.2).

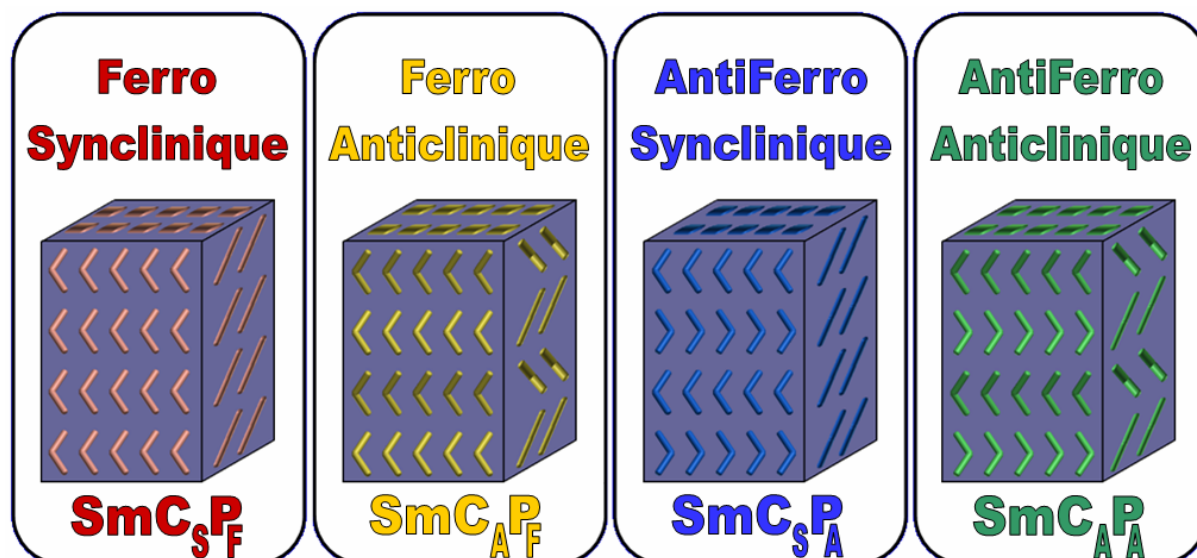


Figure 4.2 – Représentation schématique de quatre structures possibles proposées pour la phase B_2 . Les couches individuelles de ces structures sont chirales (différentes de leur image miroir) même si les molécules bananes ne le sont pas. Les structures $SmC_S P_F$ et $SmC_A P_A$ sont elles-mêmes chirales pendant que les structures $SmC_A P_F$ et $SmC_S P_A$ sont des mélanges racémiques de couches droites et gauches. La structure $SmC_S P_F$ à une période de répétition d'une couche mais les autres trois structures ont une unité base de répétition de deux couches;

La notation générale $SmC_{S \text{ ou } A} P_{F \text{ ou } A}$ qui représente ces quatre états va être utilisée. Link et al. [4.3] ont remarqué que les couches individuelles de ces phases sont chirales (i.e. différentes de leurs images miroir) même si les molécules sont non chirales. Les structures $SmC_S P_F$ et $SmC_A P_A$ sont elles-mêmes chirales pendant que les structures $SmC_A P_F$ et $SmC_S P_A$ sont des mélanges racémiques de couches droites et gauches.

D'un point de vue structural, on peut décrire ces phases comme un empilement régulier de couches liquides d'épaisseur d . La maille est d'une couche pour la structure $SmC_S P_F$ mais elle est de deux couches, avec inclinaison de la corde et/ou direction de la flèche opposées, pour les trois autres structures. Le vecteur d'onde de diffusion de base \vec{Q} des trois structures est donc $\frac{Q_0}{2}$ où $Q_0 = \frac{2\pi}{d}$. Malheureusement, la diffraction des rayons x conventionnelle ne peut pas révéler la périodicité à deux couches parce que les réflexions de Bragg impaires sont interdites (symétrie de plan de glissement pour les structures $SmC_S P_A$ et $SmC_A P_F$ et axe hélicoïdal 2^1 pour $SmC_A P_A$).

Ce problème peut être résolu en utilisant la diffraction résonante des rayons X, comme il a été vu dans le Chapitre 3. A proximité d'un seuil d'absorption le facteur de structure prend une symétrie tensorielle qui reflète l'anisotropie de polarisabilité des électrons résonants [4.6]. Loin d'un seuil d'absorption (diffraction de rayons X conventionnelle) le facteur de structure se réduit à un scalaire, la transformée de Fourier de la densité électronique. Jusqu'à présent, la

technique de diffraction résonante des rayons X à été employée avec succès pour déterminer la structure microscopique des sous phases des smectiques antiferro-électriques chiraux produites par molécules chirales en forme de bâtonnets [4.7]. On va l'appliquer ici à des molécules en forme de banane.

Les deux produits bananes examinés dans ce travail, qui présentent la phase B_2 , ont déjà été étudiés dans une étude antérieure [4.8]. Des pics résonants intenses d'ordre demi-entier (en unités de Q_0) ont été détectés, confirmant l'existence d'une périodicité à deux couches. Cette observation a exclu la structure $SmC_S P_F$ mais aucune distinction ne peut être faite entre les trois autres structures.

Dans ce chapitre on présente une nouvelle étude dans laquelle la polarisation des pics de Bragg résonants a été analysée. On montre que l'intensité et l'état de polarisation du faisceau diffracté dépend fortement de l'angle de rotation azimutal de l'échantillon autour du vecteur de diffusion \vec{Q} . Au-delà du résultat important de détermination de la structure de la phase B_2 , ce travail constitue la première étude de l'influence de l'angle azimutal de l'échantillon sur la polarisation du faisceau de rayons X, ce qui n'a jamais été réalisée en matière molle. Dans le cas des smectiques antiferro-électriques chiraux [4.7], la torsion hélicoïdale des couches selon le vecteur de diffusion \vec{Q} moyenne l'orientation azimutale des couches ce qui rend sans effet toute rotation azimutale de l'échantillon. Des études similaires ont été menées sur des cristaux magnétiques, par exemple [4.9], mais aucune sur des systèmes fluides partiellement ordonnés.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : d'abord on présente le modèle développé ainsi que les résultats prévus pour les quatre structures possibles de la phase B_2 . Ensuite on présente les expériences réalisées et les résultats obtenus suivis d'une discussion et de la conclusion.

4.2 Modèle

Cette partie décrit le modèle développé pour simuler la réponse au rayonnement X des quatre structures proposées pour la phase B₂, représentées dans la *Figure 4.2*.

4.2.1 Le facteur de structure

Le modèle est basé sur la détermination du facteur de structure tensoriel [4.10] d'un cristal liquide en forme de banane avec deux atomes résonants. La *Figure 4.3* présente les définitions géométriques utilisées. Nous utilisons l'analogie de l'arc et de la flèche pour décrire l'orientation de la molécule, ainsi, la direction de la corde de l'arc (\vec{n}) et la direction de la flèche (\vec{b}) vont être les deux paramètres fondamentaux.

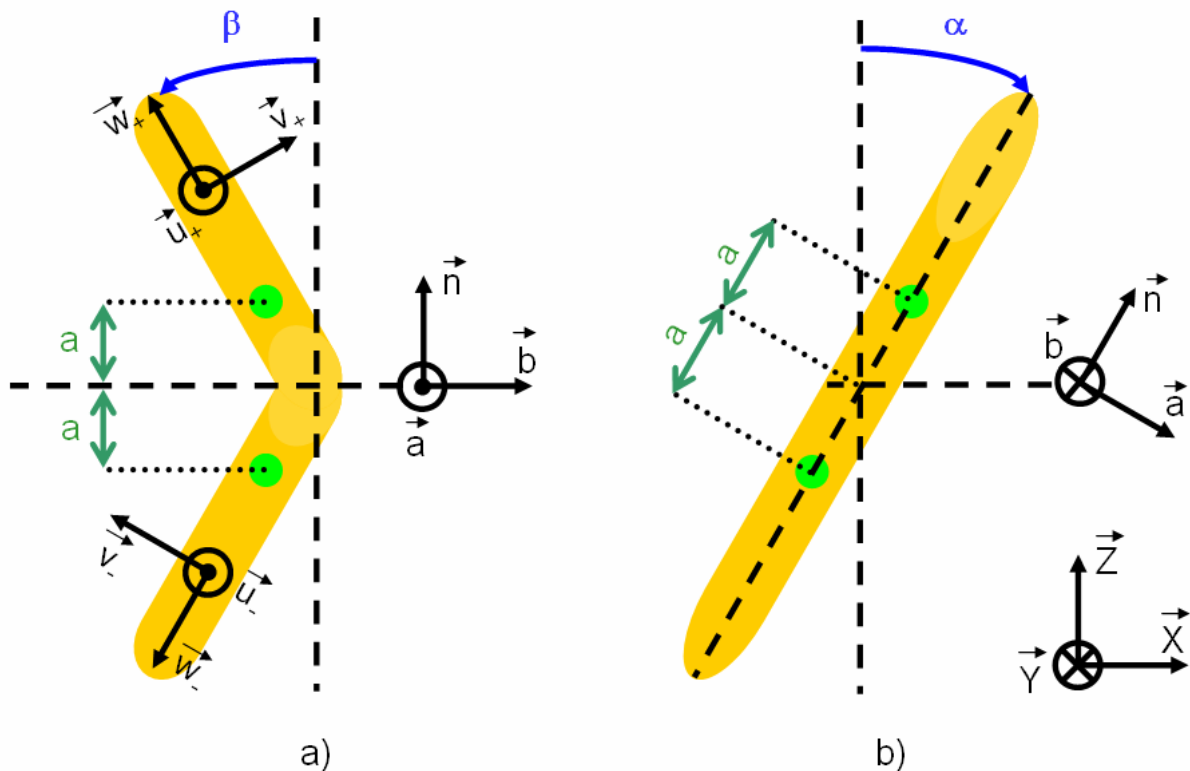


Figure 4.3 – Définitions géométriques utilisées dans le calcul du facteur de structure tensoriel. a-) le système de référence est $(\vec{a}, \vec{b}(\text{flèche}), \vec{n}(\text{corde}))$. Les deux bras de la molécule définissent deux directions \vec{w}_+ et \vec{w}_- qui font un angle β et $\pi - \beta$ avec la corde \vec{n} . La molécule possède deux centres résonants équivalents, i.e. atomes de soufre placés à une distance « a » du plan de symétrie (\vec{a}, \vec{b}) . Les tenseurs de polarisabilité locale des deux centres diffuseurs sont équivalents et diagonaux dans les systèmes de référence locaux $(\vec{u}_+, \vec{v}_+, \vec{w}_+)$ et $(\vec{u}_-, \vec{v}_-, \vec{w}_-)$. b-) Le système de référence moléculaire $(\vec{a}, \vec{b}(\text{flèche}), \vec{n}(\text{corde}))$ est lié au système de référence de la couche (X, Y, Z) par une rotation de α autour de la flèche \vec{b} ;

On va représenter le tenseur de susceptibilité anisotrope d'un bâton simple auquel on va appliquer des opérations géométriques successives pour trouver les tenseurs de susceptibilité des deux bras d'une molécule banane dans le référentiel du laboratoire. Le tenseur de susceptibilité, $\overline{f}_{(z)}$ (4.1) donne à chaque point (z) la relation locale entre le champ électrique des rayons X $\vec{E}_{(z)}$ et la polarisation $\vec{P}_{(z)}$ du cristal liquide.

$$\vec{P}_{(z)} = \overline{f}_{(z)} \cdot \vec{E}_{(z)} \quad (4.1)$$

Le facteur de structure \overline{F} (4.2) est proportionnel à la transformée de Fourier discrète (puisque les centres diffuseurs sont discrets) du tenseur de susceptibilité. q_z est le vecteur réciproque. Pour construire le facteur de structure de la phase B₂ on somme sur tous les centres diffusants en tenant compte des déphasages. Dans une première étape on somme sur les deux bras de la molécule et dans une deuxième étape on somme sur toutes les couches.

$$\overline{F} \propto \sum \overline{f}_{(z)} \cdot e^{i \cdot z \cdot q_z} \quad (4.2)$$

a) Tenseur dans les axes propres des bras de la molécule

On commence par représenter le tenseur de susceptibilité des rayons x d'un centre résonant dans le référentiel local des axes propres de polarisabilité $(\vec{u}_+, \vec{v}_+, \vec{w}_+)$ du bras de la molécule (4.3). Dans ce système de référence le tenseur est diagonal par construction et à trace nulle par définition puisqu'on ne conserve que la partie anisotrope. La contribution isotrope est contenue dans la diffraction classique.

Les axes propres ont été intuitivement représentés selon les axes principaux géométriques des bras de la molécule banane sur la *Figure 4.3*. En supposant que la molécule a un plan de symétrie perpendiculaire au plan moléculaire, l'axe propre perpendiculaire au plan moléculaire \vec{u} est parallèle à \vec{a} . L'orientation exacte des axes propres (\vec{v}, \vec{w}) dans le plan moléculaire pourrait être différente sans affecter la discussion qui va suivre (la valeur de β ne joue pas un rôle décisif).

$$\overline{f}_{(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})}^{bras} = \begin{pmatrix} F_u & 0 & 0 \\ 0 & F_v & 0 \\ 0 & 0 & -(F_u + F_v) \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

L'expression $-(F_u + F_v)$ représente la composante de la susceptibilité parallèle à l'axe long du bras de la molécule et $F_u - F_v$ est une mesure de l'anisotropie dans le plan perpendiculaire au bras.

b) Rotation d'un angle β du bras₊ de la molécule

On peut tourner le bâton d'un angle β dans le sens trigonométrique selon l'axe \vec{u}_+ en multipliant le tenseur (4.3) par la matrice de rotation (4.4) à droite et par l'inverse à gauche, le résultat est le tenseur (4.5).

$$Rotation_{uu}(\beta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\beta & \sin\beta \\ 0 & -\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+} &= Rotation_{uu}^{-1}(\beta) \cdot \overline{\overline{f}}_{(\bar{u}_+, \bar{v}_+, \bar{w}_+)}^{bras} \cdot Rotation_{uu}(\beta) \\ \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+} &= \begin{pmatrix} F_u & 0 & 0 \\ 0 & F_v - (2F_v + F_u) \cdot \sin^2\beta & \frac{1}{2}(2F_v + F_u) \cdot \sin(2\beta) \\ 0 & \frac{1}{2}(2F_v + F_u) \cdot \sin(2\beta) & F_v - (2F_v + F_u) \cdot \cos^2\beta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.5)$$

c) Rotation d'un angle α du bras₊ de la molécule

Pour introduire l'inclinaison des molécules bananes, on va tourner le bâton d'un angle α dans le sens trigonométrique selon l'axe \bar{b} en multipliant le tenseur (4.5) par la matrice de rotation (4.6) à droite et par l'inverse à gauche, le résultat est le tenseur (4.7).

$$Rotation_{bb}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & -\sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{bras_+} &= Rotation_{bb}^{-1}(\alpha) \cdot \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+} \cdot Rotation_{bb}(\alpha) \\ \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{bras_+} &= \begin{pmatrix} F_u \cdot \cos^2\alpha + \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{33} \cdot \sin^2\alpha & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{23} \cdot \sin\alpha & \frac{1}{2} \left(\overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{33} - F_u \right) \cdot \sin(2\alpha) \\ \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{23} \cdot \sin\alpha & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{22} & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{23} \cdot \cos\alpha \\ \frac{1}{2} \left(\overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{33} - F_u \right) \cdot \sin(2\alpha) & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{23} \cdot \cos\alpha & F_u \cdot \sin^2\alpha + \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_+}_{33} \cdot \cos^2\alpha \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.7)$$

d) Rotations d'un angle β et α du bras. de la molécule

Enfin il faut introduire le tenseur d'un bâton complémentaire qu'on va rajouter à celui déjà calculé pour former la molécule banane (Figure 4.3). On va, cette fois, tourner le tenseur (4.3) d'un angle $\pi - \beta$ dans le sens trigonométrique selon l'axe \bar{u} (4.8) et, ensuite on tourne le tenseur obtenu d'un angle α aussi dans le sens trigonométrique selon l'axe \bar{b} (4.9).

$$\begin{aligned} \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_-} &= Rotation_{uu}^{-1}(\pi - \beta) \cdot \overline{\overline{f}}_{(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})}^{bras_-} \cdot Rotation_{uu}(\pi - \beta) \\ \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_-} &= \begin{pmatrix} F_u & 0 & 0 \\ 0 & F_v - (2F_v + F_u) \cdot \sin^2 \beta & -\frac{1}{2}(2F_v + F_u) \cdot \sin(2\beta) \\ 0 & -\frac{1}{2}(2F_v + F_u) \cdot \sin(2\beta) & F_v - (2F_v + F_u) \cdot \cos^2 \beta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{bras_-} &= Rotation_{bb}^{-1}(\alpha) \cdot \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})}^{bras_-} \cdot Rotation_{bb}(\alpha) \\ \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{bras_-} &= \begin{pmatrix} F_u \cdot \cos^2 \alpha + \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{33}}^{bras_-} \cdot \sin^2 \alpha & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{23}}^{bras_-} \cdot \sin \alpha & \frac{1}{2} \left(\overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{33}}^{bras_-} - F_u \right) \cdot \sin(2\alpha) \\ \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{23}}^{bras_-} \cdot \sin \alpha & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{22}}^{bras_-} & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{23}}^{bras_-} \cdot \cos \alpha \\ \frac{1}{2} \left(\overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{33}}^{bras_-} - F_u \right) \cdot \sin(2\alpha) & \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{23}}^{bras_-} \cdot \cos \alpha & F_u \cdot \sin^2 \alpha + \overline{\overline{f}}_{(\bar{a}, \bar{b}, \bar{n})_{33}}^{bras_-} \cdot \cos^2 \alpha \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.9)$$

e) Rajouter les deux Bras de la molécule

Pour obtenir le tenseur de diffusion d'une molécule banane on rajoute les tenseurs des bâtons (4.7) et (4.9) en les multipliant par le déphasage introduit par la distance ($a \cdot \cos \alpha$) entre les centres diffuseurs (atomes résonants) (4.10). Dans le terme de phase, $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d} \ell$ ou ℓ est l'ordre du pic de Bragg qui peut être entier ou demi entier ($\ell = 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$).

$$\begin{aligned} \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{banane} &= \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{bras_+} \cdot e^{i \cdot q_z \cdot a \cdot \cos \alpha} + \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{bras_-} \cdot e^{-i \cdot q_z \cdot a \cdot \cos \alpha} \\ \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{banane} &= \begin{pmatrix} 2(C + B \cdot \sin^2 \alpha) & i \cdot A \cdot \sin \alpha & B \cdot \sin(2\alpha) \\ i \cdot A \cdot \sin \alpha & -2(B + 2C) & i \cdot A \cdot \cos \alpha \\ B \cdot \sin(2\alpha) & i \cdot A \cdot \cos \alpha & 2(C + B \cdot \cos^2 \alpha) \end{pmatrix} \\ \text{où} & \\ A &= (F_u + 2F_v) \cdot \sin(2\beta) \cdot \sin(q_z \cdot a \cdot \cos \alpha) \\ B &= -[F_u \cdot (1 + \cos^2 \beta) + F_v \cdot \cos(2\beta)] \cdot \cos(q_z \cdot a \cdot \cos \alpha) \\ C &= F_u \cdot \cos(q_z \cdot a \cdot \cos \alpha) \end{aligned} \quad (4.10)$$

On est arrivé ainsi à l'expression pour le tenseur de structure d'une couche smectique de molécules bananes avec deux centres diffuseurs.

f) Rajouter la contribution des différentes couches

Il faut finalement faire la somme des contributions de toutes les couches smectiques qui introduisent, chacune, un déphasage (4.11).

$$\overline{\overline{F}}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = \sum \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{\text{banane}} \cdot e^{i \cdot z \cdot q_z} = \sum_{j=1}^N \overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{\text{banane}} \cdot e^{i \cdot 2\pi \cdot j \cdot \ell} \quad (4.11)$$

Dans la dernière expression $z = j \cdot d$ ou d est l'épaisseur des couches, j est le numéro de la couche et N est le nombre total de couches dans le film.

Pour N grand, les coefficients du tenseur $\overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{\text{banane}}$ qui ne changent pas de signe d'une couche à l'autre contribuent uniquement aux ordres entiers parce que $\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^N e^{i \cdot 2\pi \cdot j \cdot \ell} = \delta(\ell - k)$, avec k entier. Il est inutile de considérer ces contributions qui sont noyées dans le pic de Bragg conventionnel. En revanche, les coefficients du tenseur $\overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{\text{banane}}$ qui changent de signe d'une couche à l'autre contribuent aux ordres demi entiers parce que la somme est proportionnelle à $\sum_{j=1}^N (-1)^j \cdot e^{i \cdot 2\pi \cdot j \cdot \ell} = \sum_{j=1}^N e^{i \cdot \pi \cdot j} \cdot e^{i \cdot 2\pi \cdot j \cdot \ell} = \sum_{j=1}^N e^{i \cdot 2\pi \cdot j \cdot \left(\ell - \frac{1}{2}\right)}$. Seules ces contributions vont être considérées dans la suite.

Dans trois des quatre structures proposées (*Figure 4.2*) il existe des composantes du tenseur $\overline{\overline{f}}_{(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})}^{\text{banane}}$ qui changent de signe d'une couche à l'autre à cause d'un changement de sens de la flèche (changement de signe de β) ou d'inclinaison de la corde (changement de signe de α). Ces composantes du tenseur, différentes selon la structure considérée, vont donc contribuer d'une façon non négligeable à l'apparition des pics d'ordre demi entier. On va mettre en évidence ces composantes pour chaque cas et déterminer la polarisation des pics résonants d'ordre demi-entier.

4.2.2 Molécule Banane avec 1 atome résonant

Dans le point précédent, le facteur de structure a été calculé en supposant que la molécule banane possède deux atomes résonants. Dans le cas où la molécule possède seulement un atome résonant on peut prévoir deux scénarios différents selon l'organisation des molécules bananes dans les couches smectiques.



Figure 4.4 – Organisations possibles dans les couches smectiques des molécules bananes avec un seul atome résonant. A gauche : les molécules s'arrangent de façon à alterner la position de l'atome résonant. A droite : Les molécules s'arrangent de façon à aligner les atomes résonants;

Ainsi, les molécules peuvent s'arranger alternant de façon régulière ou statistique la position de l'atome résonant par rapport au centre de la molécule (*Figure 4.4* - gauche). Ce cas est équivalent, avec la moitié des centres diffuseurs, au cas d'une molécule banane avec deux atomes résonants traité dans le paragraphe précédent.

Les molécules peuvent aussi s'arranger de façon à aligner les atomes résonants (*Figure 4.4*-droite). Dans ce cas le facteur de structure calculé dans le paragraphe antérieur n'est plus valable. On peut calculer le facteur de structure pour les molécules avec un seul atome résonant en reprenant les calculs précédents mais en évitant les opérations des contributions du deuxième bras, points d-) et e-) du paragraphe précédent. On obtient l'expression (4.12) qui est formellement équivalent à (4.10) en remplaçant (A, B, C) par (A_{1AR} , B_{1AR} , C_{1AR}).

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\overline{f}}_{(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})}^{banane} = \begin{pmatrix} 2(C_{1AR} + B_{1AR} \cdot \sin^2 \alpha) & i \cdot A_{1AR} \cdot \sin \alpha & B_{1AR} \cdot \sin(2\alpha) \\ i \cdot A_{1AR} \cdot \sin \alpha & -2(B_{1AR} + 2C_{1AR}) & i \cdot A_{1AR} \cdot \cos \alpha \\ B_{1AR} \cdot \sin(2\alpha) & i \cdot A_{1AR} \cdot \cos(\alpha) & 2(C_{1AR} + B_{1AR} \cdot \cos^2 \alpha) \end{pmatrix} \\ \text{où} \\ A_{1AR} = \frac{i}{2} \cdot (F_u + 2F_v) \cdot \sin(2\beta) \\ B_{1AR} = -\frac{1}{2} \cdot [F_u \cdot (1 + \cos^2 \beta) + F_v \cdot \cos(2\beta)] \\ C_{1AR} = \frac{1}{2} \cdot F_u \end{array} \right. \quad (4.12)$$

4.2.3 Polarisation du faisceau diffracté

Dans ce point on va définir quelques paramètres importants pour le calcul de la polarisation du faisceau diffracté. Sur la *Figure 4.5* est représentée la géométrie de diffraction utilisée. Le faisceau incident \vec{k}_i fait un angle d'incidence θ avec le plan de l'échantillon (X,Y).

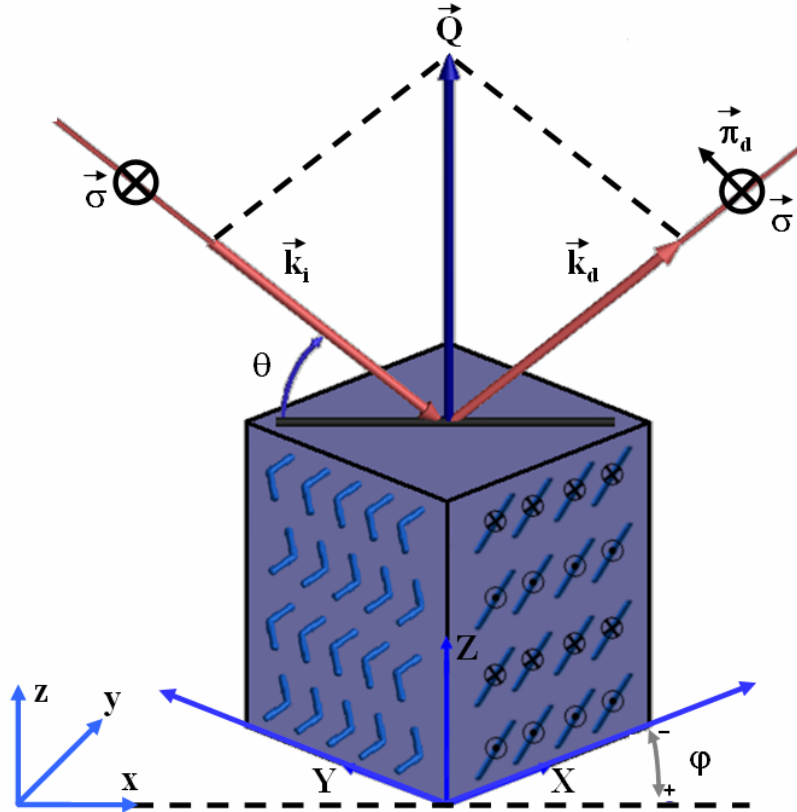


Figure 4.5 – Représentation de la géométrie de diffraction. Le faisceau incident \vec{k}_i avec une composante de polarisation π_i parallèle et σ_i perpendiculaire au plan d'incidence (plan qui contient les faisceaux incident \vec{k}_i et diffracté \vec{k}_d) fait un angle d'incidence θ avec le plan de l'échantillon (X,Y). Le faisceau diffracté a une composante de polarisation π_d parallèle et σ_d perpendiculaire au plan d'incidence. Le système de référence de l'échantillon (X,Y,Z) est lié au système de référence du laboratoire par une rotation d'angle ϕ selon l'axe $z \equiv Z$;

a) Vecteurs unitaires de polarisation

On dissocie la polarisation du faisceau incident en deux composantes, parallèle π_i et perpendiculaire σ_i au plan d'incidence (plan qui contient les faisceaux incident \vec{k}_i et diffracté \vec{k}_d). Similairement, le faisceau diffracté a une composante de polarisation π_d parallèle et σ_d perpendiculaire au plan d'incidence. On voit facilement que $\sigma_i = \sigma_d$, donc on peut oublier l'indice. Le système de référence de l'échantillon (X,Y,Z) est lié au système de référence du laboratoire (x,y,z) par une rotation d'angle ϕ selon l'axe $z \equiv Z$.

Pour déterminer la polarisation des pics de Bragg résonants d'ordre demi-entier, indispensable pour faire la différence entre les structures proposées, on va utiliser les travaux de Dmitrienko [4.6]. Ainsi, pour un faisceau incident de polarisation σ , l'amplitude $A_{\sigma\pi}$ de la composante de polarisation π du faisceau diffracté par un échantillon avec un facteur de structure \overline{f} est donnée par (4.13). $\vec{\pi}_d$ et $\vec{\sigma}_i$ sont les vecteurs unitaires de polarisation du faisceau diffracté, polarisé π , et du faisceau incident polarisé σ , respectivement.

$$A_{\sigma\pi} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{f} \cdot \vec{\sigma}_i \quad (4.13)$$

Il faut d'abord déterminer les vecteurs unitaires de polarisation. Pour l'ensemble des calculs, nous choisissons de travailler dans le système de référence de l'échantillon (X,Y,Z). Les vecteurs de polarisation doivent donc être exprimés dans ce repère en fonction de l'angle d'incidence θ et de l'angle azimutal φ . Pour cela on peut multiplier les vecteurs unitaires représentés dans le système de référence du laboratoire ($\varphi = 0$), facilement déduits, par la matrice de rotation d'un angle φ selon l'axe z dans le sens trigonométrique (4.14). $\varphi = 0$ correspond à la direction d'inclinaison des molécules parallèle au plan d'incidence avec la convention $\alpha > 0$.

L'amplitude des composantes de polarisation du faisceau diffracté s'obtient simplement en multipliant le tenseur de structure à droite par le vecteur de polarisation du faisceau incident (σ dans le cas des expériences réalisées, à cause de la géométrie de diffraction verticale et le faisceau de synchrotron polarisé dans le plan horizontal) et à gauche par le vecteur de polarisation de la composante désirée, π ou σ , comme représenté en (4.13).

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\sigma} = \vec{\sigma}_i = \vec{\sigma}_d = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{\pi}_i = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin\theta \\ 0 \\ \cos\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta \cdot \cos\varphi \\ \sin\theta \cdot \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \\ \vec{\pi}_d = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\theta \\ 0 \\ \cos\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin\theta \cdot \cos\varphi \\ -\sin\theta \cdot \sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (4.14)$$

b) Direction de Polarisation

Selon les amplitudes et les phases relatives des composantes de polarisation (π, σ) on peut être en présence d'une polarisation linéaire, circulaire ou elliptique. Ainsi, si les deux composantes sont en phase la polarisation est linéaire, si les composantes (π, σ) ont la même amplitude et une différence de phase de 90° la polarisation est circulaire et la polarisation est elliptique dans tous les autres cas.

Dans le cas plus général de polarisation elliptique, représenté dans la *Figure 4.6*, il est important, pour confronter les résultats du modèle avec les données expérimentales, de connaître l'angle d'inclinaison ($\Delta\Psi$) de l'ellipse par rapport à l'axe de polarisation σ et l'intensité en effectuant une rotation de l'angle d'analyse de polarisation (Ψ).

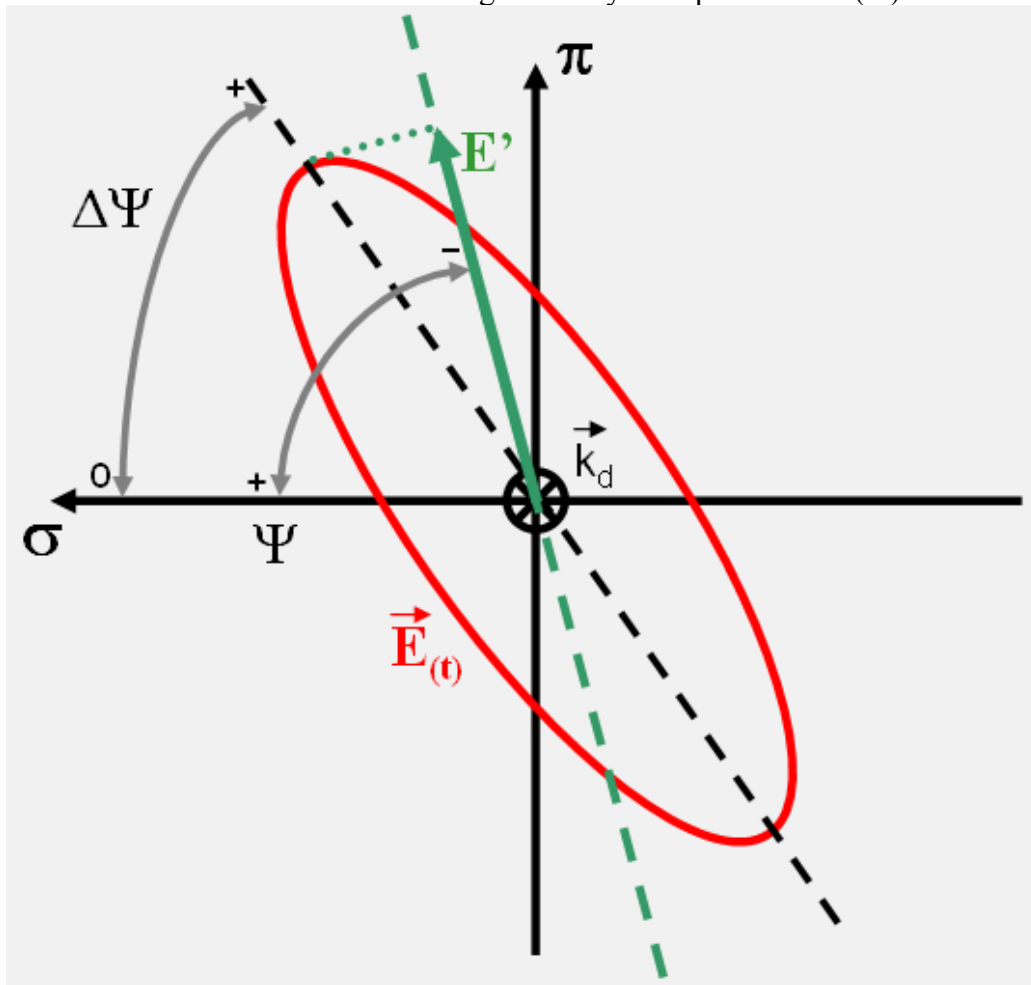


Figure 4.6 – Polarisation elliptique et l'angle d'inclinaison de l'ellipse ($\Delta\Psi$) défini comme 0° quand l'axe long de l'ellipse est parallèle à l'axe de polarisation σ et 90° quand il est parallèle à l'axe de polarisation π . Le champ électrique \vec{E} qui résulte de la somme des deux composantes de polarisation E_σ et E_π avec une différence de phase non nulle décrit une ellipse au cours du temps. Expérimentalement on mesure l'intensité de la projection E' du champ électrique \vec{E} sur une direction qui fait un angle Ψ avec l'axe de polarisation σ ;

Le champ électrique \vec{E} (4.15) associé au faisceau diffusé qui va, en général, décrire une ellipse au cours du temps résulte de la somme des deux composantes de polarisation définies par (4.16), une composante de polarisation \vec{E}_σ (perpendiculaire au plan d'incidence) d'amplitude $A_{\sigma\sigma}$ et une composante de polarisation \vec{E}_π (parallèle au plan d'incidence) d'amplitude $A_{\sigma\pi}$. Les amplitudes $A_{\sigma\sigma}$ et $A_{\sigma\pi}$ sont des nombres complexes qui peuvent contenir une différence de phase entre eux. L'ellipse de polarisation va ainsi être formée au cours du temps (t) avec une fréquence angulaire ω liée à l'énergie du faisceau de rayons X.

$$\vec{E} = \vec{E}_\sigma + \vec{E}_\pi \quad (4.15)$$

$$\begin{cases} E_{\sigma} = A_{\sigma} \cdot e^{i\omega \cdot t} \\ E_{\pi} = A_{\pi} \cdot e^{i\omega \cdot t} \end{cases} \quad (4.16)$$

Expérimentalement on va déterminer la projection (E') du champ électrique \vec{E} sur une ligne qui fait un angle Ψ (angle d'analyse de polarisation) avec l'axe de polarisation σ , *Figure 4.6* (4.17). Le sens de rotation est représenté sur la *Figure 4.6*.

$$E' = E_{\sigma} \cdot \text{Cos}\Psi - E_{\pi} \cdot \text{Sin}\Psi \quad (4.17)$$

L'intensité diffusée correspond au carré du module du champ électrique E' . On arrive à l'expression (4.18) pour l'intensité en fonction de l'angle de polarisation dans le cas plus générale de polarisation elliptique.

$$I_{pol-ellip} = \frac{1}{2} \left[|A_{\sigma}|^2 \cdot \text{Cos}^2\Psi + |A_{\pi}|^2 \cdot \text{Sin}^2\Psi - \frac{1}{2} (A_{\sigma} \cdot A_{\pi}^* + A_{\sigma}^* \cdot A_{\pi}) \cdot \text{Sin}(2\Psi) \right] \quad (4.18)$$

Pour trouver l'angle d'inclinaison de l'ellipse de polarisation $\Delta\Psi$ (*Figure 4.6*) on peut résoudre l'équation $\frac{\partial I_{pol-ellip}}{\partial \Psi} = 0$ et choisir la solution de Ψ qui maximise $I_{pol-ellip}$ (4.19).

$$\Delta\Psi_{pol-ellip} = \text{ArcCos} \left[\frac{\frac{1}{2} + \frac{\frac{|A_{\sigma}|^2}{|A_{\pi}|^2} - 1}{2}}{2 \sqrt{\left(\frac{|A_{\sigma}|^2}{|A_{\pi}|^2} - 1 \right)^2 + \left(\frac{A_{\sigma} \cdot A_{\pi}^* + A_{\sigma}^* \cdot A_{\pi}}{|A_{\pi}|^2} \right)^2}} \cdot \text{Signe}(A_{\sigma} \cdot A_{\pi}^* + A_{\sigma}^* \cdot A_{\pi}) \right] \quad (4.19)$$

Il faut remarquer que dans le cas de polarisation linéaire (A_{σ} et A_{π} en phase) les expressions (4.18) et (4.19) se réduisent aux expressions bien connues pour l'intensité en fonction de l'angle de polarisation (4.20) et pour l'angle de polarisation (4.21) respectivement.

$$I_{pol-lin} = \frac{1}{2} |A_{\sigma} \cdot \text{Cos}\Psi - A_{\pi} \cdot \text{Sin}\Psi|^2 \quad (4.20)$$

$$\Delta\Psi_{pol-lin} = 90^{\circ} - \text{ArcTan} \left(\frac{A_{\sigma}}{A_{\pi}} \right) \quad (4.21)$$

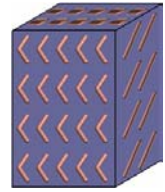
Dans les expressions (4.18) à (4.21) $\Psi = 0^{\circ}$ correspond à une polarisation σ et $\Psi = 90^{\circ}$ correspond à une polarisation π . Les expressions (4.19) et (4.21) ont été choisies de façon à encadrer les valeurs de $\Delta\Psi$ dans une fenêtre de 0° à 180° (on remarque que la direction de polarisation a une périodicité de 180°).

4.2.4 Le modèle appliqué aux quatre structures

Dans cette partie on va déterminer la polarisation des pics résonants d'ordre demi entier prévue par le modèle, pour chacune des structures proposées et représentées dans la *Figure 4.2*. Ainsi, pour chaque structure on considère les composantes du facteur de structure (4.10) qui vont contribuer d'une façon non négligeable à l'intensité des pics résonants d'ordre demi entier et, ensuite, en utilisant les expressions des vecteurs de polarisation (4.14), calculées dans le paragraphe précédent, on détermine la polarisation des pics résonants d'ordre demi entier. Dans cette partie on considèrera uniquement notre cas expérimental d'un faisceau incident polarisé σ . Pour les structures SmC_SP_A et SmC_AP_F on va présenter et discuter les résultats prévus par le modèle pour l'intensité et l'angle de polarisation linéaire ou elliptique, calculés à partir des expressions (4.18) à (4.21).

a) Ferro-Synclinique (SmC_SP_F)

Dans le cas de la structure Ferro-Synclinique ni le sens de la flèche ni l'inclinaison ne changent d'une couche à l'autre. α et β sont constants au long des couches donc aucune des composantes du tenseur de structure (4.10) ne change de signe. On n'observe pas de pics de Bragg d'ordre demi-entier, le tenseur qui va contribuer à l'intensité des pics de Bragg d'ordre demi-entier pour la structure SmC_SP_F est nul (4.22).

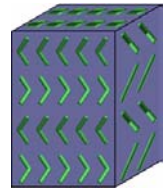


$$\underset{2(\alpha, \beta)}{\overset{FOSC}{F_1}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Cette structure est la plus simple et la plus facile à contester puisque la seule observation des pics d'ordre demi-entier est suffisante pour l'éliminer comme modèle de structure pour la phase B_2 .

b) Antiferro-Anticlinique (SmC_AP_A)

Pour cette structure le sens de la flèche et aussi l'inclinaison changent au long des couches donc β et α changent de signe d'une couche à l'autre. En examinant le tenseur (4.10) on observe que seulement les composantes f_{xz} et f_{yz} changent de signe quand β et α changent de signe. Le tenseur (4.23)



contient toutes les composantes qui vont contribuer d'une façon non négligeable à l'intensité des pics d'ordre demi-entier dans le cas d'une structure SmC_AP_A (Antiferro-Anticlinique).

$$\underset{2(\alpha, \beta)}{\overset{AFAC}{F_1}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & B \cdot \sin(2\alpha) \\ 0 & 0 & i \cdot A \cdot \cos \alpha \\ B \cdot \sin(2\alpha) & i \cdot A \cdot \cos \alpha & 0 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

L'amplitude des composantes σ et π de polarisation des pics d'ordre demi-entier pour cette structure est donnée par (4.24), pour un faisceau incident polarisé σ .

$$\begin{cases} A_{\sigma\sigma}^{AFAC} = \vec{\sigma} \cdot \overline{\overline{F}}_{\frac{1}{2}(\alpha,\beta)}^{AFAC} \cdot \vec{\sigma} = 0 \\ A_{\sigma\pi}^{AFAC} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{\overline{F}}_{\frac{1}{2}(\alpha,\beta)}^{AFAC} \cdot \vec{\sigma} = (-B \cdot \sin(2\alpha) \cdot \sin\varphi + i \cdot A \cdot \cos\alpha \cdot \cos\varphi) \cdot \cos\theta \end{cases} \quad (4.24)$$

On constate que, la structure SmC_AP_A produit bien des pics de Bragg d'ordre demi-entier. Selon (4.24) les pics ainsi observés ont une polarisation linéaire et purement π . Donc si on observe des pics de Bragg d'ordre demi-entier avec une composante de polarisation σ on peut aussi exclure la structure SmC_AP_A pour la phase B_2 .

c) Antiferro-Synclinique (SmC_SP_A)

Pour cette structure le sens de la flèche change mais l'inclinaison reste constante donc β change de signe d'une couche à l'autre mais α ne change pas. En examinant le tenseur (4.10) on observe que seulement les composantes f_{xy} et f_{yz} changent de signe quand β change de signe. Le tenseur (4.25) contient toutes les composantes qui vont contribuer à l'intensité des pics d'ordre demi-entier dans le cas d'une structure SmC_SP_A (Antiferro-Synclinique).



$$\overline{\overline{F}}_{\frac{1}{2}(\alpha,\beta)}^{AFSC} = \begin{pmatrix} 0 & i \cdot A \cdot \sin\alpha & 0 \\ i \cdot A \cdot \sin\alpha & 0 & i \cdot A \cdot \cos\alpha \\ 0 & i \cdot A \cdot \cos\alpha & 0 \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

L'amplitude des composantes σ et π de polarisation des pics d'ordre demi-entier pour cette structure est donnée par (4.26), quand le faisceau incident est polarisé σ .

$$\begin{cases} A_{\sigma\sigma}^{AFSC} = \vec{\sigma} \cdot \overline{\overline{F}}_{\frac{1}{2}(\alpha,\beta)}^{AFSC} \cdot \vec{\sigma} = -i \cdot A \cdot \sin\alpha \cdot \sin 2\varphi \\ A_{\sigma\pi}^{AFSC} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{\overline{F}}_{\frac{1}{2}(\alpha,\beta)}^{AFSC} \cdot \vec{\sigma} = i \cdot A \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\theta \cdot \cos\varphi - \sin\alpha \cdot \sin\theta \cdot \cos 2\varphi) \end{cases} \quad (4.26)$$

La différence de phase entre les deux composantes $A_{\sigma\sigma}$ et $A_{\sigma\pi}$ est nulle quelle que soit la valeur du paramètre inconnu A . Donc, dans le cas de la structure SmC_SP_A les pics de Bragg résonants d'ordre demi-entier présentent une polarisation linéaire. D'après l'expression (4.20) l'intensité en fonction de l'angle de polarisation du pic de Bragg résonant d'ordre demi-entier

est donnée par (4.27). Rappelons que $\Psi = 0^\circ$ correspond à une polarisation σ et $\Psi = 90^\circ$ correspond à une polarisation π .

$$I_{\sigma}^{AFSC} = \frac{1}{2}|A|^2 [-\sin\alpha \cdot \sin(2\varphi) \cdot \cos\Psi - (\cos\alpha \cdot \cos\theta \cdot \cos\varphi - \sin\alpha \cdot \sin\theta \cdot \cos(2\varphi)) \cdot \sin\Psi]^2 \quad (4.27)$$

Les paramètres F_u , F_v , β , d , et a présents dans le facteur A vont influencer uniquement la valeur absolue de l'intensité, qui dépend aussi de beaucoup d'autres paramètres (l'intensité du faisceau incident, le chemin parcouru par le faisceau, l'absorption, ...) et qu'on n'ambitionne pas de simuler. Les paramètres capitaux pour la description du profil d'intensité de polarisation du faisceau diffracté en fonction de l'angle de polarisation (Ψ) vont être ainsi l'angle d'inclinaison de la molécule banane (α), l'angle azimutal de l'échantillon (φ) et l'angle d'incidence (θ) de la réflexion de Bragg d'ordre demi entier. Les deux derniers sont bien définis dans les expériences, on les impose et on sait mesurer leurs valeurs, donc le paramètre α sera le seul à ajuster à l'expression (4.27). On peut remarquer que, dans les expressions (4.26), un changement de signe de l'angle d'inclinaison α est équivalent à rajouter 180° à l'angle d'orientation azimutal φ , comme attendu par la définition de ces angles. On peut constater (*Figure 4.7*) que, d'après le modèle, on doit attendre une forte dépendance de l'intensité et de la direction de polarisation du faisceau diffracté en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (φ).

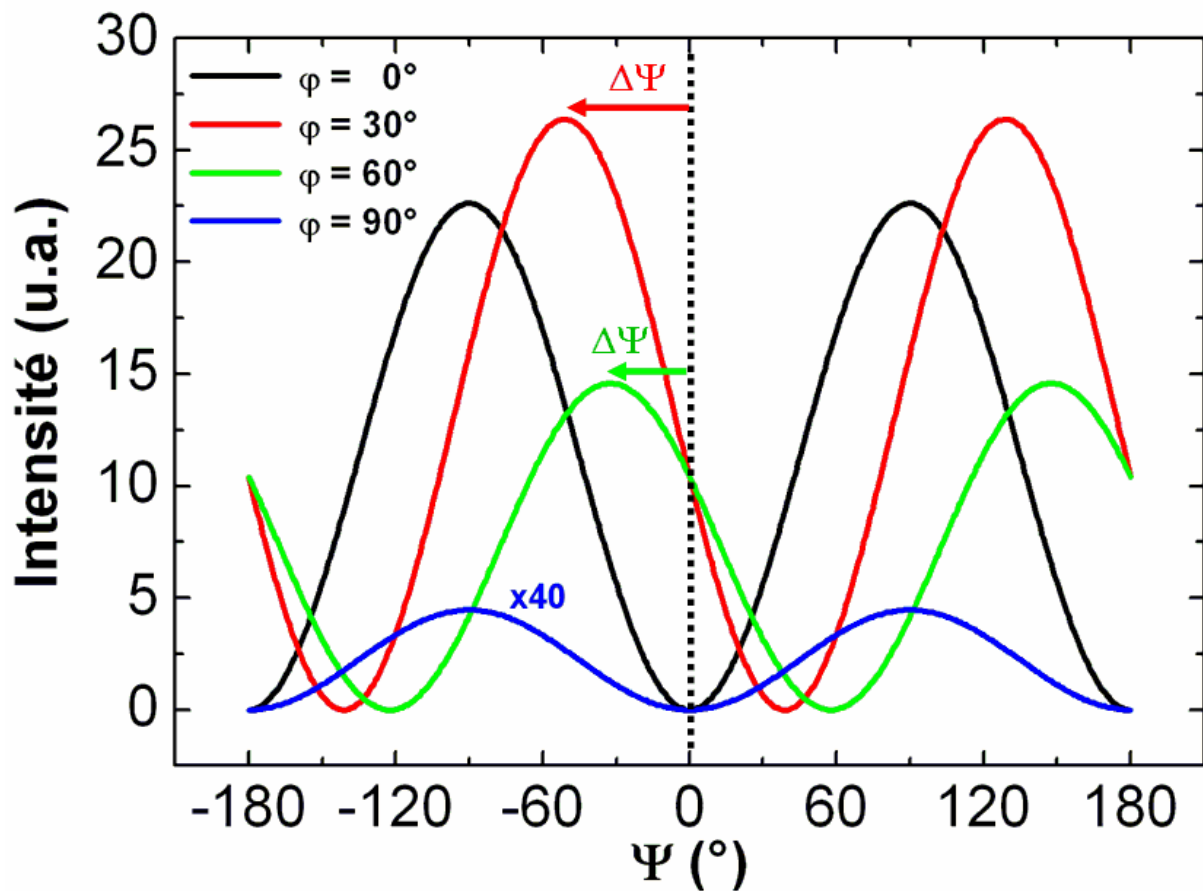


Figure 4.7 – Simulation de l'intensité en fonction de l'angle du polarimètre Ψ donnée par (4.27) et calculée pour différentes valeurs de l'angle azimutal de l'échantillon φ . Paramètres utilisés : $F_u = -3 - 0.01 \cdot i$, $F_v = -5 - 0.02 \cdot i$, $\beta = 20^\circ$, $d = 35 \text{ \AA}$, $a = 10 \text{ \AA}$, $\theta = 5.143^\circ$ et $\alpha = -40^\circ$;

Pour mieux analyser l'effet de l'angle azimutal (φ) on peut calculer l'intensité totale diffractée (composantes $\sigma + \pi$) en intégrant l'expression (4.27) sur Ψ , (4.28).

$$I_{\text{Totale}_\sigma}^{AFSC} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I_\sigma^{AFSC} d\Psi = \frac{1}{4} |A|^2 \left[(\text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}2\varphi)^2 + (\text{Cos}\alpha \cdot \text{Cos}\theta \cdot \text{Cos}\varphi - \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}2\varphi)^2 \right] \quad (4.28)$$

La *Figure 4.8* montre en effet une forte dépendance de l'intensité par rapport à l'angle azimutal φ . Les deux points remarquables sont la quasi-extinction à $\varphi=90^\circ$ et la légère différence entre $\varphi=0$ et $\varphi=180^\circ$ qui doit permettre en principe de repérer la direction d'inclinaison des molécules. Remarquons qu'il existe aussi une dépendance assez marquée de l'intensité par rapport à l'angle d'inclinaison des molécules (α) (*Figure 4.8* - gauche), de petites modifications de α provoquent de significatives variations de profil, ce que sera une aide pour mieux ajuster le paramètre en question aux données expérimentales. Ce n'est pas le cas pour l'angle d'incidence (*Figure 4.8* - droite), de grandes variations relatives de θ ne provoquent qu'un faible changement de profil (les valeurs de θ choisies correspondent aux angles d'incidence des pics de Bragg d'ordre $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ du produit $(16OTBB)_2$ investigué dans ce travail).

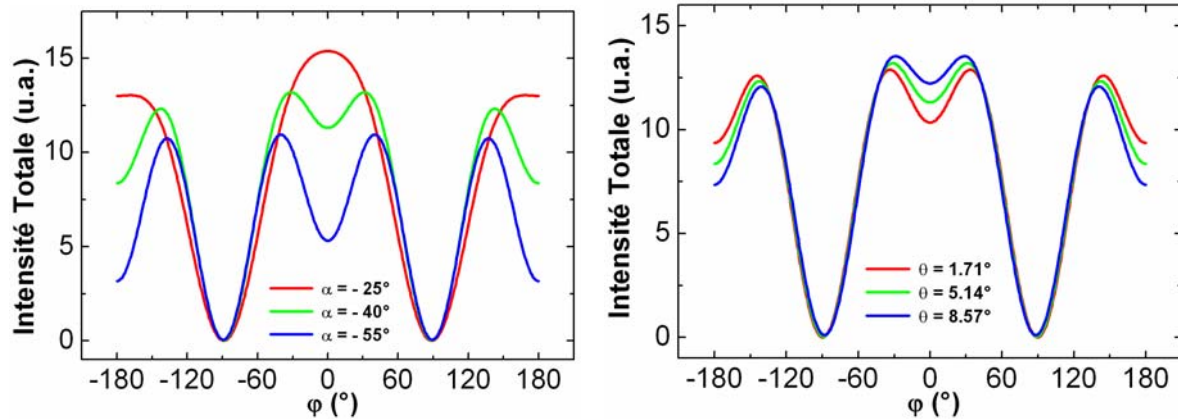


Figure 4.8 – Simulation de l'intensité totale (composantes $\sigma + \pi$) en fonction de l'angle azimutal φ donnée par (4.28). Paramètres utilisés : $F_u = -3 - 0.01 \cdot i$, $F_v = -5 - 0.02 \cdot i$, $\beta = 20^\circ$, $d = 35 \text{ \AA}$, $a = 10 \text{ \AA}$. A gauche : $\theta = 5.143^\circ$, pour différents angles d'inclinaison α . A droite : $\alpha = -40^\circ$, pour différents angles d'incidence θ (les valeurs choisies correspondent aux angles d'incidence des pics de Bragg d'ordre $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ du produit $(16OTBB)_2$ étudié dans ce travail);

La direction de polarisation des pics résonants d'ordre demi-entier doit faire un angle $\Delta\Psi$ avec l'axe de polarisation σ (*Figure 4.6*) donné par (4.29), en accord avec (4.21).

$$\Delta\Psi_\sigma^{AFSC} = 90^\circ - \text{ArcTan} \left(\frac{-\text{Sin}(2\varphi)}{\text{Cos}\theta \cdot \text{Cos}\varphi \cdot \text{Cot}\alpha - \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}(2\varphi)} \right) \quad (4.29)$$

Dans la *Figure 4.9* on peut observer le profil assez caractéristique prévu par le modèle pour l'angle de polarisation du faisceau diffracté en fonction de l'angle azimutal φ . On attend une variation très rapide au voisinage de 90° . Il faut remarquer que la discontinuité apparente de $\Delta\Psi=180^\circ$ à $\Delta\Psi=0^\circ$ est artificielle. En effet le profil est continu, les données sont simplement décalées de 180° sur la figure quand $\Delta\Psi > 180^\circ$ pour garder une petite fenêtre. Un tel décalage est permis puisque la rotation de polarisation a une périodicité de 180° .

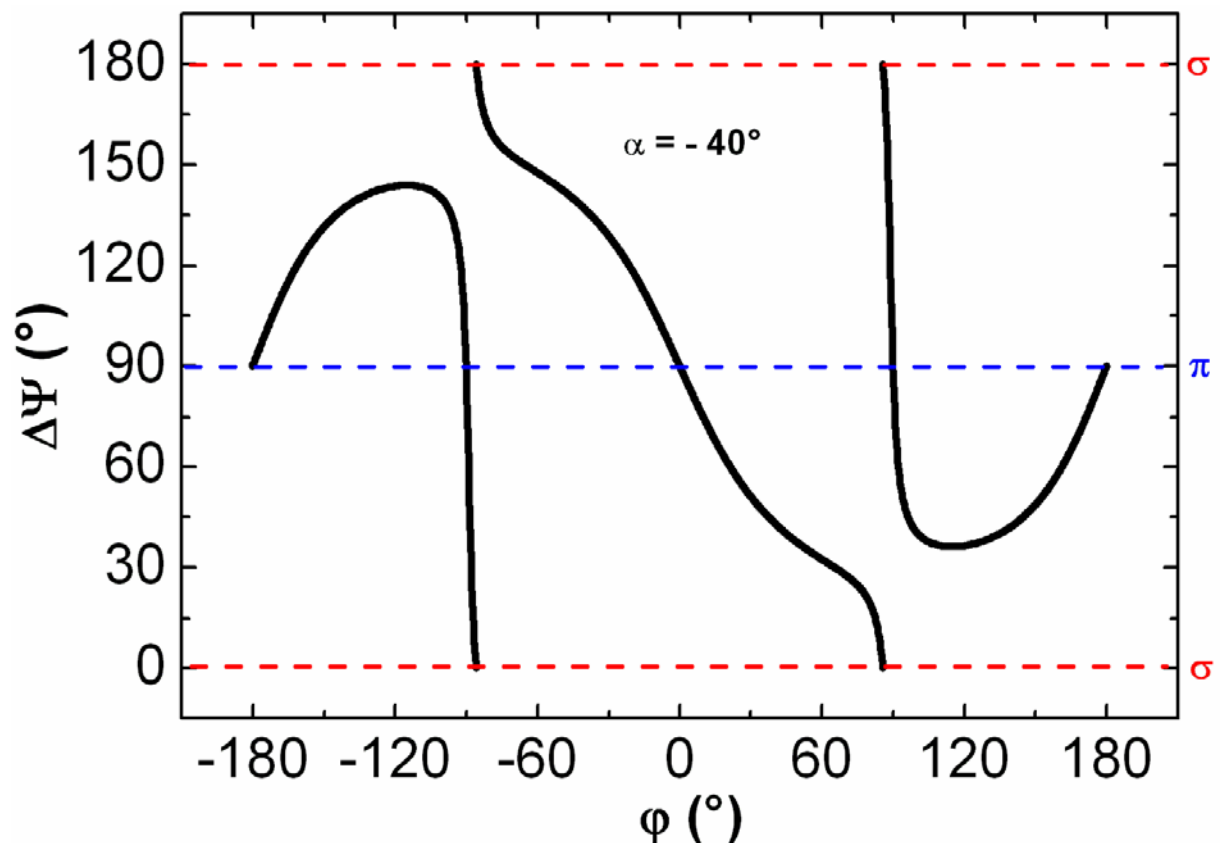


Figure 4.9 – Simulation de l'angle de polarisation ($\Delta\Psi$) de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal φ donnée par (4.29). Paramètres utilisés : $\theta = 5.143^\circ$ et $\alpha = -40^\circ$;

Des variations de l'angle d'inclinaison α produisent des effets notables (Figure 4.10 - gauche) pendant que des grandes variations relatives de l'angle d'incidence causent faibles changements de profil (Figure 4.10 - droite).

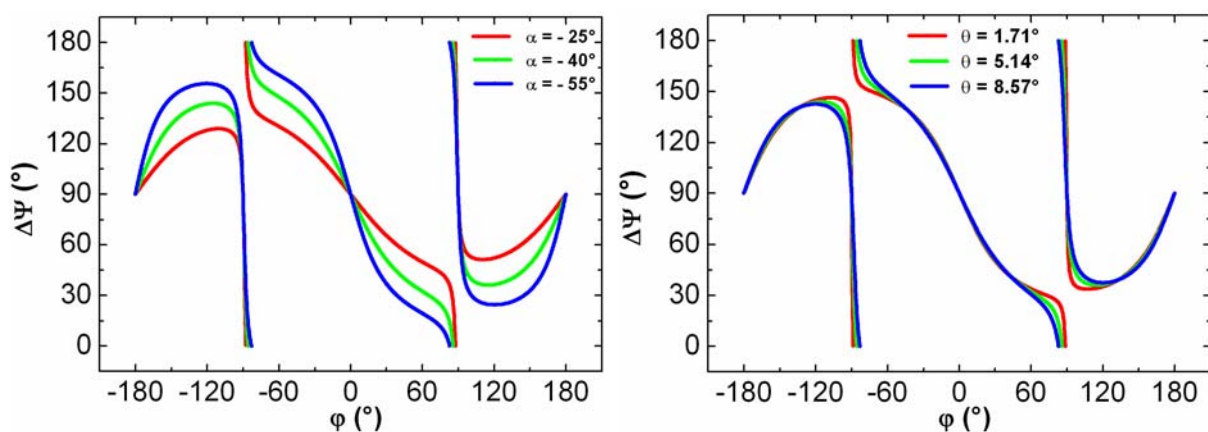
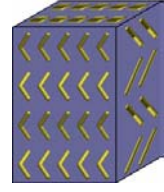


Figure 4.10 – Simulation de l'angle de polarisation ($\Delta\Psi$) de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal φ donnée par (4.29). A gauche : $\theta = 5.143^\circ$, pour différents angles d'inclinaison α . A droite : $\alpha = -40^\circ$, pour différents angles d'incidence θ (les valeurs choisies correspondent aux angles d'incidence des pics de Bragg d'ordre $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ du produit $(16OTBB)_2$ étudié dans ce travail) ;

d) Ferro-Anticlinique (SmC_AP_F)

Pour cette structure le sens de la flèche reste constant mais l'inclinaison change, β ne change pas au long des couches mais α change de signe d'une couche à l'autre. En analysant le tenseur de structure (4.10) on constate que seules les composantes f_{xy} et f_{xz} changent de signe quand α change de signe. Le tenseur (4.30) contient toutes les composantes qui vont contribuer d'une façon non négligeable à l'intensité des pics résonants d'ordre demi-entier dans le cas d'une structure SmC_AP_F (Ferro-Anticlinique).



$$\overline{\overline{F}}_1^{FOAC}(\alpha, \beta) = \begin{pmatrix} 0 & i \cdot A \cdot \sin \alpha & B \cdot \sin(2\alpha) \\ i \cdot A \cdot \sin \alpha & 0 & 0 \\ B \cdot \sin(2\alpha) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

L'amplitude des composantes σ et π de polarisation des pics résonants d'ordre demi-entier pour cette structure est donnée par (4.31), pour un faisceau incident polarisé σ .

$$\begin{cases} A_{\sigma\sigma}^{FOAC} = \vec{\sigma} \cdot \overline{\overline{F}}_1^{FOAC}(\alpha, \beta) \cdot \vec{\sigma} = -i \cdot A \cdot \sin \alpha \cdot \sin 2\varphi \\ A_{\sigma\pi}^{FOAC} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{\overline{F}}_1^{FOAC}(\alpha, \beta) \cdot \vec{\sigma} = -B \cdot \sin 2\alpha \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi - i \cdot A \cdot \sin \alpha \cdot \sin \theta \cdot \cos 2\varphi \end{cases} \quad (4.31)$$

On observe que, pour cette structure, il peut exister une différence de phase entre les deux composantes, donc, en général, la polarisation des pics de Bragg résonants d'ordre demi-entier pour la structure SmC_AP_F va être elliptique. Comme attendu d'une structure anticlinique, en changeant le signe de α le même déphasage est introduit dans les deux composantes (4.31). Le signe de α ne modifie pas ainsi les résultats. On remarque qu'un changement de signe de β est équivalent à tourner l'angle azimutal φ de 180° , comme deviné de la définition de ces angles. Il faut aussi remarquer qu'en tournant l'échantillon de 90° (équivalent à rajouter 90° à l'angle φ dans les expressions (4.31)) on obtient (4.32), équivalent aux expressions (4.26) calculées pour la structure SmC_SP_A si $\frac{2B \cdot \sin|\alpha|}{i \cdot A} = 1$. Cela veut dire que les résultats obtenus pour la structure SmC_SP_A correspondent, pour la structure SmC_AP_F à un jeu de paramètres particulier qui est associé à une polarisation linéaire.

$$\begin{cases} A_{\sigma\sigma}^{FOAC}(\varphi \rightarrow \varphi + 90^\circ) = i \cdot A \cdot \sin \alpha \cdot \sin 2\varphi \\ A_{\sigma\pi}^{FOAC}(\varphi \rightarrow \varphi + 90^\circ) = -i \cdot A \left(\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A} \cdot \cos \alpha \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi - \sin \alpha \cdot \sin \theta \cdot \cos 2\varphi \right) \end{cases} \quad (4.32)$$

En analysant les égalités (4.32), selon la nature réelle ou complexe de la valeur $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ on tombe sur deux cas différents. Ainsi, si l'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ est réelle on est dans le cas de polarisation linéaire si elle a une composante imaginaire on est dans le cas de polarisation elliptique.

En tenant compte du fait que les valeurs F_u et F_v , liées à la susceptibilité peuvent être complexes (4.33) on peut calculer l'intensité en fonction de l'angle de polarisation pour la structure SmC_AP_F (4.34) comme dérivé précédemment en (4.18).

$$\begin{cases} F_u = F_u^R + i \cdot F_u^i \\ F_v = F_v^R + i \cdot F_v^i \end{cases} \quad (4.33)$$

Les paramètres F_u , F_v , β , d et a vont, cette fois ci, ensemble avec l'angle d'inclinaison (α), l'angle azimutal de l'échantillon (φ) et l'angle d'incidence (θ) jouer un rôle critique dans la détermination du profil d'intensité en fonction de l'angle de polarisation (Ψ). Les deux derniers sont toujours bien définis dans les expériences, il faut donc ajuster les paramètres F_u , F_v , β , d , a , α plus un facteur multiplicatif qui relativise l'intensité (qui dépend de l'intensité du faisceau incident, le chemin parcouru par le faisceau, l'absorption, ...) à l'expression (4.34). L'angle d'inclinaison de l'ellipse de polarisation ($\Delta\Psi$) est donné par (4.35), comme dérivé en (4.19).

$$\begin{cases} I_\sigma^{FOAC} = \frac{1}{2} (B_{FOAC}^\sigma \cdot \text{Cos}^2\Psi + C_{FOAC}^\sigma \cdot \text{Sin}^2\Psi + D_{FOAC}^\sigma \cdot \text{Sin}(2\Psi)) \\ \text{où} \\ B_{FOAC}^\sigma = |A_{\sigma\sigma}^{FOAC}|^2 = |A|^2 \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^2 2\varphi \\ C_{FOAC}^\sigma = |A_{\sigma\pi}^{FOAC}|^2 = |B|^2 \cdot \text{Sin}^2 2\alpha \cdot \text{Cos}^2\theta \cdot \text{Sin}^2\varphi + |A|^2 \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^2\theta \cdot \text{Cos}^2 2\varphi \\ \quad - \frac{i}{2} (A^* \cdot B - A \cdot B^*) \cdot \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin} 2\alpha \cdot \text{Sin} 2\theta \cdot \text{Sin}\varphi \cdot \text{Cos} 2\varphi \\ D_{FOAC}^\sigma = -\frac{1}{2} (A_{\sigma\sigma}^{FOAC} \cdot A_{\sigma\pi}^{FOAC*} + A_{\sigma\pi}^{FOAC*} \cdot A_{\sigma\sigma}^{FOAC}) = -\frac{|A|^2}{2} \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin} 4\varphi \cdot \text{Sin}\theta \\ \quad + \frac{i}{2} (A^* \cdot B - A \cdot B^*) \cdot \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin} 2\alpha \cdot \text{Sin}\varphi \cdot \text{Sin} 2\varphi \cdot \text{Cos}\theta \\ \text{et} \\ A = (F_u + 2F_v) \cdot \text{Sin}(2\beta) \cdot \text{Sin}(q_z \cdot a \cdot \text{Cos}\alpha) \\ B = -[F_u \cdot (1 + \text{Cos}^2\beta) + F_v \cdot \text{Cos}(2\beta)] \cdot \text{Cos}(q_z \cdot a \cdot \text{Cos}\alpha) \end{cases} \quad (4.34)$$

$$\Delta\Psi_\sigma^{FOAC} = \text{ArcCos} \left[-\frac{\frac{1}{2} + \frac{\frac{B_{FOAC}^\sigma}{C_{FOAC}^\sigma} - 1}{2\sqrt{\left(\frac{B_{FOAC}^\sigma}{C_{FOAC}^\sigma} - 1\right)^2 + 4\left(\frac{D_{FOAC}^\sigma}{C_{FOAC}^\sigma}\right)^2}}{\cdot \text{Signe}(D_{FOAC}^\sigma)} \right] \quad (4.35)$$

4.2.5 Distribution d'Orientation Azimutale

Les profils de l'intensité et de l'angle de polarisation prévus par le modèle présentent de rapides évolutions dans des courtes fenêtres de variation de l'angle azimutal φ . On sait que si l'échantillon est complètement non orienté toute variation de l'angle azimutal est sans effet : le profil doit rester constant. Dans les calculs de l'intensité, jusqu'à maintenant, on est parti de l'hypothèse qu'on est en présence d'une orientation parfaite avec une seule orientation azimutale φ . Expérimentalement la situation est probablement intermédiaire entre les deux scénarios extrêmes et on doit considérer l'effet d'une distribution d'orientation azimutale de l'échantillon. Par simplicité, on va supposer que l'orientation suit une distribution gaussienne (4.36) avec une largeur à mi hauteur ajustable égale à $2\rho\sqrt{2 \cdot \ln(2)} \approx 2.35 \cdot \rho$.

$$G_{(\varphi, \rho)} = \frac{1}{\rho\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\varphi^2}{2\rho^2}} \quad (4.36)$$

Ensuite on va calculer l'influence de cette distribution d'orientation gaussienne dans l'intensité et l'angle de polarisation prévus par le modèle pour les structures SmC_sP_A et SmC_AP_F .

a) SmC_sP_A - Distribution Azimutale

Le produit de convolution (4.37) représente l'intensité des pics d'ordre demi entier prévue pour la structure SmC_sP_A (4.27) en présence d'une distribution d'orientation de l'angle azimutal de l'échantillon (I_{Gauss}^{AFSC}) (4.38).



$$I_{\sigma-Gauss}^{AFSC}(\varphi, \Psi) = \int_{-\infty}^{+\infty} (I_{\sigma}^{AFSC}(\tau, \Psi) \cdot G_{(\tau-\varphi)}) d\tau \quad (4.37)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\sigma-Gauss}^{AFSC} = A_{AFSC}^{\sigma-Gauss} \left(B_{AFSC}^{\sigma-Gauss} \cdot \text{Cos}^2\Psi + C_{AFSC}^{\sigma-Gauss} \cdot \text{Sin}^2\Psi + D_{AFSC}^{\sigma-Gauss} \cdot \text{Sin}(2\Psi) \right) \\ \text{où} \\ A_{AFSC}^{\sigma-Gauss} = \frac{1}{4} |A|^2 \\ B_{AFSC}^{\sigma-Gauss} = \left(1 - e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos}4\varphi \right) \cdot \text{Sin}^2\alpha \\ C_{AFSC}^{\sigma-Gauss} = \left(1 + e^{-2\rho^2} \cdot \text{Cos}2\varphi \right) \cdot \text{Cos}^2\alpha \cdot \text{Cos}^2\theta + \left(1 + e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos}4\varphi \right) \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^2\theta \\ \quad - \frac{1}{2} \left(e^{\frac{-9\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos}3\varphi + e^{\frac{-\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos}\varphi \right) \cdot \text{Sin}2\alpha \cdot \text{Sin}2\theta \\ D_{AFSC}^{\sigma-Gauss} = \frac{1}{2} \left(e^{\frac{-9\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin}3\varphi + e^{\frac{-\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin}\varphi \right) \cdot \text{Sin}2\alpha \cdot \text{Cos}\theta - e^{-8\rho^2} \cdot \text{Sin}4\varphi \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}\theta \end{array} \right. \quad (4.38)$$

Dans le cas où ρ est égal à zéro l'expression ci-dessus se réduit à l'expression (4.27). On observe (Figure 4.11) que la présence d'une distribution d'orientation de φ produit des profils d'intensité qui ressemblent aux profils d'une polarisation elliptique : l'intensité ne s'annule pas. Plus la distribution gaussienne considérée est large et plus on s'éloigne du cas de polarisation linéaire parfaite avec une extinction complète de l'intensité. Néanmoins il faut remarquer qu'on n'est pas dans le cas de polarisation elliptique mais en présence d'une distribution incohérente d'orientation de la polarisation linéaire du faisceau diffracté.

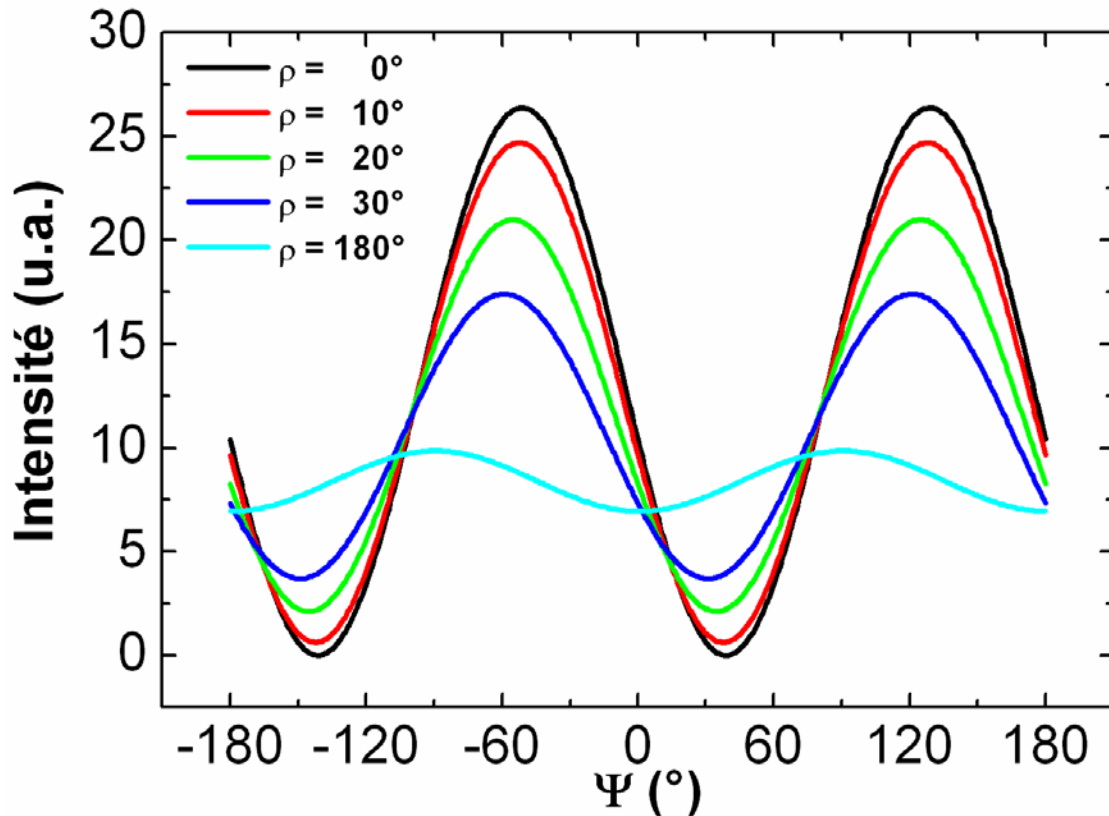


Figure 4.11 – Simulation de l'intensité en présence d'une distribution d'orientation azimutale (4.38) résultat du produit de convolution de l'intensité (4.27) par une gaussienne (4.36) de largeur à mi hauteur égale à $FWHM = 2\rho\sqrt{2 \cdot \ln(2)} \approx 2.35 \cdot \rho$ en fonction de l'angle de polarisation Ψ calculée pour différentes valeurs de ρ . Paramètres utilisés : $F_u = -3 - 0.01 \cdot i$, $F_v = -5 - 0.02 \cdot i$, $\beta = 20^\circ$, $d = 35 \text{ \AA}$, $a = 10 \text{ \AA}$, $\theta = 5.143^\circ$, $\alpha = -40^\circ$ et $\varphi = 30^\circ$;

Pour analyser l'effet de l'angle azimutal (φ) sur l'intensité on va calculer l'intensité totale diffractée (composantes $\sigma + \pi$) en intégrant l'expression (4.38) sur Ψ , on obtient (4.39).

$$I_{\text{Totale}_{\sigma\text{-Gauss}}(\varphi)}^{AFSC} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I_{\sigma\text{-Gauss}}^{AFSC}(\varphi, \Psi) d\Psi = \frac{A_{AFSC}^{\sigma\text{-Gauss}}}{2} \left(B_{AFSC}^{\sigma\text{-Gauss}} + C_{AFSC}^{\sigma\text{-Gauss}} \right) \quad (4.39)$$

Comme attendu, on remarque (Figure 4.12) un ramollissement des courbes au fur et à mesure qu'on augmente la largeur de la distribution gaussienne. Une largeur à mi-hauteur de 70.6° (Figure 4.12, ligne bleue, $\rho=30^\circ$) modifie considérablement le profil obtenu. Dans le cas d'un échantillon quasiment non orienté (Figure 4.12, ligne cyan, $\rho=180^\circ$) l'intensité totale tend, naturellement, vers une constante.

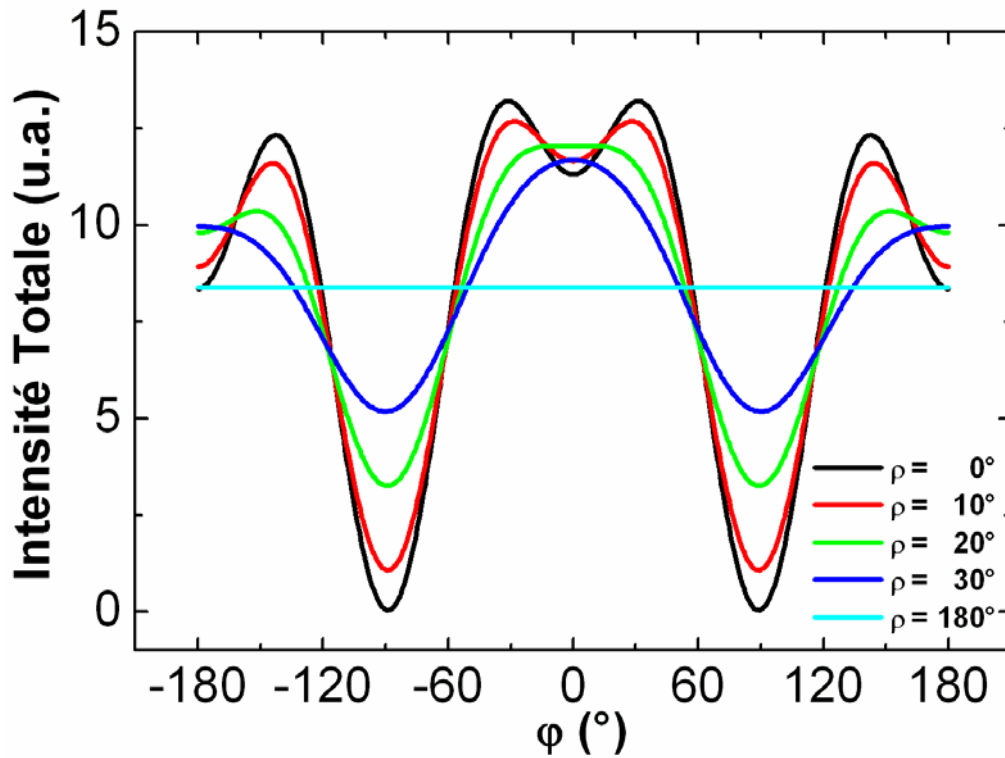


Figure 4.12 – Simulation de l'intensité totale (composantes $\sigma + \pi$) en fonction de l'angle azimutal φ donnée par (4.28) calculée pour différentes largeurs de la distribution gaussienne d'orientation azimutale ($FWHM = 2\rho\sqrt{2 \cdot \ln(2)} \approx 2.35 \cdot \rho$). Paramètres utilisés : $F_u = -3 - 0.01 \cdot i$, $F_v = -5 - 0.02 \cdot i$, $\beta = 20^\circ$, $d = 35 \text{ \AA}$, $a = 10 \text{ \AA}$, $\theta = 5.143^\circ$ et $\alpha = -40^\circ$;

L'observation d'une extinction incomplète de l'intensité en fonction de l'angle de polarisation (Figure 4.12), en tenant compte de la distribution d'orientation azimutale, nous indique qu'il pourrait être avantageux de connaître le profil du rapport d'intensités $\frac{IMin}{IMax}$

fonction de l'angle azimutal φ (4.40). C'est un rapport qui sort naturellement des données expérimentales et qu'il sera important de confronter à notre modèle.

$$\frac{IMin}{IMax_{\sigma-AFSC}} = \frac{Min(I_{\sigma-Gauss}^{AFSC})}{Max(I_{\sigma-Gauss}^{AFSC})} = \frac{I_{\sigma-Gauss}^{AFSC}(\Psi \rightarrow 90 - \Delta\Psi_{\sigma-Gauss}^{AFSC})}{I_{\sigma-Gauss}^{AFSC}(\Psi \rightarrow 180 - \Delta\Psi_{\sigma-Gauss}^{AFSC})} \quad (4.40)$$

Dans la Figure 4.13 on présente une simulation du rapport (4.40) pour différentes largeurs de la distribution gaussienne d'orientation. Pour $\rho = 0^\circ$ on obtient, comme attendu, un rapport égal à zéro puisque pour une polarisation linéaire bien définie, l'extinction de l'intensité est complète, donc $IMin = 0$. Pour des faibles désorientations azimutales le modèle prévoit des pics aux alentours de $\varphi = 90^\circ$ qui disparaissent au fur et à mesure que la désorientation azimutale augmente. En présence de plus fortes désorientations des rapports d'intensité assez élevés sont prévus jusqu'à la limite de désorientation totale où le rapport d'intensité tend vers une valeur qui dépend seulement de l'angle d'inclinaison (α) et de l'angle d'incidence (θ). Dans la Figure 4.14 est simulé le profil du rapport d'intensité (4.40) en fonction de l'angle azimutal en présence d'une distribution d'orientation ($FWHM = 47.1^\circ, \rho = 20^\circ$) pour différentes valeurs de l'angle d'inclinaison α (Figure 4.14 - gauche) et pour différentes valeurs de l'angle d'incidence θ (Figure 4.14 - droite).

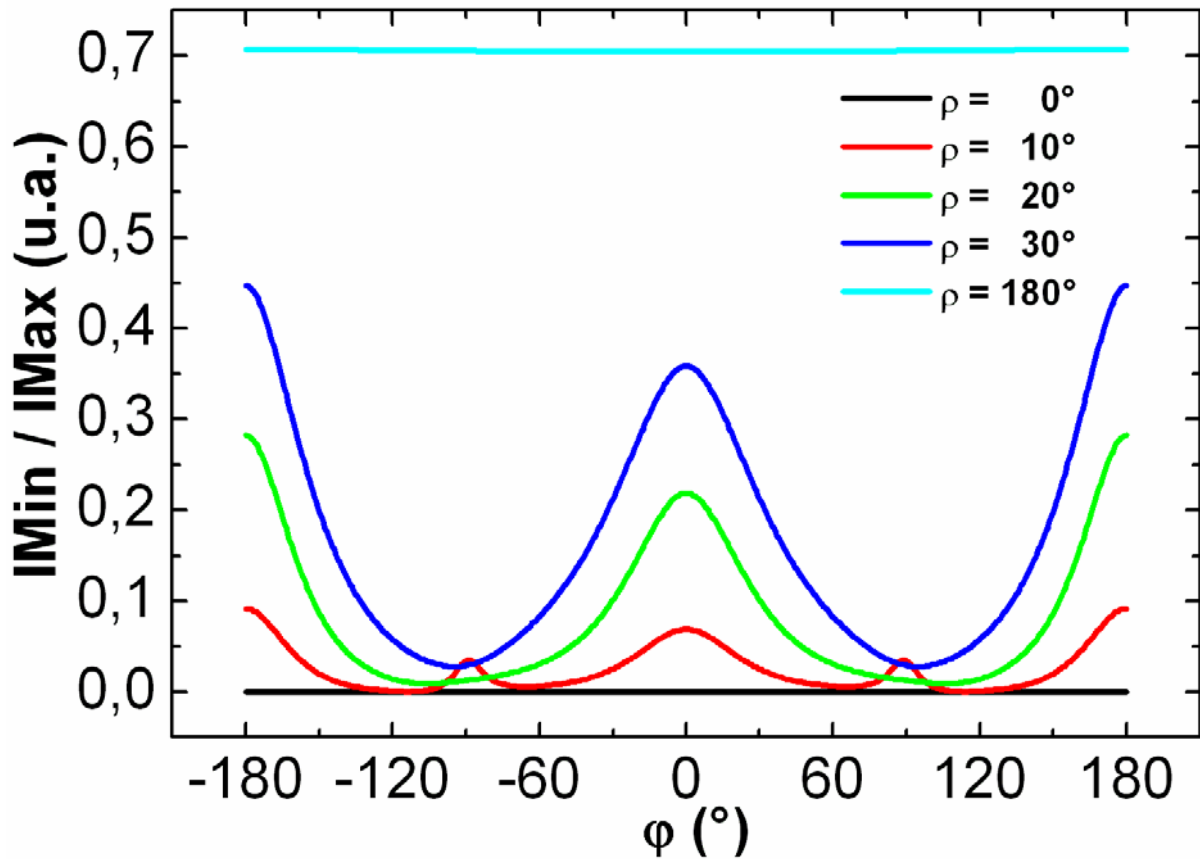


Figure 4.13 – Simulation du rapport d'intensités $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ en fonction de l'angle azimutal ϕ donné par (4.40) calculé pour différentes largeurs de la distribution gaussienne d'orientation azimutale ($FWHM = 2\rho\sqrt{2 \cdot \ln(2)} \approx 2.35 \cdot \rho$). Paramètres utilisés : $\theta = 5.143^\circ$ et $\alpha = -40^\circ$;

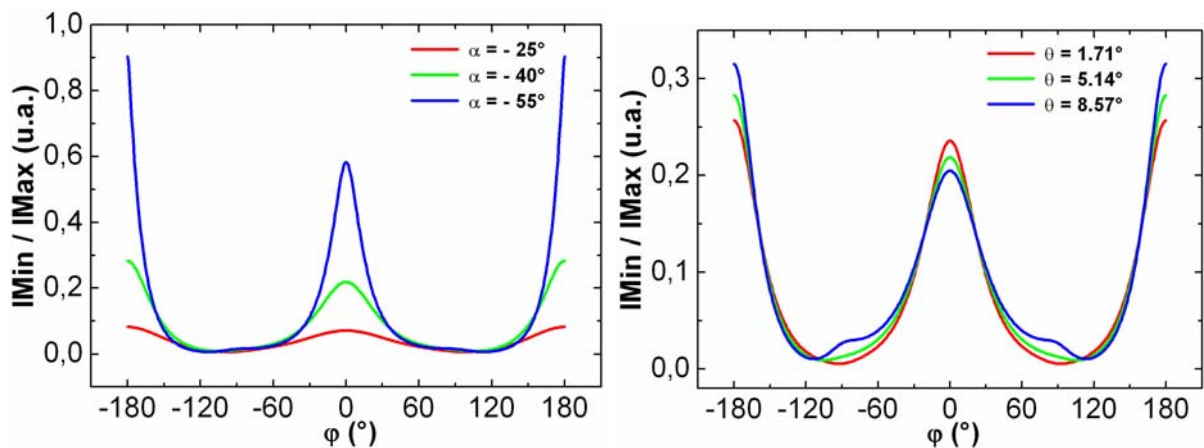


Figure 4.14 – Simulation du rapport d'intensités $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ en fonction de l'angle azimutal ϕ donné par (4.40). Paramètre utilisé : $\rho = 20^\circ$. A gauche : $\theta = 5.143^\circ$, pour différents angles d'inclinaison α . A droite : $\alpha = -40^\circ$, pour différents angles d'incidence θ (les valeurs choisies correspondent aux angles d'incidence des pics de Bragg d'ordre $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ du produit $(16OTBB)_2$ investigué dans ce travail);

D'une façon analogue à celle utilisée pour arriver à (4.19) on peut trouver l'angle de polarisation ($\Delta\Psi$) en présence d'une distribution d'orientation azimutale de l'échantillon (4.41) comme l'angle Ψ qui maximise l'expression de l'intensité (4.38).

$$\Delta\Psi_{\sigma-Gauss}^{AFSC} = \text{ArcCos} \left[- \frac{1}{2} + \frac{\frac{B_{AFSC}^{\sigma-Gauss}}{C_{AFSC}^{\sigma-Gauss}} - 1}{2 \sqrt{\left(\frac{B_{AFSC}^{\sigma-Gauss}}{C_{AFSC}^{\sigma-Gauss}} - 1\right)^2 + 4 \left(\frac{D_{AFSC}^{\sigma-Gauss}}{C_{AFSC}^{\sigma-Gauss}}\right)^2}} \cdot \text{Signe}(D_{AFSC}^{\sigma-Gauss}) \right] \quad (4.41)$$

On constate dans la *Figure 4.15* qu'une faible désorientation azimutale ($FWHM = 23.6^\circ, \rho = 10^\circ$) arrive à amollir drastiquement le profil très pointu prévu par le modèle dans le cas d'une orientation parfaite ($\rho = 0^\circ$). Quand l'échantillon est complètement non orienté l'angle de polarisation ($\Delta\Psi$) peut être, soit de 90° si $-45^\circ < \alpha < 45^\circ$ (*Figure 4.15*, ligne cyan) soit 0° le cas échéant.

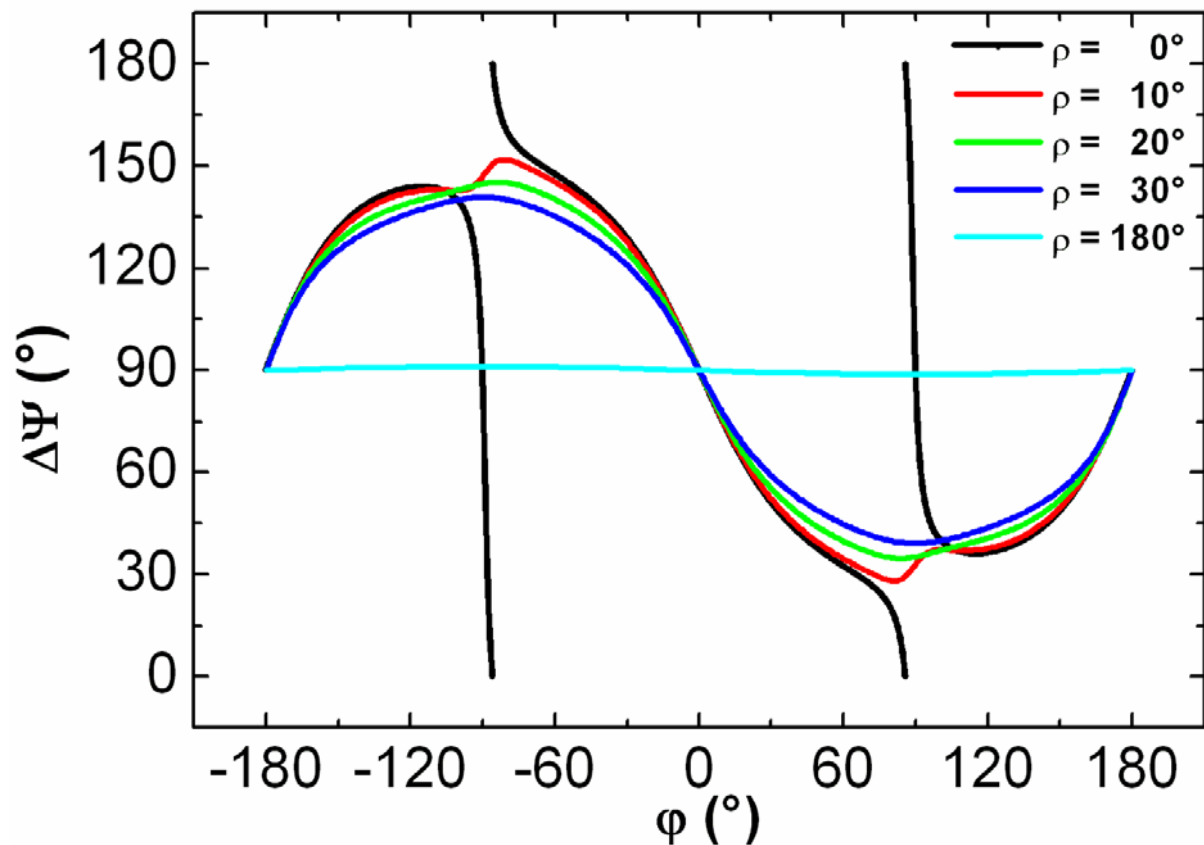
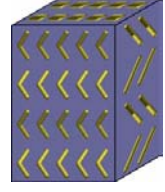


Figure 4.15 – Simulation de l'angle de polarisation ($\Delta\Psi$) de l'intensité expérimentale diffractée en fonction de l'angle azimutal ϕ donné par (4.41) calculé pour différentes largeurs de la distribution gaussienne d'orientation azimutale ($FWHM = 2\rho\sqrt{2 \cdot \ln(2)} \approx 2.35 \cdot \rho$). Paramètres utilisés : $\theta = 5.143^\circ$ et $\alpha = -40^\circ$;

b) SmC_AP_F – Distribution Azimutale

Pour la structure SmC_AP_F l'intensité en présence d'une distribution d'orientation azimutale, traduite par le produit de convolution (4.42), est donnée par (4.43). Dans le cas où ρ est égal à zéro l'expression ci-dessus se réduit à l'expression (4.34).



$$I_{\sigma-Gauss}^{FOAC} = \int_{-\infty}^{+\infty} (I_{\sigma}^{FOAC}(\tau, \Psi) \cdot G(\tau - \varphi)) d\tau \quad (4.42)$$

$$I_{\sigma-Gauss}^{FOAC} = B_{FOAC}^{\sigma-Gauss} \cdot \text{Cos}^2 \Psi + C_{FOAC}^{\sigma-Gauss} \cdot \text{Sin}^2 \Psi + D_{FOAC}^{\sigma-Gauss} \cdot \text{Sin}(2\Psi)$$

où

$$B_{FOAC}^{\sigma-Gauss} = \frac{1}{4} |A|^2 (1 - e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos} 4\varphi) \cdot \text{Sin}^2 \alpha$$

$$C_{FOAC}^{\sigma-Gauss} = \frac{1}{4} |B|^2 (1 - e^{-2\rho^2} \cdot \text{Cos} 2\varphi) \cdot \text{Sin}^2 2\alpha \cdot \text{Cos}^2 \theta$$

$$+ \frac{1}{4} |A|^2 (1 + e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos} 4\varphi) \cdot \text{Sin}^2 \alpha \cdot \text{Sin}^2 \theta$$

$$- \frac{i}{4} (A^* \cdot B - A \cdot B^*) \cdot (e^{-\frac{9\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin} 3\varphi - e^{-\frac{\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin} \varphi) \cdot \text{Sin}^2 \alpha \cdot \text{Cos} \alpha \cdot \text{Sin} 2\theta$$

$$D_{FOAC}^{\sigma-Gauss} = -\frac{i}{4} (A^* \cdot B - A \cdot B^*) \cdot (e^{-\frac{9\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos} 3\varphi - e^{-\frac{\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos} \varphi) \cdot \text{Sin}^2 \alpha \cdot \text{Cos} \alpha \cdot \text{Cos} \theta$$

$$- \frac{1}{4} |A|^2 e^{-8\rho^2} \cdot \text{Sin} 4\varphi \cdot \text{Sin}^2 \alpha \cdot \text{Sin} \theta$$

et

$$A = (F_u + 2F_v) \cdot \text{Sin}(2\beta) \cdot \text{Sin}(q_z \cdot a \cdot \text{Cos} \alpha) \quad (4.43)$$

$$B = -[F_u \cdot (1 + \text{Cos}^2 \beta) + F_v \cdot \text{Cos}(2\beta)] \cdot \text{Cos}(q_z \cdot a \cdot \text{Cos} \alpha)$$

L'angle de polarisation ($\Delta\Psi$) en présence d'une distribution d'orientation azimutale pour la structure SmC_AP_F est selon le modèle donné par (4.44).

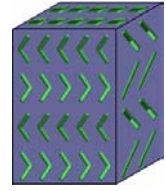
$$\Delta\Psi_{\sigma-Gauss}^{FOAC} = \text{ArcCos} \left[-\frac{1}{2} + \frac{\frac{B_{FOAC}^{\sigma-Gauss}}{C_{FOAC}^{\sigma-Gauss}} - 1}{2\sqrt{\left(\frac{B_{FOAC}^{\sigma-Gauss}}{C_{FOAC}^{\sigma-Gauss}} - 1\right)^2 + 4\left(\frac{D_{FOAC}^{\sigma-Gauss}}{C_{FOAC}^{\sigma-Gauss}}\right)^2}} \cdot \text{Signe}(D_{FOAC}^{\sigma-Gauss}) \right] \quad (4.44)$$

4.2.6 Polarisation incidente π

Jusqu'ici l'intensité des composantes de polarisation (σ et π) des pics d'ordre demi-entier a été modélisée pour une polarisation incidente σ (comme dans les expériences réalisées). De façon à analyser complètement les possibilités de distinguer entre les structures proposées, offertes par le modèle, dans cette partie on va déterminer l'intensité des composantes de polarisation du faisceau diffracté par l'échantillon dans le cas d'un faisceau incident de polarisation π . Le calcul va être fait pour chacune des structures proposées et représentées dans la *Figure 4.2*, sauf la structure Synclinique-Ferro (qui on le sait ne présente pas de pics résonants d'ordre demi-entier).

a) Antiferro-Anticlinique (SmC_AP_A) – Polarisation π

Pour cette structure, dans le cas d'un faisceau incident polarisé π les amplitudes des composantes de polarisation du faisceau diffracté sont données par (4.45), calculées de façon similaire à celle utilisée pour un faisceau incident polarisé σ .



$$\begin{cases} A_{\pi\sigma}^{AFAC} = \vec{\sigma} \cdot \overline{F}_1^{\text{AFAC}} \cdot \vec{\pi}_i = (-B \cdot \sin(2\alpha) \cdot \sin\varphi + i \cdot A \cdot \cos\alpha \cdot \cos\varphi) \cdot \cos\theta \\ A_{\pi\pi}^{AFAC} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{F}_1^{\text{AFAC}} \cdot \vec{\pi}_i = 0 \end{cases} \quad (4.45)$$

On constate que, aussi pour le cas d'un faisceau incident polarisé π , la structure SmC_AP_A produit des pics de Bragg d'ordre demi-entier. Mais, cette fois ci, la polarisation du faisceau diffracté prévue par le modèle est purement σ .

b) Antiferro-Synclinique (SmC_SP_A) – Polarisation π

Pour cette structure, dans le cas d'un faisceau incident polarisé π les amplitudes des composantes de polarisation du faisceau diffracté sont données par (4.46), calculées de façon similaire à celle utilisée pour un faisceau incident polarisé σ .



$$\begin{cases} A_{\pi\sigma}^{AFSC} = \vec{\sigma} \cdot \overline{F}_1^{\text{AFSC}} \cdot \vec{\pi}_i = i \cdot A \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\theta \cdot \cos\varphi + \sin\alpha \cdot \sin\theta \cdot \cos 2\varphi) \\ A_{\pi\pi}^{AFSC} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{F}_1^{\text{AFSC}} \cdot \vec{\pi}_i = -i \cdot A \cdot \sin^2\theta \cdot \sin\alpha \cdot \sin 2\varphi \end{cases} \quad (4.46)$$

La différence de phase entre les deux composantes $A_{\pi\sigma}$ et $A_{\pi\pi}$ est à nouveau nulle, dans le cas d'un faisceau incident polarisé π . Les pics de Bragg résonants d'ordre demi-entier de la structure SmC_SP_A présentent une polarisation linéaire. L'intensité des pics en fonction de

l'angle d'analyse de polarisation (Ψ) est donnée par (4.47), l'intensité totale ($\sigma + \pi$) diffractée est donnée par (4.48) et la rotation de polarisation est donnée par (4.49), calculées de façon analogue que pour un faisceau incident polarisé σ . On remarque que la présence de $\text{Sin}^2\theta$ dans le numérateur de (4.49) implique que l'effet de rotation de polarisation en fonction de φ dans le cas d'un faisceau incident polarisé π (Figure 4.16) va être beaucoup moins spectaculaire (θ , l'angle d'incidence est normalement petit, de quelques degrés) que celui prévu pour un faisceau incident polarisé σ (Figure 4.9).

$$I_{\pi}^{AFSC} = \frac{1}{2}|A|^2 \left[(\text{Cos}\alpha \cdot \text{Cos}\theta \cdot \text{Cos}\varphi + \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}2\varphi) \cdot \text{Cos}\Psi + \text{Sin}^2\theta \cdot \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}2\varphi \cdot \text{Sin}\Psi \right]^2 \quad (4.47)$$

$$I_{\text{Total}_\pi}^{AFSC} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I_{\pi}^{AFSC} d\Psi = \frac{1}{4}|A|^2 \left[(\text{Cos}\alpha \cdot \text{Cos}\theta \cdot \text{Cos}\varphi + \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}2\varphi)^2 + (\text{Sin}^2\theta \cdot \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}2\varphi)^2 \right] \quad (4.48)$$

$$\Delta\Psi_{\pi}^{AFSC} = \text{ArcTan} \left(\frac{-\text{Sin}^2\theta \cdot \text{Sin}(2\varphi)}{\text{Cos}\theta \cdot \text{Cos}\varphi \cdot \text{Cot}\alpha + \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}(2\varphi)} \right) \quad (4.49)$$

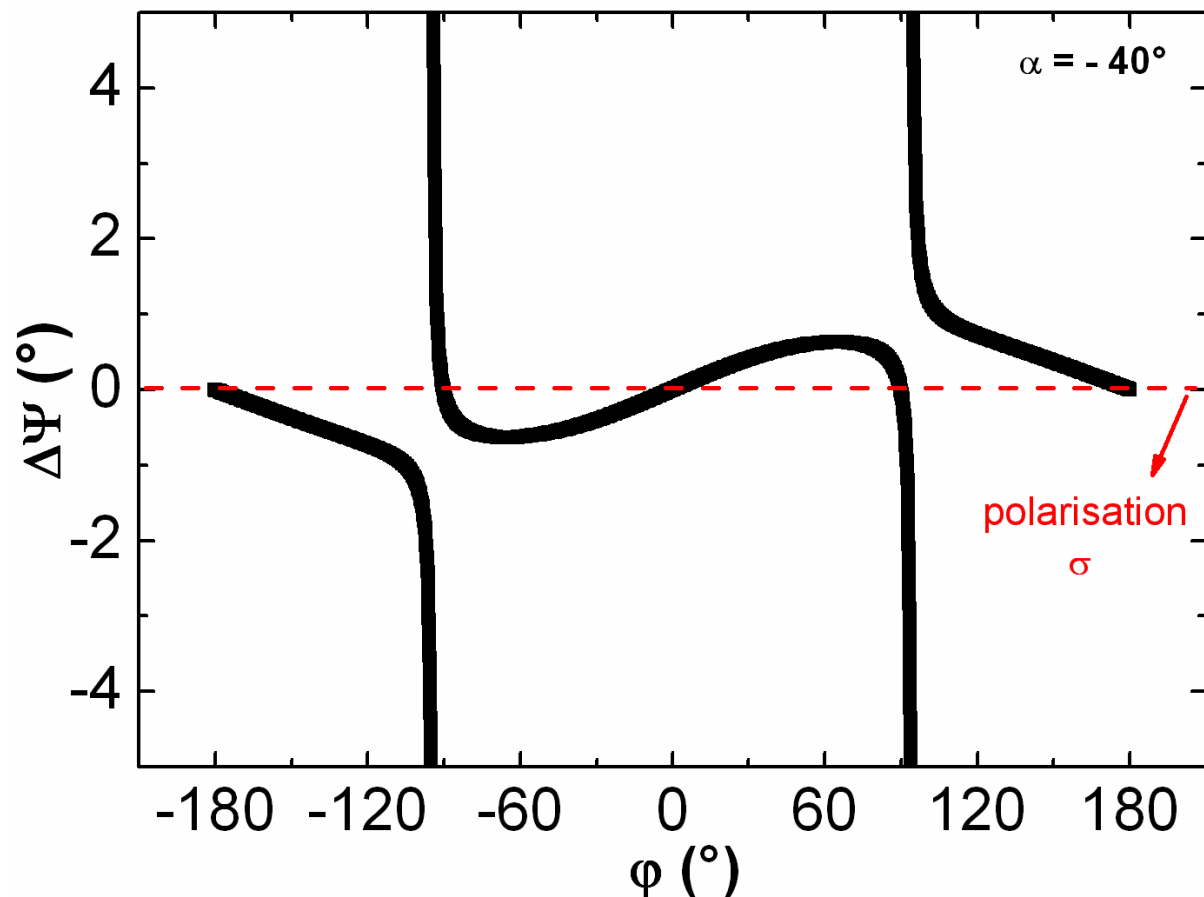


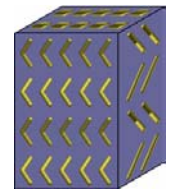
Figure 4.16 – Simulation de l'angle de polarisation ($\Delta\Psi$) de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal φ donnée par (4.49) (faisceau incident polarisé π). Paramètres utilisés : $\theta = 5.143^\circ$ et $\alpha = -40^\circ$;

En présence d'une distribution d'orientation gaussienne l'intensité des pics de Bragg d'ordre demi-entier prévue par le modèle dans le cas d'un faisceau incident polarisé π est donnée par (4.50). La rotation de polarisation, l'intensité totale ($\sigma + \pi$) diffractée et le rapport d'intensités sont calculés avec les mêmes expressions que pour un faisceau incident polarisé σ en utilisant les valeurs données en (4.50).

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\pi-Gauss}^{AFSC} = A_{AFSC}^{\pi-Gauss} \left(B_{AFSC}^{\pi-Gauss} \cdot \text{Cos}^2\Psi + C_{AFSC}^{\pi-Gauss} \cdot \text{Sin}^2\Psi + D_{AFSC}^{\pi-Gauss} \cdot \text{Sin}(2\Psi) \right) \\ \text{où} \\ A_{AFSC}^{\pi-Gauss} = \frac{1}{4} |A|^2 \\ B_{AFSC}^{\pi-Gauss} = \left(1 + e^{-2\rho^2} \cdot \text{Cos}2\varphi \right) \cdot \text{Cos}^2\alpha \cdot \text{Cos}^2\theta \\ \quad + \left(1 + e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos}4\varphi \right) \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^2\theta \\ \quad + \frac{1}{2} \left(e^{\frac{-9\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos}3\varphi + e^{\frac{-\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos}\varphi \right) \cdot \text{Sin}2\alpha \cdot \text{Sin}2\theta \\ C_{AFSC}^{\pi-Gauss} = \left(1 - e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos}4\varphi \right) \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^4\theta \\ D_{AFSC}^{\pi-Gauss} = e^{-8\rho^2} \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^3\theta \cdot \text{Sin}4\varphi \\ \quad + \frac{1}{2} \left(e^{\frac{-9\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin}3\varphi + e^{\frac{-\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin}\varphi \right) \cdot \text{Sin}2\alpha \cdot \text{Cos}\theta \cdot \text{Sin}^2\theta \end{array} \right. \quad (4.50)$$

c) Ferro-Anticlinique (SmC_AP_F) – Polarisation π

Pour cette structure, dans le cas d'un faisceau incident polarisé π les amplitudes des composantes de polarisation du faisceau diffracté sont données par (4.51), calculées de façon similaire à celle utilisée pour un faisceau incident polarisé σ .



$$\left\{ \begin{array}{l} A_{\pi\sigma}^{FOAC} = \vec{\sigma} \cdot \overline{\overline{F}}_{\frac{1}{2}(\alpha,\beta)}^{FOAC} \cdot \vec{\pi}_i = -B \cdot \text{Sin}2\alpha \cdot \text{Cos}\theta \cdot \text{Sin}\varphi + i \cdot A \cdot \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}\theta \cdot \text{Cos}2\varphi \\ A_{\pi\pi}^{FOAC} = \vec{\pi}_d \cdot \overline{\overline{F}}_{\frac{1}{2}(\alpha,\beta)}^{FOAC} \cdot \vec{\pi}_i = -i \cdot A \cdot \text{Sin}^2\theta \cdot \text{Sin}\alpha \cdot \text{Sin}2\varphi \end{array} \right. \quad (4.51)$$

Pour cette structure, similairement au cas d'un faisceau incident polarisé σ , il peut exister une différence de phase entre les deux composantes, donc, en général, la polarisation des pics de Bragg résonants d'ordre demi-entier pour la structure SmC_AP_F , en présence d'un faisceau incident polarisé π , va être elliptique.

En tournant l'échantillon de 90° , c'est à dire en rajoutant 90° à l'angle φ dans les expressions (4.51), on obtient (4.52) qui, similairement au cas d'un faisceau incident polarisé σ , est équivalent aux expressions (4.46) calculées pour la structure SmC_sP_A si $\frac{2B \cdot \text{Sin}|\alpha|}{i \cdot A} = 1$.

$$\begin{cases} A_{\pi\sigma}^{FOAC} (\varphi \rightarrow \varphi + 90^\circ) = -i \cdot A \left(\frac{2B \cdot \text{Sin} \alpha}{i \cdot A} \cdot \text{Cos} \alpha \cdot \text{Cos} \theta \cdot \text{Cos} \varphi + \text{Sin} \alpha \cdot \text{Sin} \theta \cdot \text{Cos} 2\varphi \right) \\ A_{\pi\pi}^{FOAC} (\varphi \rightarrow \varphi + 90^\circ) = i \cdot A \cdot \text{Sin}^2 \theta \cdot \text{Sin} \alpha \cdot \text{Sin} 2\varphi \end{cases} \quad (4.52)$$

L'intensité des pics en fonction de l'angle d'analyse de polarisation (Ψ) est donnée par (4.53).

$$\begin{cases} I_{\pi}^{FOAC} = \frac{1}{2} (B_{FOAC}^{\pi} \cdot \text{Cos}^2 \Psi + C_{FOAC}^{\pi} \cdot \text{Sin}^2 \Psi + D_{FOAC}^{\pi} \cdot \text{Sin}(2\Psi)) \\ \text{où} \\ B_{FOAC}^{\pi} = |A_{\pi\sigma}^{FOAC}|^2 = |B|^2 \cdot \text{Sin}^2 2\alpha \cdot \text{Cos}^2 \theta \cdot \text{Sin}^2 \varphi + |A|^2 \cdot \text{Sin}^2 \alpha \cdot \text{Sin}^2 \theta \cdot \text{Cos}^2 2\varphi \\ \quad + \frac{i}{2} (A^* \cdot B - A \cdot B^*) \cdot \text{Sin} \alpha \cdot \text{Sin} 2\alpha \cdot \text{Sin} 2\theta \cdot \text{Sin} \varphi \cdot \text{Cos} 2\varphi \\ C_{FOAC}^{\pi} = |A_{\pi\pi}^{FOAC}|^2 = |A|^2 \cdot \text{Sin}^4 \theta \cdot \text{Sin}^2 \alpha \cdot \text{Sin}^2 2\varphi \\ D_{FOAC}^{\pi} = -\frac{1}{2} (A_{\pi\sigma}^{FOAC} \cdot A_{\pi\pi}^{FOAC*} + A_{\pi\pi}^{FOAC*} \cdot A_{\pi\sigma}^{FOAC}) = \frac{|A|^2}{2} \cdot \text{Sin}^2 \alpha \cdot \text{Sin}^3 \theta \cdot \text{Sin} 4\varphi \\ \quad + \frac{i}{2} (A^* \cdot B - A \cdot B^*) \cdot \text{Sin} 2\alpha \cdot \text{Sin} \alpha \cdot \text{Sin}^2 \theta \cdot \text{Cos} \theta \cdot \text{Sin} 2\varphi \cdot \text{Sin} \varphi \\ \text{et} \\ A = (F_u + 2F_v) \cdot \text{Sin}(2\beta) \cdot \text{Sin}(q_z \cdot a \cdot \text{Cos} \alpha) \\ B = -[F_u \cdot (1 + \text{Cos}^2 \beta) + F_v \cdot \text{Cos}(2\beta)] \cdot \text{Cos}(q_z \cdot a \cdot \text{Cos} \alpha) \end{cases} \quad (4.53)$$

L'intensité totale ($\sigma + \pi$) diffractée est donnée par (4.54) et la rotation de polarisation est donnée par (4.55), calculées de façon analogue à la polarisation incidente σ .

$$I_{Total-\pi}^{FOAC} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I_{\pi}^{FOAC} d\Psi = \frac{1}{4} [B_{FOAC}^{\pi} + C_{FOAC}^{\pi}] \quad (4.54)$$

$$\Delta\Psi_{\pi}^{FOAC} = \text{ArcCos} \left[- \frac{1}{2} + \frac{\frac{B_{FOAC}^{\pi} - 1}{C_{FOAC}^{\pi}}}{2 \sqrt{\left(\frac{B_{FOAC}^{\pi} - 1}{C_{FOAC}^{\pi}}\right)^2 + 4 \left(\frac{D_{FOAC}^{\pi}}{C_{FOAC}^{\pi}}\right)^2}} \cdot \text{Signe}(D_{FOAC}^{\pi}) \right] \quad (4.55)$$

En présence d'une distribution d'orientation gaussienne l'intensité des pics de Bragg d'ordre demi-entier prévue par le modèle dans le cas d'un faisceau incident polarisé π est donnée par (4.56). La rotation de polarisation, l'intensité totale ($\sigma + \pi$) diffractée et le rapport d'intensités sont calculés de la même façon que pour un faisceau incident polarisé σ en utilisant les expressions définies en (4.56).

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\pi-Gauss}^{FOAC} = B_{FOAC}^{\pi-Gauss} \cdot \text{Cos}^2\Psi + C_{FOAC}^{\pi-Gauss} \cdot \text{Sin}^2\Psi + D_{FOAC}^{\pi-Gauss} \cdot \text{Sin}(2\Psi) \\ \text{où} \\ B_{FOAC}^{\pi-Gauss} = \frac{1}{4}|B|^2 \cdot (1 - e^{-2\rho^2} \cdot \text{Cos}2\varphi) \cdot \text{Sin}^2 2\alpha \cdot \text{Cos}^2\theta \\ \quad + \frac{1}{4}|A|^2 \cdot (1 + e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos}4\varphi) \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^2\theta \\ \quad + \frac{i}{4}(A^*B - AB^*) \cdot \left(e^{\frac{-9\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin}3\varphi - e^{\frac{-\rho^2}{2}} \cdot \text{Sin}\varphi \right) \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Cos}\alpha \cdot \text{Sin}2\theta \\ C_{FOAC}^{\pi-Gauss} = \frac{1}{4}|A|^2 (1 - e^{-8\rho^2} \cdot \text{Cos}4\varphi) \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^4\theta \\ D_{FOAC}^{\pi-Gauss} = \frac{-i}{4}(A^*B - AB^*) \cdot \left(e^{\frac{-9\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos}3\varphi - e^{\frac{-\rho^2}{2}} \cdot \text{Cos}\varphi \right) \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Cos}\alpha \cdot \text{Cos}\theta \cdot \text{Sin}^2\theta \\ \quad + \frac{1}{4}|A|^2 \cdot e^{-8\rho^2} \cdot \text{Sin}4\varphi \cdot \text{Sin}^2\alpha \cdot \text{Sin}^3\theta \end{array} \right. \quad (4.56)$$

4.3 Mesure de Polarisation de la Diffraction X

Trois des structures smectiques proposées pour la phase B_2 (Figure 4.2) possèdent une modulation du tenseur de polarisabilité avec une périodicité de deux couches qui est indétectable par la diffraction X conventionnelle. La technique de diffraction résonante des rayons X créée pour détecter ce genre de phénomène devient, donc, incontournable pour étudier le système. Mais si la technique est puissante elle est aussi techniquement exigeante puisque il faut régler l'énergie du faisceau x au seuil d'absorption K_α d'un atome résonant présent dans l'échantillon, il faut aussi un faisceau incident très intense particulièrement parce qu'on veut analyser la polarisation de pics qui sont faibles. L'absorption du faisceau par l'atmosphère devient un problème surtout quand on travaille à des faibles énergies. Toutes les conditions de travail sont réunies sur la ligne X19A du National Synchrotron Light Source (NSLS) à Brookhaven, New York. En collaboration avec S. T. Wang, Z. Q. Liu, B. McCoy, C. C. Huang, R. Pindak et W. Caliebe, en avril et octobre 2005 deux séries d'expériences de diffraction résonante de rayons X ont été réalisées avec mesure de polarisation du faisceau diffracté, pour deux matériaux bananes qui possèdent la phase B_2 .

4.3.1 Dispositif Expérimental

Le dispositif expérimental (Figure 4.17) consiste en un goniomètre 3 cercles en géométrie de diffusion verticale, dans lequel on a monté un four à deux étages qui permet de contrôler la température de l'échantillon avec 20 mK de résolution. Un faisceau de rayons X produit par un synchrotron a une polarisation parallèle au plan de l'anneau de stockage (horizontal) donc, dans la géométrie utilisée, la polarisation du faisceau incident est σ (perpendiculaire au plan d'incidence). Le chemin du faisceau, four avec échantillon inclus, a été soumis à une atmosphère d'hélium pour éviter l'absorption par l'air qui devient très importante quand on travaille à faibles énergies de faisceau comme c'est le cas pour le seuil d'absorption des atomes résonants ciblés.

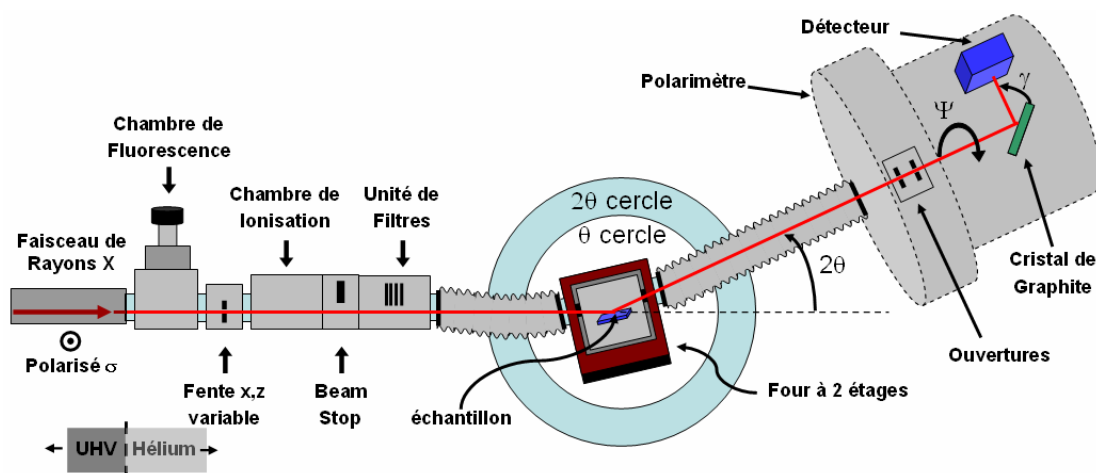


Figure 4.17 – Représentation schématique du dispositif expérimental. La géométrie de diffusion est verticale, le faisceau de rayons X du synchrotron est polarisé σ (perpendiculaire au plan d'incidence). Le chemin du faisceau de rayons X est sous atmosphère de Hélium pour éviter l'absorption par l'air. L'échantillon est placé dans un four à 2 étages qui permet de contrôler la température avec 20 mK de résolution. Le polarimètre est basé sur la réflexion de Bragg 002 (angle d'incidence γ) du faisceau diffracté par l'échantillon, par un cristal de graphite qui peut être tourné d'un angle Ψ autour du faisceau diffracté;

Le « front end » du dispositif contient une chambre de fluorescence pour régler l'énergie du faisceau au seuil d'absorption des atomes résonants ciblés, une fente x/y variable pour contrôler la taille du faisceau, une chambre d'ionisation pour vérifier la présence du faisceau avant l'échantillon, un « beam stop », une unité de 16 atténuateurs avant l'échantillon qui permet de, non seulement protéger le détecteur mais aussi protéger l'échantillon de possible dégâts dus à une surexposition au faisceau. Le polarimètre comprend une rotation principale d'analyse de polarisation ψ complétée par 2 plateformes de tilt (tilty et tiltz) et 1 plateforme de translation (tranx) permettant d'aligner l'axe de rotation ainsi que 2 plateformes de rotation ($\theta_{\text{analyseur}}$ – cristal de graphite, $2\theta_{\text{analyseur}}$ – détecteur) permettant d'aligner le crystal analyseur, *Figure 4.18*.

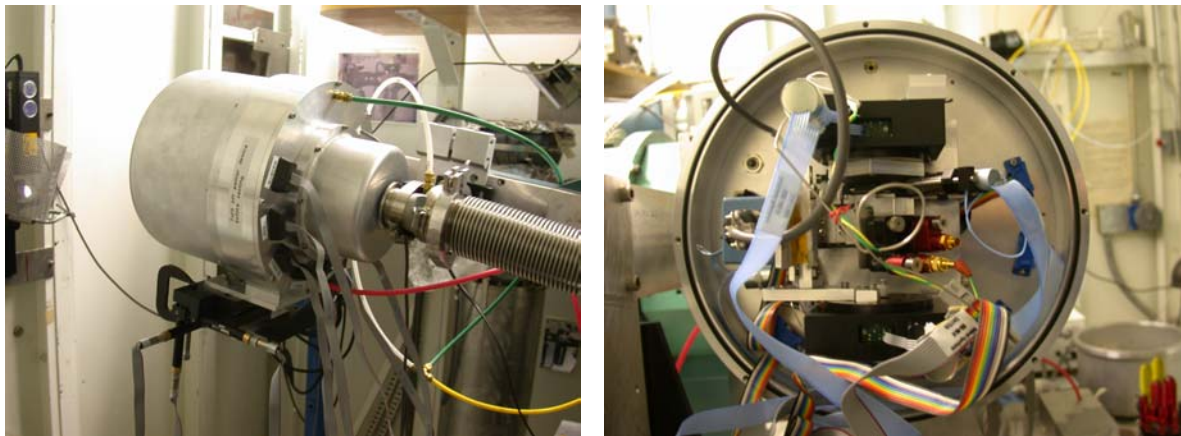


Figure 4.18 – Photos de l'analyseur de polarisation. A gauche on voit le polariseur avec les plateformes de tilt (y et z) et la plateforme de translation x. Le chemin du faisceau de rayons X est sous atmosphère de Hélium pour éviter l'absorption par l'air. A droite on voit l'intérieur du polariseur avec les plateformes de rotation du cristal analyseur ($\theta_{\text{analyseur}}$), du détecteur ($2\theta_{\text{analyseur}}$) et de l'analyseur de polarisation (Ψ);

L'analyse de polarisation (chapitre 2) consiste à détecter la réflexion de Bragg 002 du faisceau diffracté par un cristal de graphite qui, ensemble avec le détecteur, peut être tourné d'un angle Ψ autour de la direction du faisceau diffracté par l'échantillon (*Figure 4.19*). Aux énergies utilisées (énergies du seuil d'absorption K_{α} du soufre, $E_{K_{\alpha}\text{-Soufre}} \approx 2.47 \text{ keV}$ et du chlore $E_{K_{\alpha}\text{-Soufre}} \approx 2.82 \text{ keV}$) l'angle de réflexion (γ) du pic de Bragg d'ordre 002 du cristal de graphite est proche de 45° , ainsi, la réflexion sur le cristal va changer la direction de propagation du faisceau de presque 90° , effectivement réduisant la composante de polarisation parallèle à la nouvelle direction de propagation (dans le plan d'incidence du cristal de graphite). En tournant le détecteur et le cristal de graphite d'un angle Ψ autour de la direction de propagation du faisceau diffracté par l'échantillon on obtient le profil de polarisation du faisceau.

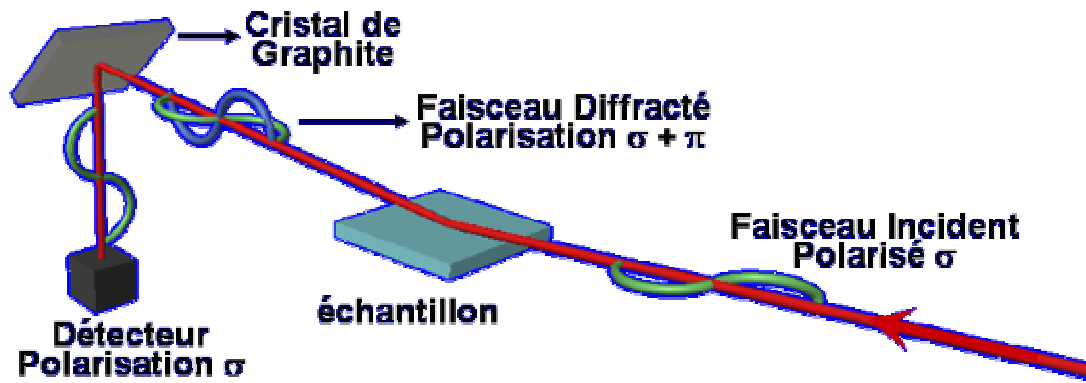


Figure 4.19 – Schéma du principe de fonctionnement du polarimètre. La diffraction du faisceau par l'échantillon va, en général, changer la polarisation du faisceau incident, polarisé σ . La réflexion du faisceau diffracté par le cristal de graphite aux énergies de travail va changer la direction de propagation du faisceau de presque 90° , réduisant drastiquement la composante de polarisation parallèle à la nouvelle direction de propagation;

On va présenter dans la suite les produits étudiés et la préparation des échantillons.

4.3.2 Les Matériaux

Deux cristaux liquides, présentant la phase B_2 ont été étudiés dans les expériences réalisées. Le premier $(16OTBB)_2$, avec la formule moléculaire représentée sur la *Figure 4.20* possède la séquence de phases : Isotrope – 119.0°C – B_2 – 108.0°C – Cristal [4.8]. Il a été synthétisé par Tinh H. Nguyen au CRPP. La présence des atomes de soufre dans deux endroits équivalents de la molécule (à une distance a du plan de symétrie) permet la diffraction résonante au seuil d'absorption K_α du soufre, $E_{K_\alpha\text{-Soufre}} \approx 2.47 \text{ keV}$.

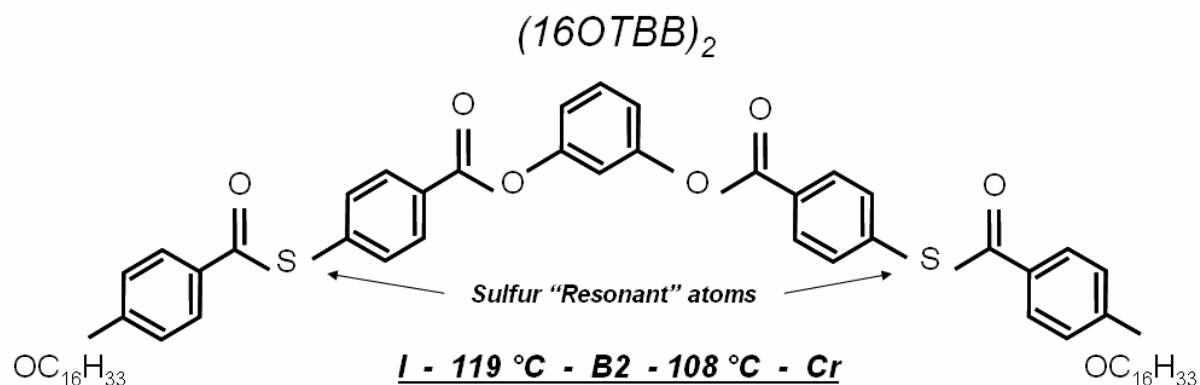


Figure 4.20 - Formule moléculaire et séquence de phases du $(16OTBB)_2$;

Le second cristal liquide banane $(14PMB)Cl$, avec la formule moléculaire reportée sur la *Figure 4.21* possède la séquence de phases : Isotrope – 127.0°C – B_2 – 68.0°C – Cristal [4.8]. Il nous a été aimablement fourni par Wolfgang Weissflog. Avec ce produit la diffraction résonante a lieu au seuil d'absorption K_α du chlore, $E_{K_\alpha\text{-Chlore}} \approx 2.82 \text{ keV}$.

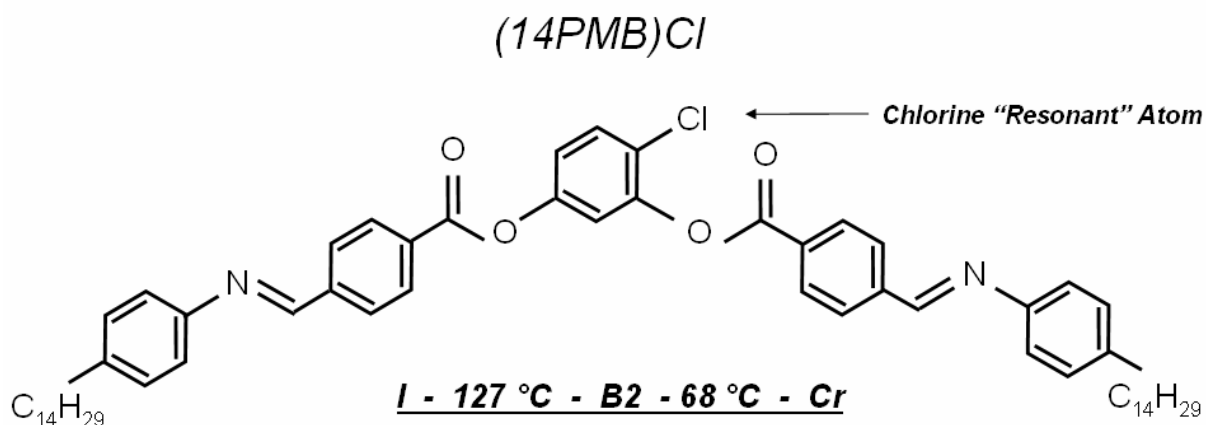


Figure 4.21 – Formule moléculaire et séquence de phases du $(14PMB)Cl$;

4.3.3 Préparation des échantillons

Un très bon alignement des échantillons a été obtenu en deux étapes. D'abord une couche mince de surfactant (hexadecyl trimethyl ammonium bromide ou HTAB) a été déposée sur une lame de verre de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ en plongeant la lame pendant 15 minutes dans une solution de HTAB dans du chloroforme. Dans une deuxième étape, après un rinçage rapide de la lame dans du chloroforme pur pour éliminer le surfactant non adsorbé, le cristal liquide a été déposé sur la lame traitée avec le surfactant et chauffé jusqu'à la phase B_2 . Ensuite, en utilisant une lamelle de verre, le cristal liquide a été étalé dans une direction jusqu'à obtenir un film mince d'apparence homogène.

Cette technique est connue pour aligner les couches parallèlement à la surface de la lame de verre [4.8]. Le bon alignement des couches a été confirmé par des profils de texture avec une largeur inférieure à 0.02° , *Figure 4.22-gauche*. Sur la *Figure 4.22-droite* on montre une photo de microscope de l'échantillon en cours de peignage : on remarque la présence de stries parallèles au mouvement de peignage qui sont plus ou moins parallèles entre elles. Les stries claires disparaissent après plusieurs passages. Toutefois, une variation de luminosité subsiste en tournant l'échantillon sous un microscope optique polarisé. Cela indique un alignement au moins partiel du deuxième axe optique. Il est remarquable qu'une technique de déposition aussi simple arrive à bien aligner, simultanément, les couches smectiques et les molécules bananes dans le plan des couches.

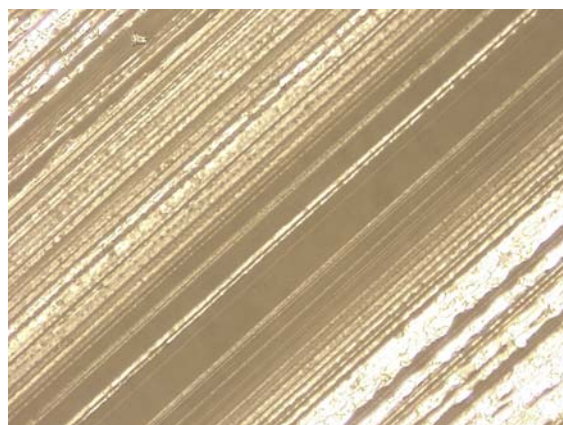
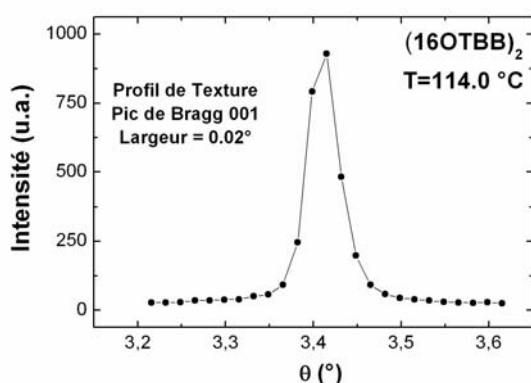


Figure 4.22 – Alignement des échantillons. Gauche : profil de texture (rocking curve) du pic de Bragg (001) qui montre le bon alignement des couches smectiques (les pics ont une largeur à mi-hauteur très faible, $<0.02^\circ$); Droite : Photo de microscopie optique de l'échantillon en cours de « peignage »;

Les échantillons ont été placés dans le four sur une plaque de rotation motorisée (*Figure 4.23*) permettant de faire tourner l'angle azimutal de l'échantillon (φ , *Figure 4.24*). φ est défini comme zéro quand la direction de peignage du produit sur le porte échantillon est parallèle à la projection du vecteur d'onde du faisceau diffracté \vec{k}_d sur le plan de l'échantillon. La précision expérimentale de φ est de l'ordre de quelques degrés, donc il sera important de conserver cette imprécision comme paramètre à ajuster aux données expérimentales.

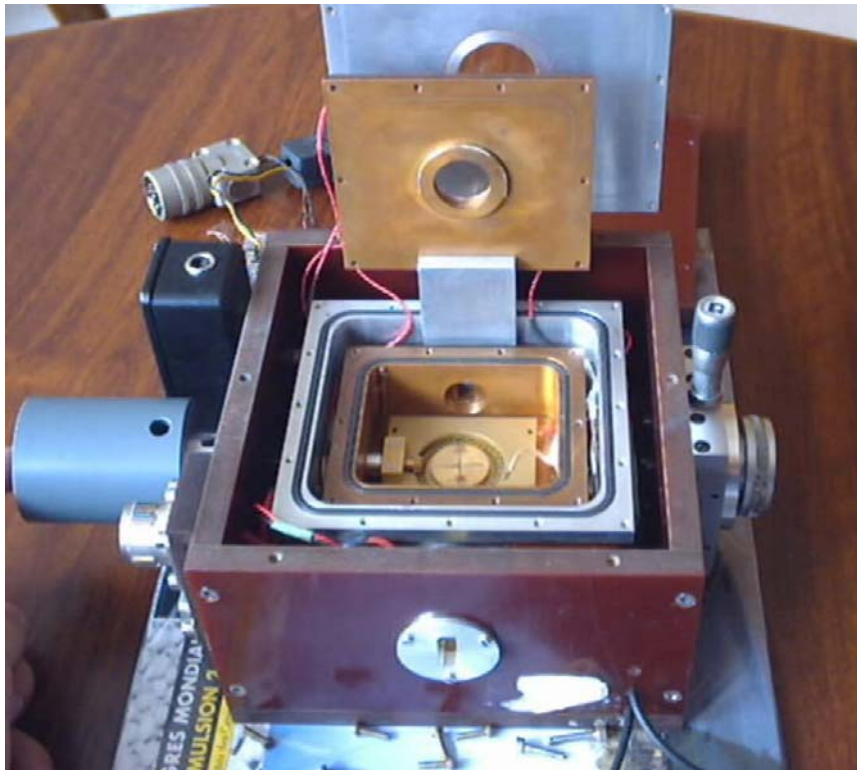


Figure 4.23 – Photo du four avec l'étage de rotation;

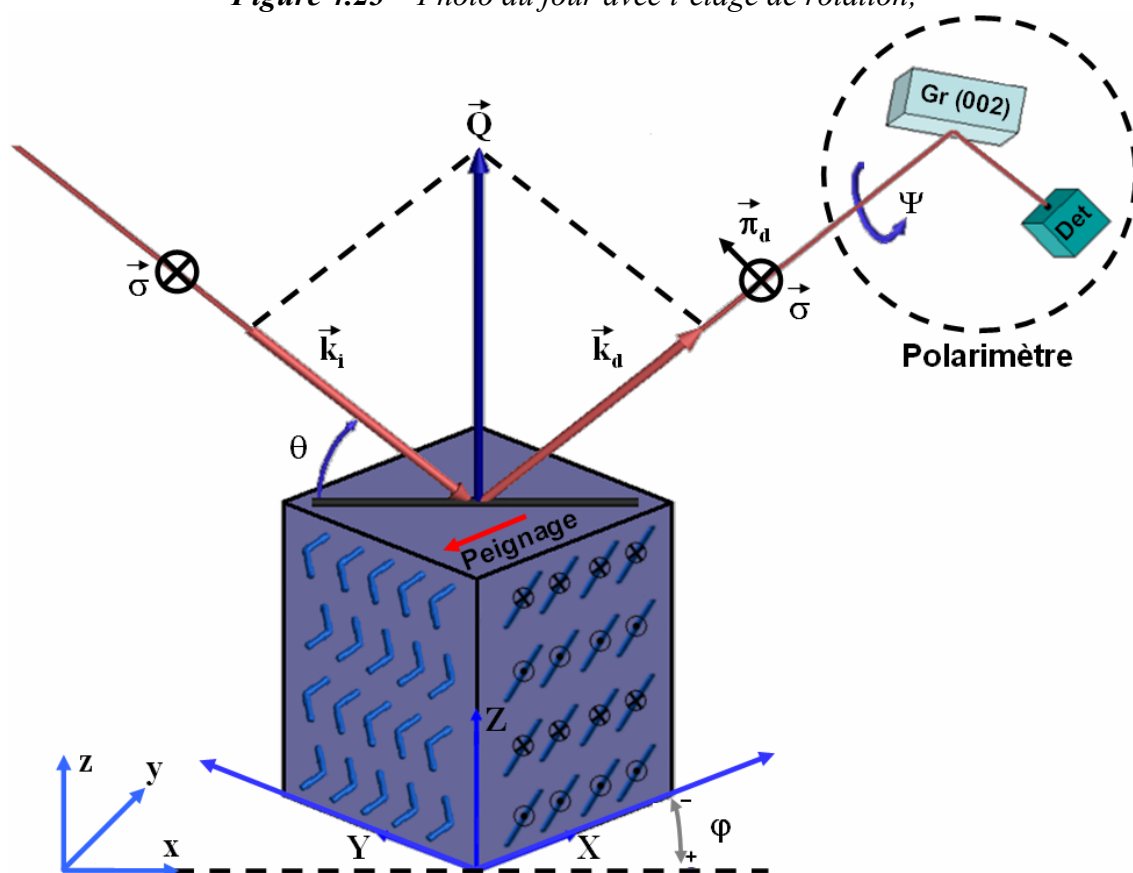


Figure 4.24 – L'angle azimutal de l'échantillon, φ . La référence (X, Y, Z) attachée à l'échantillon est liée à (x, y, z) par une rotation d'angle φ autour de z . φ est définie comme zéro quand la direction de peignage du produit sur le porte échantillon est parallèle à la projection du vecteur d'onde du faisceau diffracté \vec{k}_d sur le plan de diffusion;

4.3.4 Acquisition et traitement des données

Dans ce point on va présenter les traitements appliqués aux données de mesure de polarisation.

a) Profils de Texture du Cristal Analyseur

La polarisation du faisceau direct et des pics de Bragg a été vérifiée en tournant le polarimètre autour de la direction du faisceau diffracté. L'expérience montre que les courbes d'intensité de polarisation $I(\Psi)$ obtenues par rotation continue de l'angle d'analyse de polarisation Ψ ne sont pas de bonne qualité. La raison est due à l'extrême sensibilité du dispositif aux variations de l'angle d'incidence sur le cristal de graphite. L'axe de rotation du polarimètre a été soigneusement aligné en utilisant deux ouvertures de 0.2 mm de diamètre mais, cependant, la précision obtenue n'a pas été suffisante pour assurer un angle d'incidence constant entre la direction du faisceau diffracté et le cristal analyseur (cristal de graphite). Ainsi, pour éviter l'influence d'un mauvais alignement sur nos résultats un profil angulaire de réflexion sur le cristal (« rocking curve » ou profil d'intensité en fonction de $\theta_{\text{Analyseur}}$) a été fait pour chaque valeur de l'angle d'analyse de polarisation Ψ . La *Figure 4.25* présente, comme exemple, un profil de rotation du cristal analyseur sur un pic résonant d'ordre 3/2.

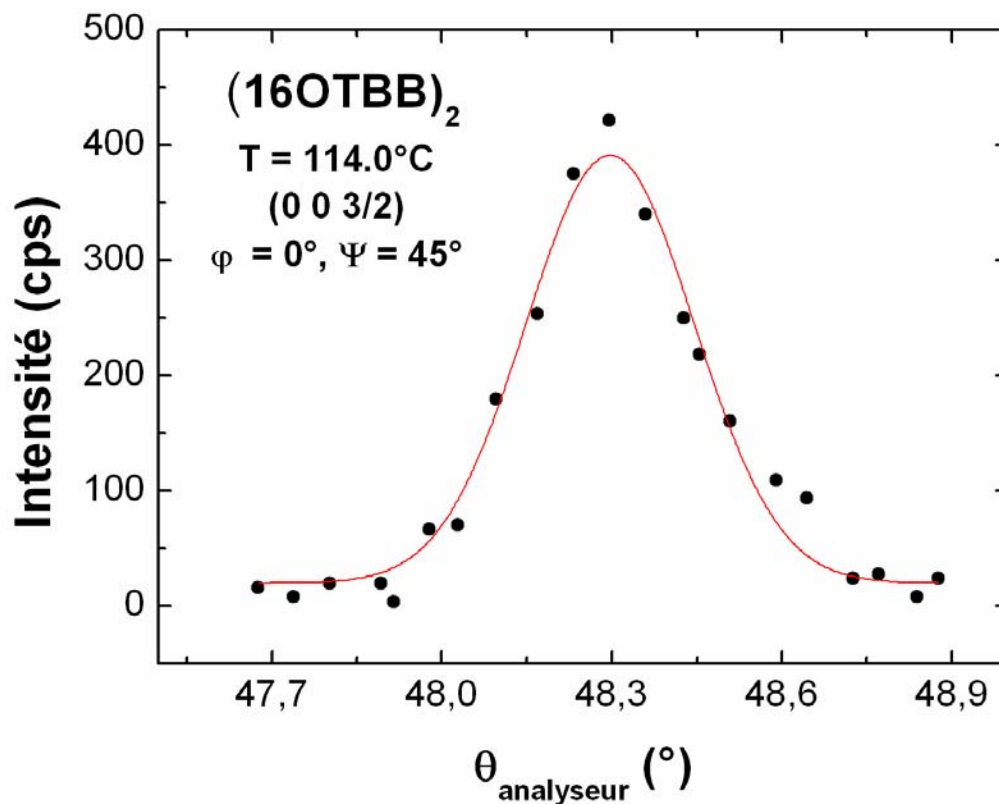


Figure 4.25 – Exemple d'un profil de rotation du cristal de graphite collecté afin d'éviter un possible biais du à un mauvais alignement de l'axe de rotation du polarimètre. La ligne représente l'ajustement à une gaussienne;

Dans les profils de mesure de polarisation des pics 001 et 3/2 présentés dans ce travail les valeurs d'intensité pour chaque angle de polarisation (Ψ) sont données par le maximum de la gaussienne qui s'ajuste le mieux au profil de rotation correspondant.

b) Choix de zéro de l'angle Ψ

La calibration du polarimètre justifie le deuxième traitement appliqué aux données de mesure de polarisation qui consiste à définir comme zéro l'angle de polarisation (Ψ) qui correspond à la polarisation σ . Pour cet effet on corrige l'angle de polarisation Ψ en utilisant l'expression (4.57) où $\Delta\Psi_{FI-\sigma}$ est l'angle de polarisation qui correspond au maximum d'intensité du profil de polarisation référence du faisceau incident qu'on sait être polarisé σ .

$$\Psi = \Psi_{Exp} - \Delta\Psi_{FI-\sigma} \quad (4.57)$$

c) Contributions parasites de polarisation σ

Le signal résonant en position 3/2 se superpose à un fond continu dû aux autres sources de diffusion (diffusions parasites, réflectivité de Fresnel, ...). Ces contributions habituelles (et peu intenses) sont polarisées σ . Afin d'éviter un possible biais la correction (4.58) a été appliquée à l'intensité détectée dans les mesures de polarisation. Leur amplitude se déduit de la ligne de base ($I_{LignedeBase}$) d'un profil de diffraction long (θ , 2θ) fait pour chaque pic étudié. Un exemple d'un tel profil est présenté dans la *Figure 4.26* à gauche pour un pic d'ordre 3/2. Dans la *Figure 4.26* à droite on présente le profil de polarisation de la ligne de base autour d'un pic 3/2 que démontre le caractère σ des contributions parasites.

$$I_{Pol}^{Corr}(\Psi) = I_{Pol}(\Psi) - I_{LignedeBase} \cdot \cos^2(\Psi) \quad (4.58)$$

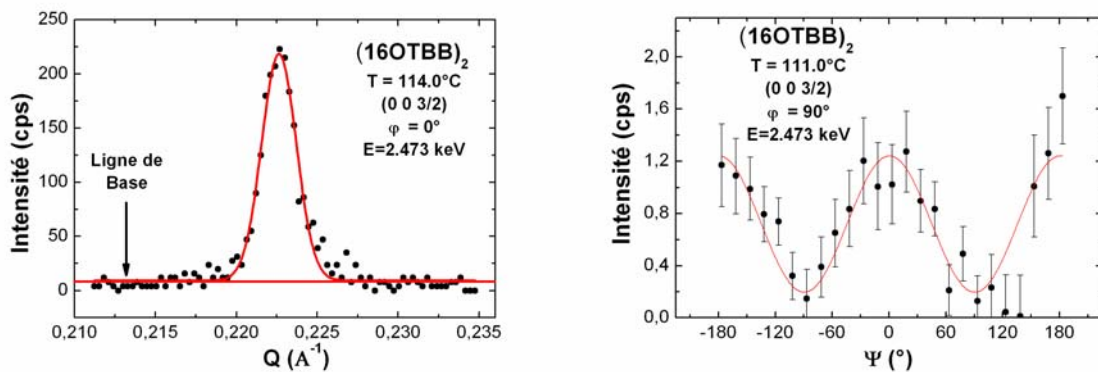


Figure 4.26 – Gauche : Exemple d'un profil de diffraction long collecté, sans polarimètre, pour quantifier la contribution des diffusions parasites de polarisation σ (ligne de base) dans les mesures de polarisation. Droite : Profil de polarisation que confirme le caractère σ des contributions parasites;

d) Atténuation des filtres

Le temps de détection par point et le nombre de filtres impliquent aussi des traitements de données, surtout quand on veut comparer les intensités de pics d'ordre différent. Les filtres absorbent de façon différente les faisceaux d'énergie différente, ainsi le facteur d'atténuation d'un filtre pour les deux énergies utilisées est de : $att_{E=2.473keV} \approx 1.9764$ et $att_{E=2.823keV} \approx 1.587$.

e) Non idéalité de l'angle de réflexion du cristal de Graphite

Après les traitements indiqués ci-dessus les profils de polarisation ont été ajustés à l'expression (4.59), qui tient en compte la non idéalité de l'angle de réflexion γ du pic de Bragg 002 du cristal de graphite aux énergies de travail : $\gamma_{E=2.473} \approx 48.3^\circ$ pour le (16OTBB)₂ et $\gamma_{E=2.823} \approx 40.8^\circ$ pour le (14PMB)Cl.

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{pol(\Psi)}^{Exp} = I_{pol(\Psi)}^{Idéal} + I_{pol(\Psi+90^\circ)}^{Idéal} \cdot \text{Sin}^2(2\gamma - 90^\circ) \\ \text{ou} \\ I_{pol(\Psi)}^{Idéal} = I_{Max} \cdot \text{Cos}^2(\Psi - \Delta\Psi) + I_{Min} \cdot \text{Sin}^2(\Psi - \Delta\Psi) \end{array} \right. \quad (4.59)$$

La contribution d'intensité résiduelle due à la non idéalité de l'angle de réflexion ($\gamma \neq 45^\circ$) aux énergies de travail est inférieure à 2.2%.

Les corrections discutées ci-dessus ont été appliquées à toutes les données expérimentales pour une question de rigueur même si leur application a peu modifié les données.

Dans ce qui suit, on va présenter les résultats des expériences de mesure de polarisation des pics de diffraction résonante réalisées sur les deux produits bananes étudiés, le (16OTBB)₂ et le (14PMB)Cl.

4.3.5 Expériences – (16OTBB)₂

a) Réglage du Faisceau

Comme dans toutes les expériences de diffraction résonante le point de départ consiste à régler l'énergie du faisceau incident. Pour cet effet un sachet du produit banane (16OTBB)₂ à température ambiante a été placé dans la chambre de fluorescence (*Figure 4.17*) sur le chemin du faisceau. Une sonde proche de la chambre détectait le signal diffusé à environ 90° en fonction de l'énergie du faisceau, *Figure 4.27*.

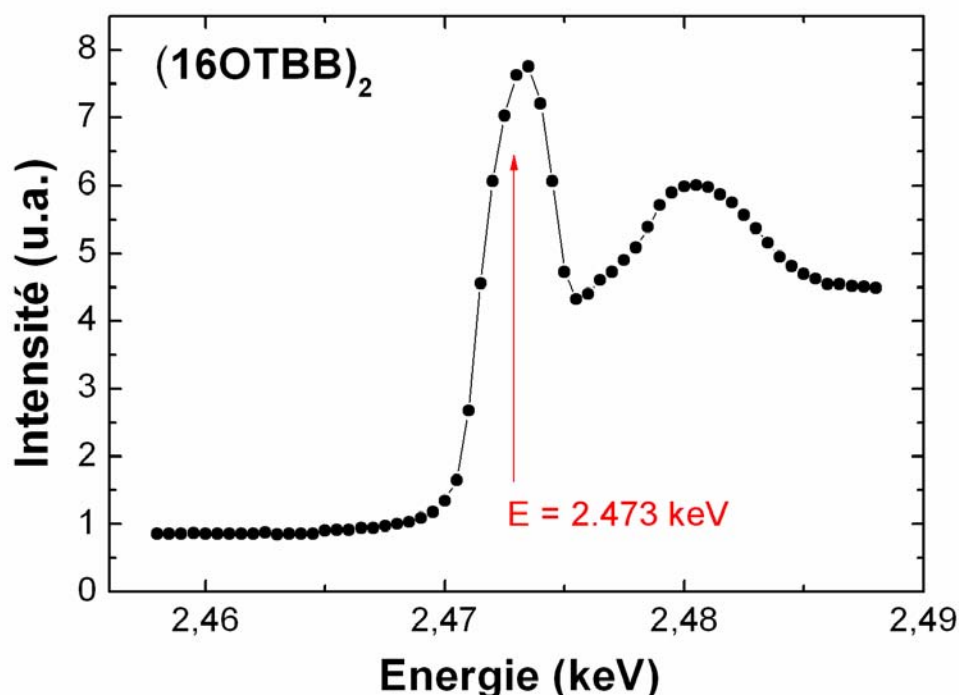


Figure 4.27 – Profil de Fluorescence au seuil d'absorption K_{α} du soufre pour le (16OTBB)₂. L'énergie du faisceau de rayons X a été réglée à 2.473 keV ($\lambda \approx 5.02 \text{ \AA}$);

Après avoir réglé l'énergie du faisceau de rayons X à $E=2.473 \text{ keV}$ ($\lambda \approx 5.02 \text{ \AA}$), proche du seuil d'absorption K_{α} du soufre, la taille du faisceau a été imposée en fermant la fente x,y (*Figure 4.17*) à $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. Le profil du faisceau direct obtenu est présenté dans la *Figure 4.28*, avec une résolution définie comme la largeur à mi hauteur égale à 0.087° ($1.9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$).

Afin d'éviter la détérioration du détecteur par exposition à tout le spectre énergétique du faisceau direct, trop intense, des filtres ont été insérés de façon à éliminer l'harmonique principale, d'énergie la plus basse. Le profil ainsi collecté est dû principalement à la contribution des harmoniques supérieurs, plus faiblement absorbés par les filtres.

Il faut toujours trouver un équilibre entre résolution et intensité du faisceau incident. Comme l'objectif des expériences était d'analyser la polarisation des pics d'ordre demi-entier et non d'analyser en détail leur profil, on a choisi une configuration de faisceau plus intense.

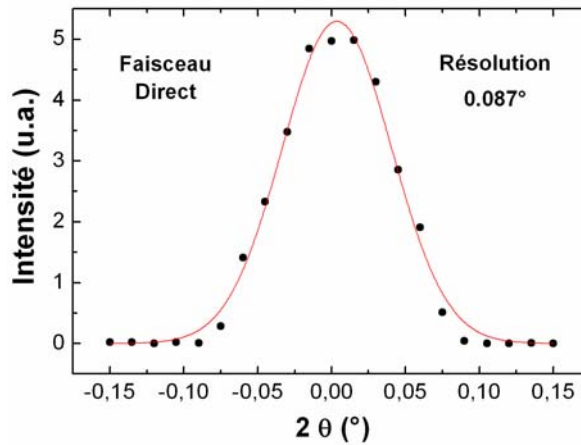


Figure 4.28 – Profil du faisceau direct, à l'énergie de 2.473 keV ($\lambda \approx 5.02 \text{ \AA}$). La résolution, définie comme la largeur à mi hauteur est de $0.087^\circ (1.9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1})$. Fente x,y fermée à $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. L'intensité contient principalement la contribution des hautes harmoniques;

b) Diffraction Résonante

Le profil de diffraction résonante obtenu pour un échantillon de $(16\text{OTBB})_2$ dans la phase B_2 , à $T=114.0^\circ\text{C}$ et $\varphi=0^\circ$, est présenté sur la *Figure 4.29*. Les pics non-résonants d'ordre 001 et 002 sont visibles ainsi qu'un pic résonant d'ordre 3/2, indicatif d'une périodicité à deux couches, limité par la résolution expérimentale. Un changement de 10 eV dans l'énergie du faisceau a été suffisant pour faire disparaître le pic d'ordre 3/2, démontrant son caractère résonant. On peut remarquer que le pic d'ordre $\frac{1}{2}$, dans la position $Q_z / Q_0 = 1/2$, est caché sous la courbe intense de réflectivité de Fresnel et ne peut pas être détecté. La longueur de l'empreinte du faisceau sur l'échantillon dans les conditions de réflexion du pic de Bragg 3/2

est de $\approx \frac{0.5 \text{ mm}}{\sin(\theta_{3/2}^{(16\text{OTBB})_2})} \approx 5.6 \text{ mm}$.

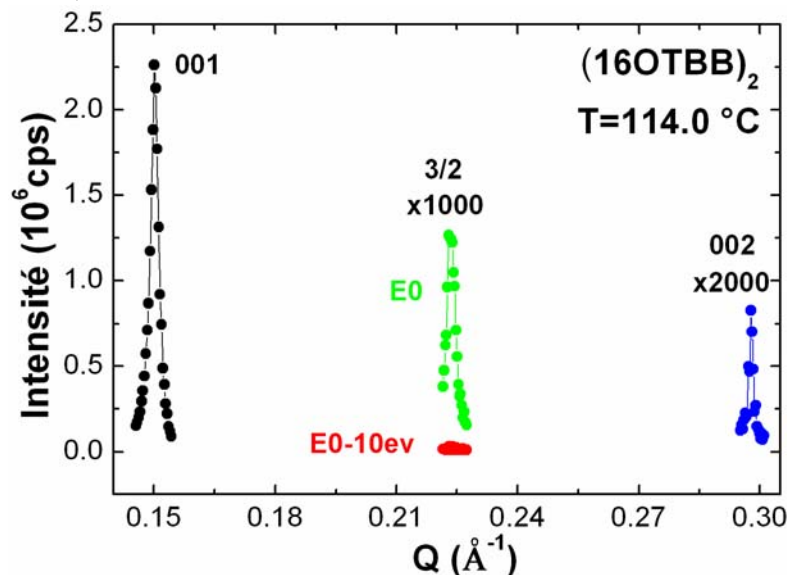


Figure 4.29 – Profil des pics de Bragg (0 0 1), (0 0 3/2) et (0 0 2) pour le $(16\text{OTBB})_2$ pour $T=114^\circ\text{C}$ et $\varphi=0^\circ$; La position du pic 001 ($\theta_{001}^{(16\text{OTBB})_2} \approx 3.429^\circ$) correspond à une épaisseur de couches de 41.85 \AA . Le pic d'ordre 3/2 est bien résonant, un changement de 10 eV dans l'énergie du faisceau suffit pour faire disparaître le pic;

c) Mesure de Polarisation

La polarisation σ du faisceau de synchrotron incident et la polarisation des pics de Bragg 001 et 002 ont été vérifiées, *Figure 4.30*. Elles confirment la qualité du polarimètre.

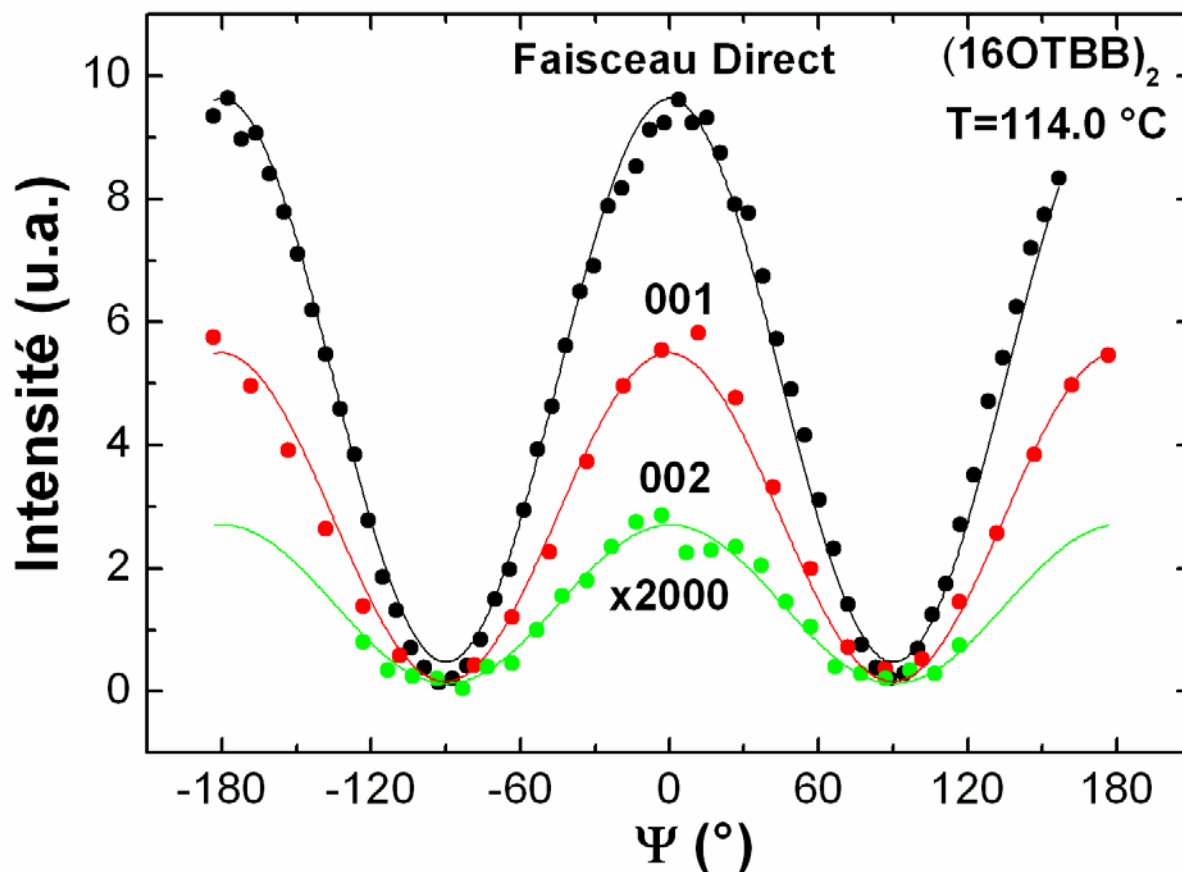


Figure 4.30 – Profil de polarisation du faisceau direct et des pics de Bragg 001 et 002 du $(16OTBB)_2$ pour $T=114.0^\circ\text{C}$ et $\varphi=0^\circ$. Les pics 001 et 002 ont une polarisation σ , comme le faisceau direct. Les lignes représentent l'ajustement des données expérimentales à l'expression (4.59). La qualité de l'extinction, $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$, est de 3.68% pour le faisceau direct, 1.65% pour le pic 001 et 3.61% pour le pic 002;

L'ajustement des données obtenues à l'expression (4.59) permet de déterminer la qualité de l'extinction $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ en tenant compte de la non idéalité de γ , ainsi, l'extinction est de 3.68% pour le faisceau direct, 1.65% pour le pic 001 et 3.61% pour le pic 002. En particulier l'ajustement au profil de polarisation du faisceau direct a donné la valeur de l'angle Ψ qui correspond à une polarisation σ ($\Delta\Psi_{FI-\sigma} = -3.29^\circ$), essentiel pour faire le choix de zéro déjà discuté (4.57).

Dans la *Figure 4.31* l'analyse de polarisation du pic d'ordre 3/2 est présentée pour deux valeurs différentes de l'angle azimutal φ . Pour $\varphi=0^\circ$ (direction de peignage parallèle au plan d'incidence) la polarisation du pic de Bragg résonant est tournée de presque 90° ($\Delta\Psi=97.94^\circ$),

ce qui correspond à une polarisation π et le rapport $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ atteint 44%. Pour $\varphi=45^\circ$ la polarisation subit une rotation de plus de 50° ($\Delta\Psi=45.8^\circ$) pendant que le rapport d'intensités descend jusqu'à 23%.

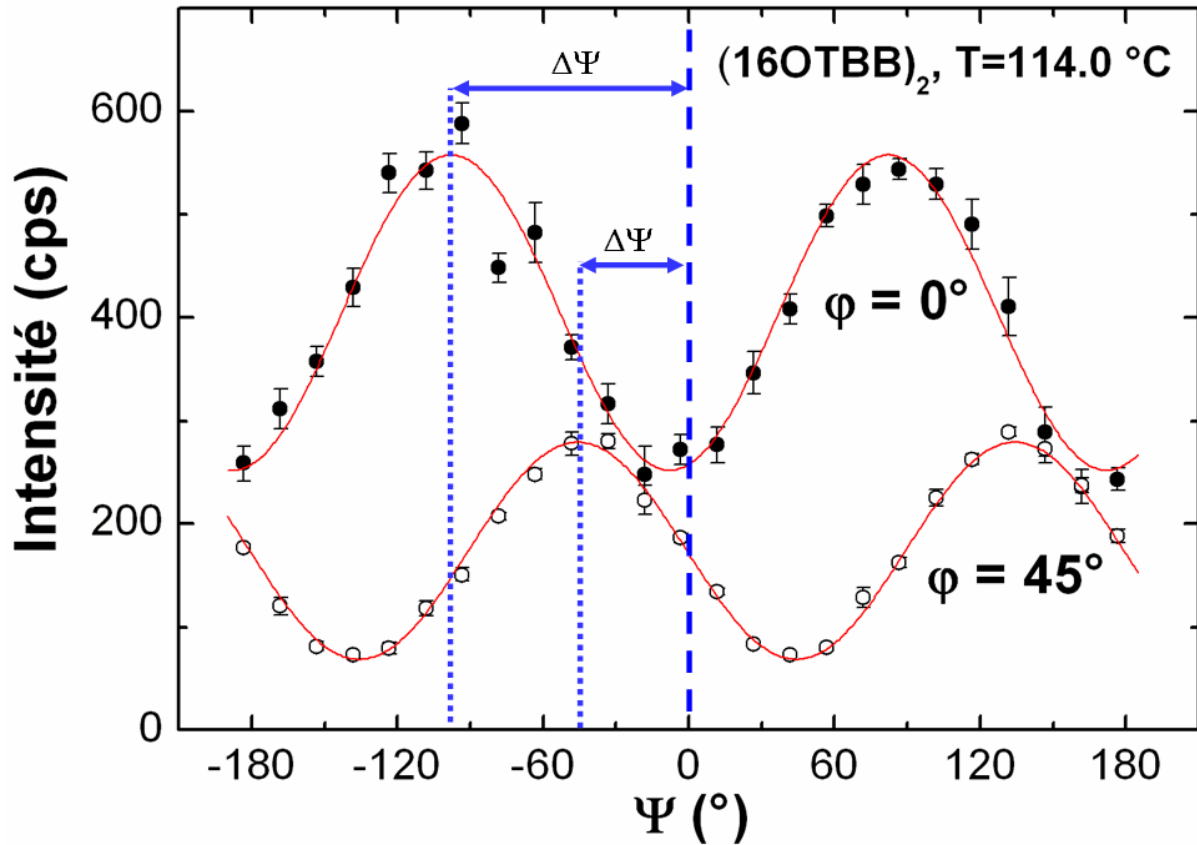


Figure 4.31 – Profils de polarisation du pic de Bragg résonant d'ordre $(0\ 0\ 3/2)$ pour l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$ à $T=114^\circ\text{C}$. Chaque point représenté est déterminé par le maximum de la gaussienne qui s'ajuste le mieux au profil de texture pour l'angle Ψ correspondant. Le faisceau diffracté est polarisé π ($\Delta\Psi=90^\circ$) à $\varphi=0^\circ$ (cercles noirs). Une rotation de 45° de l'angle azimutal de l'échantillon ($\varphi=45^\circ$) produit une rotation de polarisation de plus de 45° (cercles blancs);

Ces résultats montrent que la polarisation des pics résonants d'ordre demi entier dépend fortement de l'orientation azimutale de l'échantillon. Ceci confirme l'existence d'une orientation privilégiée des molécules dans le plan des couches, compatible avec les observations sous microscope optique polarisé.

Le modèle développé dans le paragraphe précédent va s'appliquer. Pour comparer les résultats expérimentaux au modèle trois différents profils ont été considérés :

- La rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) en fonction de l'angle azimutal (φ);
- L'intensité totale diffractée (I_{Totale}) en fonction de φ ;
- Le rapport d'intensités $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ en fonction de φ ;

Dans le *Tableau 4.1* et *Tableau 4.2* sont présentés l'intensité minimale et maximale ainsi que le shift de polarisation ($\Delta\Psi$) obtenus dans l'ajustement des profils de polarisation expérimentaux à l'expression (4.59) pour les cinq différents échantillons (A, B, C, D et E) de (16OTBB)₂ :

(16OTBB)₂ - Echantillon A - T=114.0 °C						
φ (°)	Minimum d'intensité (cps)		Maximum d'intensité (cps)		$\Delta\Psi$ (°)	Pic
0	1,29E+04	± 4,06E+03	2,70E+05	± 1,05E+04	1,54 ± 1,16	001
0	101,42	± 4,25	243,30	± 11,38	98,12 ± 1,85	3/2
0	11,21	± 0,92	29,13	± 2,40	95,57 ± 2,98	5/2
(16OTBB)₂ - Echantillon A - T=111.0 °C						
φ (°)	Minimum d'intensité (cps)		Maximum d'intensité (cps)		$\Delta\Psi$ (°)	Pic
0	1,67E+04	± 3,44E+03	3,10E+05	± 8,92E+03	0,35 ± 0,92	001
0	134,39	± 6,19	331,14	± 16,59	94,31 ± 1,93	3/2
0	12,29	± 0,48	25,59	± 1,25	94,87 ± 2,20	5/2
(16OTBB)₂ - Echantillon B - T=111.0 °C						
φ (°)	Minimum d'intensité (cps)		Maximum d'intensité (cps)		$\Delta\Psi$ (°)	Pic
98	46,73	± 2,89	185,00	± 7,64	40,39 ± 1,31	3/2
90	33,47	± 1,71	124,66	± 4,51	36,96 ± 1,22	3/2
45	186,13	± 6,55	566,12	± 17,41	50,05 ± 1,15	3/2
0	237,38	± 7,50	589,05	± 20,11	101,58 ± 1,42	3/2
90	10,68	± 0,96	31,80	± 2,52	34,16 ± 2,43	5/2
(16OTBB)₂ - Echantillon C - T=114.0 °C						
φ (°)	Minimum d'intensité (cps)		Maximum d'intensité (cps)		$\Delta\Psi$ (°)	Pic
0	9,07E+03	± 9,31E+03	5,50E+05	± 2,42E+04	0,34 ± 1,18	001
90	106,36	± 5,29	193,70	± 14,00	40,62 ± 3,12	3/2
45	69,94	± 3,33	161,65	± 8,87	51,95 ± 2,03	3/2
0	162,81	± 4,71	306,97	± 12,63	89,97 ± 1,99	3/2
0	10,85	± 0,81	25,93	± 2,12	93,75 ± 3,11	5/2
(16OTBB)₂ - Echantillon D - T=111.0 °C						
φ (°)	Minimum d'intensité (cps)		Maximum d'intensité (cps)		$\Delta\Psi$ (°)	Pic
180	4,67E+04	± 1,03E+04	7,44E+05	± 2,67E+04	1,46 ± 1,06	001
270	8,99	± 2,14	51,32	± 5,64	148,47 ± 2,66	3/2
225	17,07	± 1,84	103,17	± 4,87	145,23 ± 1,34	3/2
180	137,16	± 7,45	393,48	± 19,97	98,84 ± 1,81	3/2

Tableau 4.1 – Paramètres obtenus dans l'ajustement à l'expression (4.59) des profils de polarisation des pics de Bragg à différentes valeurs de l'angle azimutal pour les échantillons A,B,C et D de (16OTBB)₂;

(16OTBB)₂ - Echantillon E - T=114.0 °C

φ (°)	Minimum d'intensité (cps)		Maximum d'intensité (cps)		$\Delta\Psi$ (°)		Pic
210	95,82	± 3,21	258,99	± 8,55	129,34	± 1,27	3/2
195	80,75	± 4,09	216,79	± 10,95	115,14	± 1,81	3/2
180	122,69	± 5,03	300,15	± 13,50	83,53	± 1,77	3/2
165	116,74	± 6,10	360,75	± 16,31	61,66	± 1,53	3/2
150	82,23	± 5,17	360,61	± 13,74	47,06	± 1,21	3/2
135	80,39	± 5,26	421,85	± 13,90	38,85	± 1,06	3/2
120	36,77	± 2,48	209,30	± 6,54	36,10	± 1,02	3/2
105	26,07	± 2,08	118,55	± 5,48	38,67	± 1,38	3/2
102	7,94	± 0,83	22,14	± 2,19	38,62	± 3,02	3/2
98	5,48	± 0,90	19,60	± 2,38	35,44	± 3,29	3/2
95	25,00	± 1,73	96,49	± 5,01	34,44	± 1,54	3/2
95	14,47	± 1,09	46,39	± 2,87	31,89	± 1,93	3/2
93	6,78	± 1,14	29,75	± 3,02	40,27	± 2,63	3/2
90	10,68	± 0,65	37,86	± 1,73	38,54	± 1,46	3/2
85	15,15	± 1,37	82,50	± 3,62	33,56	± 1,30	3/2
80	18,67	± 2,57	105,52	± 6,76	35,59	± 1,71	3/2
75	29,00	± 2,33	126,28	± 6,14	36,27	± 1,45	3/2
60	40,55	± 4,51	215,48	± 11,93	40,63	± 1,54	3/2
45	64,92	± 2,82	278,37	± 7,49	45,82	± 0,96	3/2
30	108,17	± 3,97	394,55	± 10,58	56,20	± 1,00	3/2
15	202,93	± 5,00	536,12	± 13,39	73,36	± 1,09	3/2
0	244,55	± 8,53	554,53	± 22,88	97,94	± 1,73	3/2
-15	127,48	± 8,37	419,83	± 22,41	118,53	± 1,72	3/2
45	6,76	± 1,19	29,69	± 3,16	45,34	± 2,73	5/2
0	29,97	± 1,37	85,69	± 3,68	95,80	± 1,59	5/2

Tableau 4.2 – Paramètres obtenus dans l'ajustement à l'expression (4.59) des profils de polarisation des pics de Bragg à différentes valeurs de l'angle azimutal pour l'échantillon E de (16OTBB)₂;

- $\Delta\Psi$ vs φ

Le profil de rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) en fonction de l'angle azimutal (φ), pour l'échantillon E de (16OTBB)₂, est présenté dans la *Figure 4.32*. On constate l'existence d'un effet spectaculaire de rotation de la polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon. Les profils de rotation de polarisation pour les cinq échantillons de (16OTBB)₂, sont présentés dans la *Figure 4.33*. Le pic 001 ne subit aucune rotation de polarisation, comme attendu. On observe aussi que les résultats obtenus pour la rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) sont assez cohérents et reproductibles d'un échantillon à l'autre.

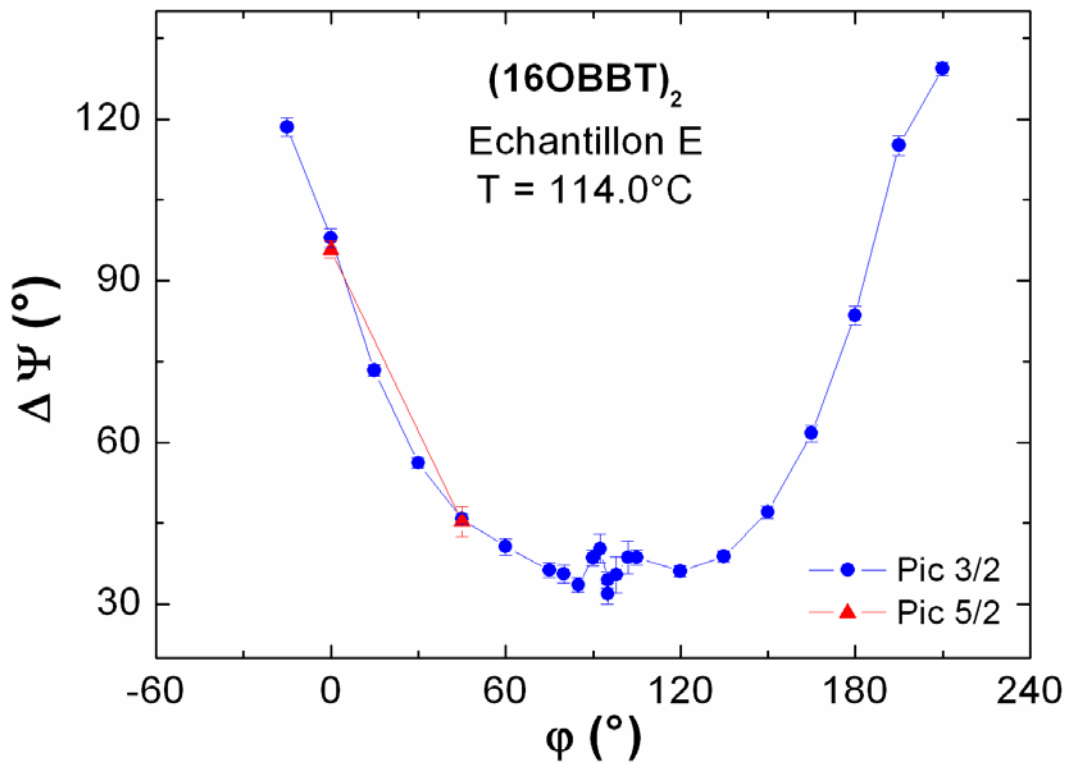


Figure 4.32 – Rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) des pics de Bragg 3/2(●) et 5/2(▲) en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (ϕ) pour l'échantillon E de (16OTBB)₂, T=114°C. $\Delta\Psi=0^\circ$ correspond à la polarisation σ et $\Delta\Psi=90^\circ$ correspond à la polarisation π ;

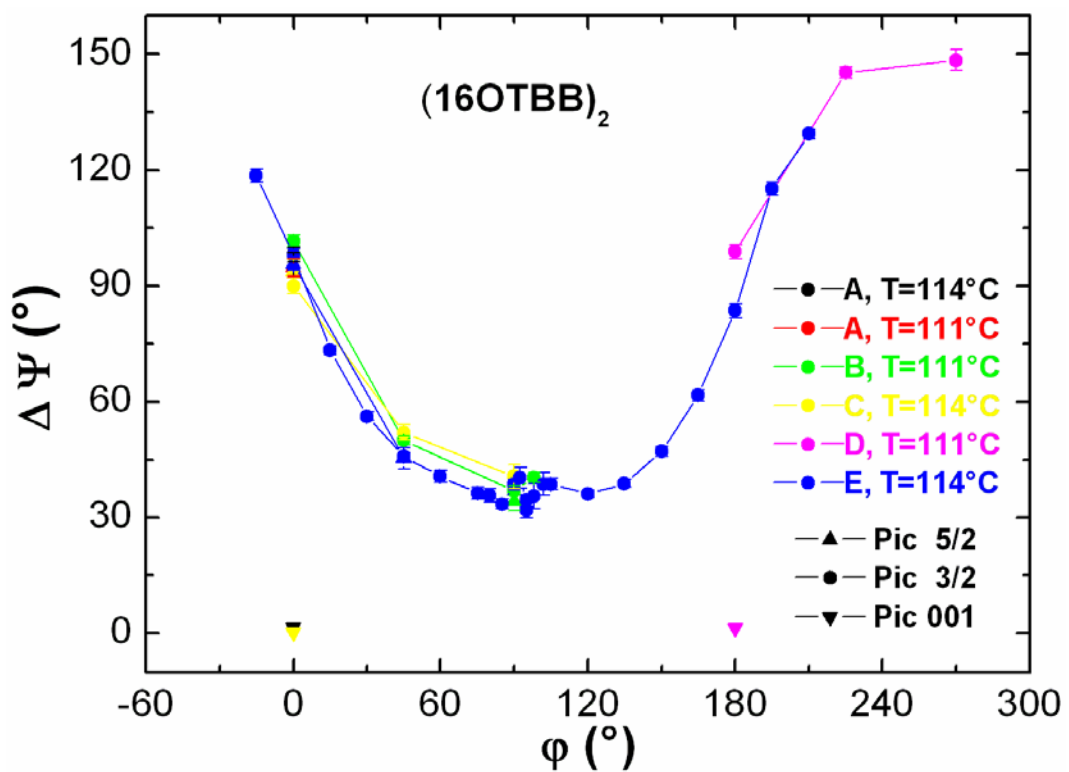


Figure 4.33 – Reproductibilité des données : Rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) des pics de Bragg 001(▼), 3/2(●) et 5/2(▲) en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (ϕ) pour les cinq échantillons de (16OTBB)₂ (A- noire et rouge, B- vert, C- jaune, D- magenta et E- bleu);

- $I_{\text{Totale}} \text{ vs } \varphi$

L'intensité totale diffractée (4.60) est donnée par l'intégrale sur Ψ du profil de polarisation (4.59). Les résultats expérimentaux sont présentés dans le *Tableau 4.3* et *Tableau 4.4* pour les cinq échantillons de $(16\text{OTBB})_2$. Les valeurs minimales et maximales de l'intensité sont calculées à partir des ajustements aux données expérimentales.

$$I_{\text{Totale}}^{\text{Exp}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} I_{\text{pol}}^{\text{Idéal}}(\Psi) d\Psi = \frac{I_{\text{Max}} + I_{\text{Min}}}{2} \quad (4.60)$$

(16OTBB)2 - Echantillon A - T=114.0 °C

φ (°)	Imin / Imax (%)	Int 001 ($\times 10^6$ cps)	Int. Tot. N. ($\times 10^{-6}$)	Pic
0	4,8% \pm 1,7%	2,25 \pm 0,02	6,29E+04 \pm 3,92E+03	001
0	41,7% \pm 3,7%	2,25 \pm 0,02	76,77 \pm 4,31	3/2
0	38,5% \pm 6,3%	2,25 \pm 0,02	8,99 \pm 0,84	5/2

(16OTBB)2 - Echantillon A - T=111.0 °C

φ (°)	Imin / Imax (%)	Int 001 ($\times 10^6$ cps)	Int. Tot. N. ($\times 10^{-6}$)	Pic
0	5,4% \pm 1,3%	2,03 \pm 0,04	8,04E+04 \pm 4,65E+03	001
0	40,6% \pm 3,9%	2,03 \pm 0,04	114,42 \pm 7,89	3/2
0	48,0% \pm 4,2%	2,03 \pm 0,04	9,31 \pm 0,61	5/2

(16OTBB)2 - Echantillon B - T=111.0 °C

φ (°)	Imin / Imax (%)	Int 001 ($\times 10^6$ cps)	Int. Tot. N. ($\times 10^{-6}$)	Pic
98	25,3% \pm 2,6%			3/2
90	26,8% \pm 2,3%	1,69 \pm 0,04	46,82 \pm 2,85	3/2
45	32,9% \pm 2,2%			3/2
0	40,3% \pm 2,6%			3/2
90	33,6% \pm 5,7%	1,69 \pm 0,04	12,58 \pm 1,30	5/2

(16OTBB)2 - Echantillon C - T=114.0 °C

φ (°)	Imin / Imax (%)	Int 001 ($\times 10^6$ cps)	Int. Tot. N. ($\times 10^{-6}$)	Pic
0	1,7% \pm 1,8%	2,55 \pm 0,03	1,09E+05 \pm 7,87E+03	001
90	54,9% \pm 6,7%	1,23 \pm 0,01	122,34 \pm 9,27	3/2
45	43,3% \pm 4,4%	0,88 \pm 0,02	131,09 \pm 10,22	3/2
0	53,0% \pm 3,7%	2,55 \pm 0,03	92,00 \pm 4,50	3/2
0	41,8% \pm 6,5%	2,55 \pm 0,03	7,20 \pm 0,66	5/2

(16OTBB)2 - Echantillon D - T=111.0 °C

φ (°)	Imin / Imax (%)	Int 001 ($\times 10^6$ cps)	Int. Tot. N. ($\times 10^{-6}$)	Pic
180	6,3% \pm 1,6%	3,78 \pm 0,02	1,05E+05 \pm 5,51E+03	001
270	17,5% \pm 6,1%			3/2
225	16,5% \pm 2,6%			3/2
180	34,9% \pm 3,7%	3,78 \pm 0,02	70,25 \pm 4,04	3/2

Tableau 4.3 – Rapport d'intensités et intensité totale diffractée normalisée par l'intensité du pic 001 détecté sans polarimètre, pour différentes valeurs de l'angle azimutal, pour les échantillons A, B, C et D de $(16\text{OTBB})_2$;

(16OTBB)2 - Echantillon E - T=114.0 °C

φ (°)	Imin / Imax (%)	Int 001 ($\times 10^6$ cps)	Int. Tot. N. ($\times 10^{-6}$)	Pic
210	37,0% \pm 2,5%	1,61 \pm 0,02	109,88 \pm 4,96	3/2
195	37,3% \pm 3,8%	1,80 \pm 0,03	82,68 \pm 5,36	3/2
180	40,9% \pm 3,5%	2,55 \pm 0,04	82,99 \pm 4,98	3/2
165	32,4% \pm 3,2%	2,38 \pm 0,04	100,47 \pm 6,38	3/2
150	22,8% \pm 2,3%	2,43 \pm 0,04	91,27 \pm 5,25	3/2
135	19,1% \pm 1,9%	2,96 \pm 0,04	84,96 \pm 4,39	3/2
120	17,6% \pm 1,7%	2,38 \pm 0,04	51,66 \pm 2,73	3/2
105	22,0% \pm 2,8%	1,92 \pm 0,03	37,70 \pm 2,56	3/2
102	35,9% \pm 7,3%	0,51 \pm 0,01	29,57 \pm 3,36	3/2
98	28,0% \pm 8,0%	0,40 \pm 0,01	31,37 \pm 4,57	3/2
95	25,9% \pm 3,1%	2,75 \pm 0,03	22,07 \pm 1,50	3/2
95	31,2% \pm 4,3%	1,81 \pm 0,02	16,79 \pm 1,30	3/2
93	22,8% \pm 6,2%	0,80 \pm 0,01	22,89 \pm 2,93	3/2
90	28,2% \pm 3,0%	1,87 \pm 0,02	12,95 \pm 0,80	3/2
85	18,4% \pm 2,5%	1,46 \pm 0,02	33,44 \pm 2,07	3/2
80	17,7% \pm 3,6%	1,67 \pm 0,02	37,11 \pm 3,34	3/2
75	23,0% \pm 3,0%	2,17 \pm 0,03	35,86 \pm 2,38	3/2
60	18,8% \pm 3,1%	2,82 \pm 0,03	45,42 \pm 3,42	3/2
45	23,3% \pm 1,6%	3,43 \pm 0,06	49,99 \pm 2,37	3/2
30	27,4% \pm 1,7%	3,37 \pm 0,05	74,69 \pm 3,34	3/2
15	37,9% \pm 1,9%	3,56 \pm 0,05	103,70 \pm 4,04	3/2
0	44,1% \pm 3,4%	3,47 \pm 0,05	115,03 \pm 6,08	3/2
-15	30,4% \pm 3,6%	2,19 \pm 0,02	125,18 \pm 8,42	3/2
45	22,8% \pm 6,4%	3,43 \pm 0,06	5,31 \pm 0,73	5/2
0	35,0% \pm 3,1%	3,47 \pm 0,05	16,65 \pm 0,95	5/2

Tableau 4.4 – Rapport d'intensités et intensité totale diffractée normalisée par l'intensité du pic 001, pour différentes valeurs de l'angle azimutal, pour l'échantillon E de (16OTBB)₂;

L'intensité totale diffractée (polarisation $\sigma + \pi$) normalisée par l'intensité du pic 001 des pics résonants d'ordre demi-entier, en fonction de l'angle azimutal φ , présentée dans la *Figure 4.34*, a été mesurée de deux façons différentes : à partir des ajustements de polarisation à travers la formule (4.60), présentée dans le *Tableau 4.3* et *Tableau 4.4*, et directement en prenant le maximum d'un fit gaussien du profil de diffraction du pic résonant mesuré sans polarimètre. La mesure directe est, a priori, moins sujette à erreurs (ne dépend pas du réglage du cristal de graphite et l'intensité est plus élevée) mais la première méthode présente l'avantage de mesurer simultanément l'intensité et la rotation de polarisation. On observe une forte dépendance de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon. On remarque que les profils d'intensité semblent aussi dépendre de l'échantillon. Les résultats obtenus en utilisant le polarimètre sont en complet accord avec les résultats obtenus directement, ce qui renforce la confiance dans le polarimètre.

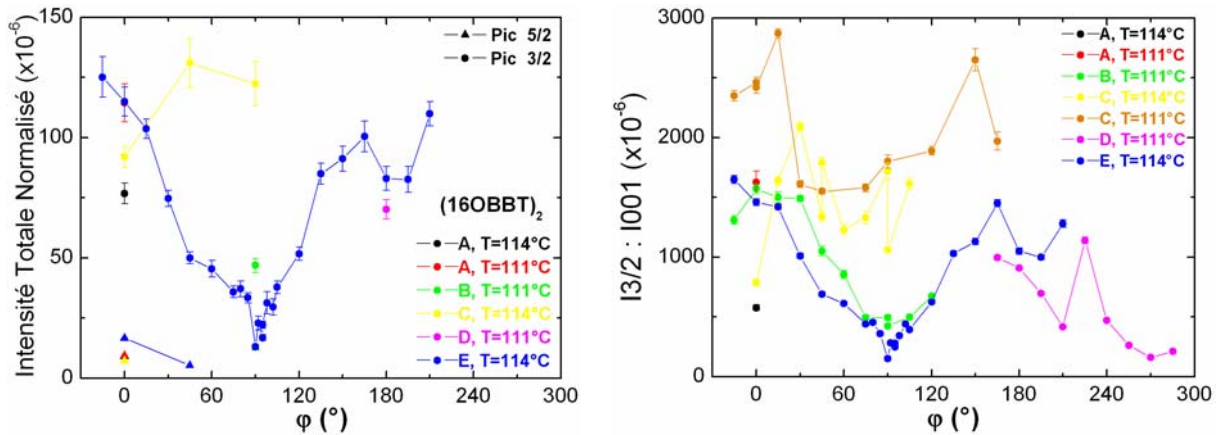


Figure 4.34 – Deux mesures de l'intensité totale diffractée (polarisation $\sigma + \pi$) normalisée par l'intensité du pic 001 en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (φ) pour les cinq différents échantillons de $(16\text{OTBB})_2$. Gauche : mesurée à partir des profils de polarisation des pics de Bragg 3/2(●) et 5/2(▲). Droite : mesurée comme le rapport d'intensités entre le pic de Bragg (0 0 3/2) et le pic (0 0 1), détecté sans polarimètre;

• $\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}}$ vs φ

Le rapport d'intensités $\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}}$ en fonction de l'angle azimutal (φ), pour l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$, est présenté dans la *Figure 4.35*. Le même rapport est présenté sur la *Figure 4.36*, pour les cinq échantillons de $(16\text{OTBB})_2$. On observe que le rapport d'intensités pour le pic 001 reste assez constant et proche de zéro. Pour les pics 3/2 et 5/2 le rapport d'intensités peut être plus grand que 50% et semble dépendre de l'échantillon.

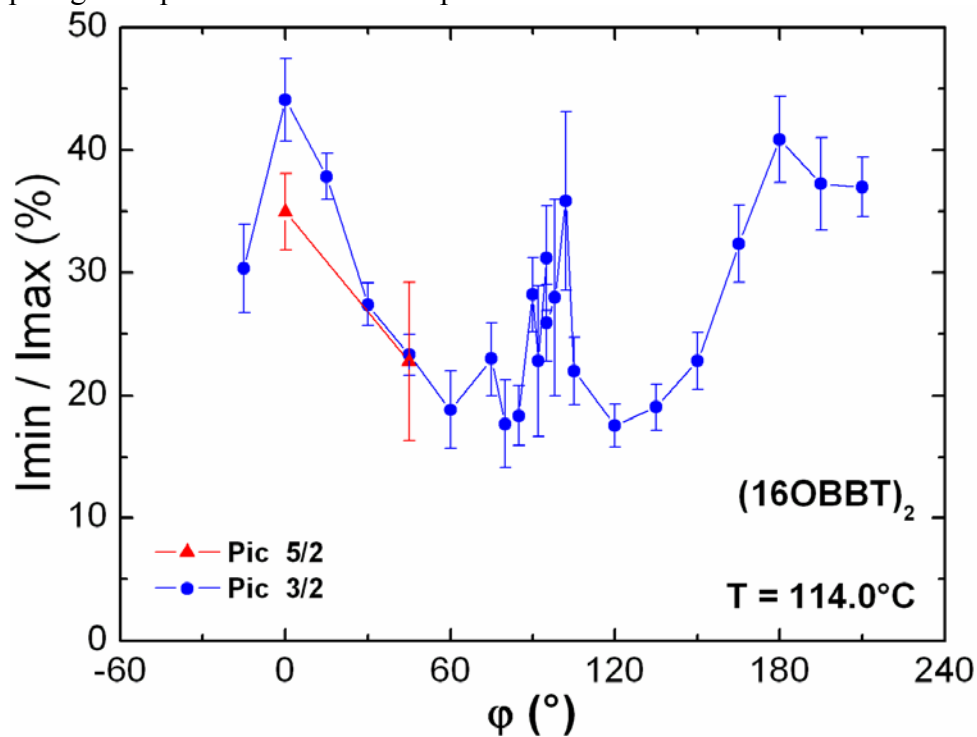


Figure 4.35 – Rapport d'intensités $\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}}$ du profil de polarisation des pics de Bragg 3/2(●) et 5/2(▲) en fonction de l'angle azimutal (φ) pour l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$;

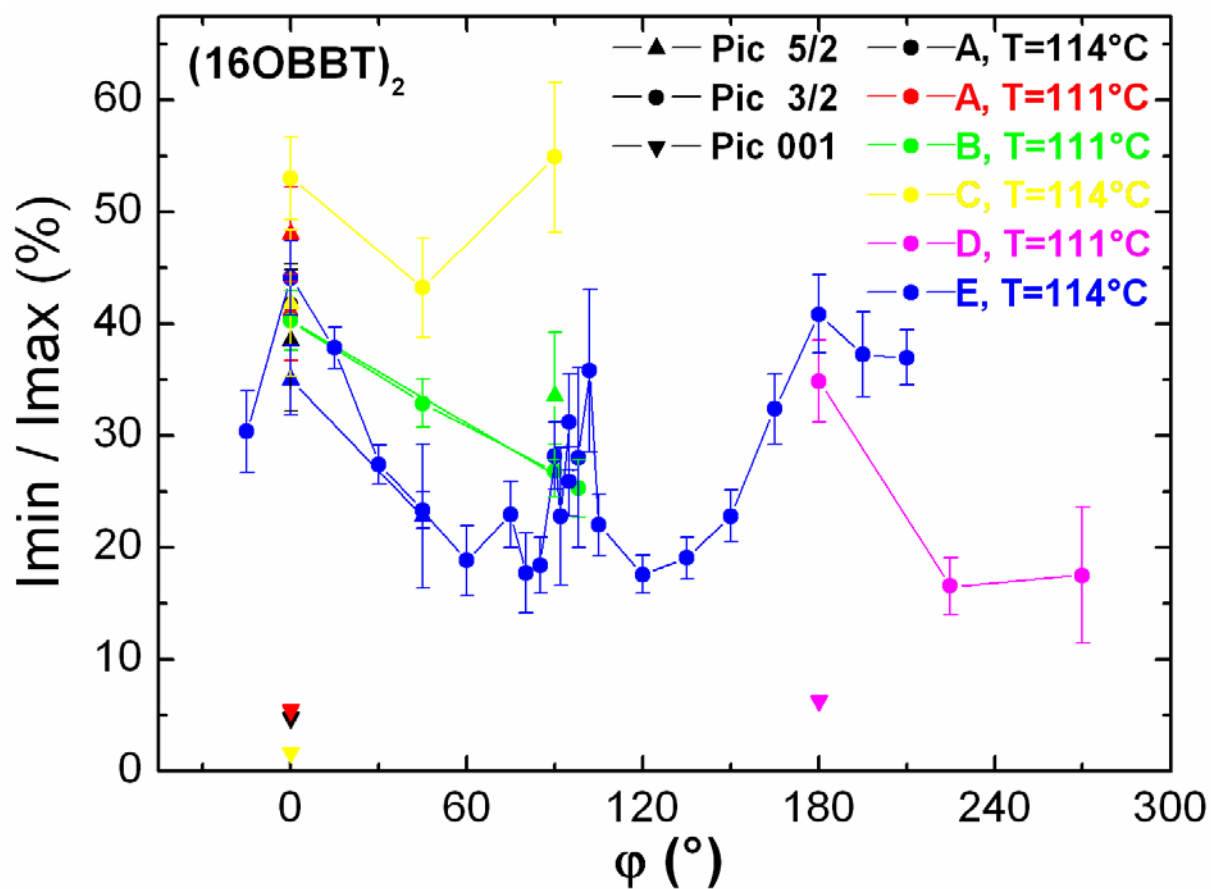


Figure 4.36 – Rapport d'intensités $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ du profil de polarisation des pics de Bragg 001(▼), 3/2(●) et 5/2(▲) en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (ϕ) pour les cinq différents échantillons de (16OTBB)₂ (A- noire et rouge, B- vert, C- jaune, D- magenta et E- bleu);

4.3.6 Expériences – (14PMB)Cl

a) Réglage du Faisceau

Afin de régler l'énergie du faisceau incident un sachet du produit banane (14PMB)Cl, à température ambiante, a été placé dans la chambre de fluorescence (*Figure 4.17*) sur le chemin du faisceau. Pendant qu'on faisait varier l'énergie du faisceau, une sonde proche de la chambre détectait le signal diffusé à environ 90° , *Figure 4.37*.

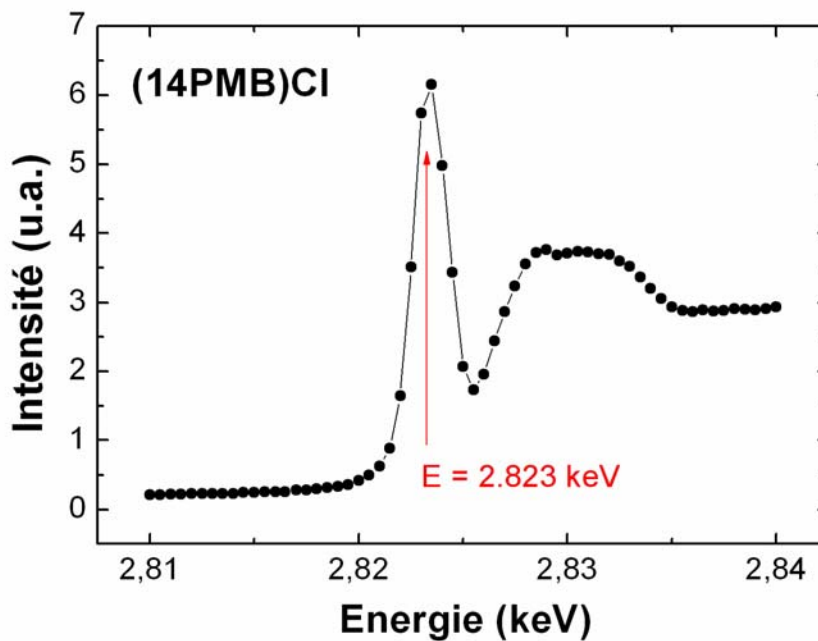


Figure 4.37 - Profil de Fluorescence au seuil d'absorption K_α du chlore pour le (14PMB)Cl. L'énergie du faisceau de rayons X a été réglée à 2.823 keV ($\lambda \approx 4.40 \text{ \AA}$);

Cette fois ci l'énergie du faisceau de rayons X a été fixée à $E=2.823 \text{ keV}$ ($\lambda \approx 4.40 \text{ \AA}$), proche du seuil d'absorption K_α du chlore. La fente x,y (*Figure 4.17*) a été fermée jusqu'à $0.2 \times 0.5 \text{ mm}^2$ à cause de la haute intensité observée sur les pics de Bragg 001.

b) Diffraction Résonante

Le profil de diffraction résonante obtenu pour un échantillon de (14PMB)Cl dans la phase B_2 , à $T=116.0^\circ\text{C}$ et $\varphi=0^\circ$, est présenté dans la *Figure 4.38*. Les pics non-résonants d'ordre 001 et 002 sont visibles ainsi qu'un pic résonant d'ordre 3/2, indicatif d'une périodicité à deux couches. Un changement de 10 eV dans l'énergie du faisceau a été suffisant pour faire disparaître le pic d'ordre 3/2. La longueur de l'empreinte du faisceau sur l'échantillon dans les

conditions de réflexion du pic de Bragg 3/2 est de $\approx \frac{0.2 \text{ mm}}{\sin(\theta_{3/2}^{(14\text{PMB})\text{Cl}})} \approx 2.8 \text{ mm}$. On remarque,

par rapport aux expériences avec le $(16\text{OTBB})_2$, le faible rapport d'intensité entre le pic résonant d'ordre 3/2 et le pic 001.

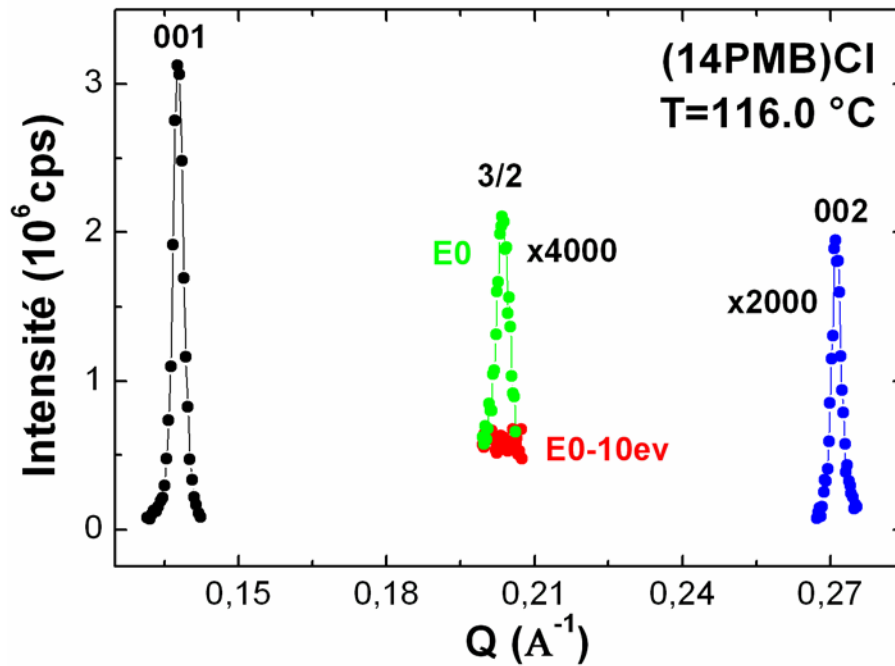


Figure 4.38 - Profil des pics de Bragg $(0\ 0\ 1)$, $(0\ 0\ 3/2)$ et $(0\ 0\ 2)$ pour le $(14\text{PMB})\text{Cl}$ à $T=116.0^\circ\text{C}$ et $\varphi=0^\circ$; La position du pic 001 ($\theta_{001}^{(14\text{PMB})\text{Cl}} \approx 2.73^\circ$) correspond à une épaisseur de couches de $45.81\ \text{\AA}$. Le pic d'ordre 3/2 est bien résonant, un changement de 10 eV dans l'énergie du faisceau suffit pour faire disparaître le pic;

c) Mesure de Polarisation

La polarisation σ du faisceau de synchrotron incident et la polarisation des pics de Bragg 001 et 002 ont été vérifiées, *Figure 4.30*.

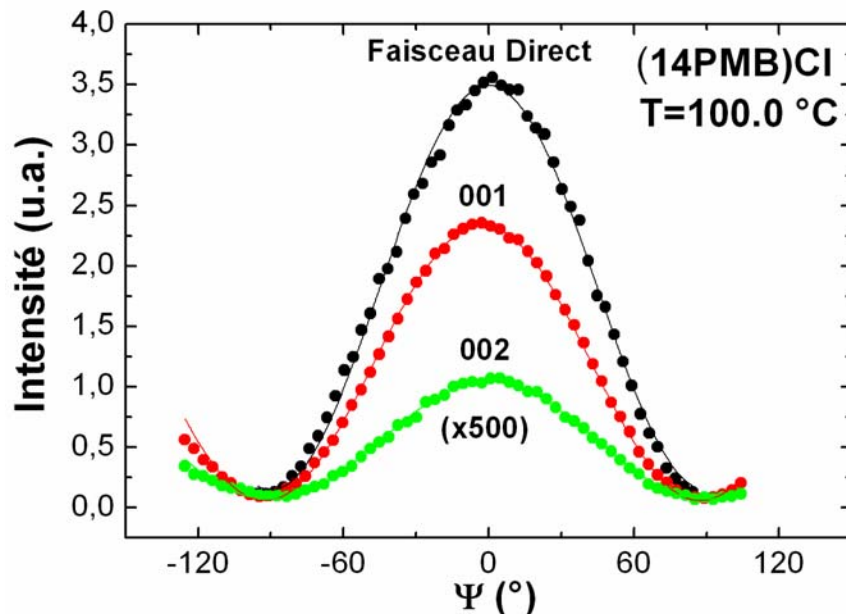


Figure 4.39 - Profil de polarisation du faisceau direct et des pics de Bragg 001 et 002 du $(14\text{PMB})\text{Cl}$ pour $T=100^\circ\text{C}$ et $\varphi=180^\circ$. Les pics 001 et 002 ont une polarisation σ , comme le faisceau direct. La qualité de l'extinction, $\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}}$ est de 2.16% pour le faisceau direct, 0.37% pour le pic 001 et 4.48% pour le pic 002;

L'ajustement des données obtenues à l'expression (4.59) permet de déterminer la qualité de l'extinction $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ en tenant compte de la non idéalité de γ (angle de réflexion du pic de Bragg 002 du cristal de graphite). Ainsi, l'extinction est de 2.16% pour le faisceau direct, 0.37% pour le pic 001 et 4.48% pour le pic 002. L'ajustement au profil de polarisation du faisceau direct a donné la valeur de l'angle Ψ qui correspond à une polarisation σ ($\Delta\Psi_{FI-\sigma} = -3.29^\circ$), essentiel pour faire le choix de zéro représenté en (4.57).

Afin de comparer les données expérimentales au modèle développé dans le paragraphe précédent, et de façon analogue à celle utilisée pour le produit soufré, on collecte trois profils différents : la rotation de polarisation ($\Delta\Psi$), l'intensité totale diffractée et le rapport d'intensités ($\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$) en fonction de l'angle azimutal φ pour un échantillon de (14PMB)Cl à la température de 116.0°C.

Dans le *Tableau 4.5* sont présentés l'intensité minimale et maximale ainsi que la rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) résultant de l'ajustement des profils de polarisation expérimentaux à l'expression (4.59).

14PMBCl - T=116.0 °C								
φ (°)	Minimum d'intensité (cps)		Maximum d'intensité (cps)		$\Delta\Psi$ (°)		Pic	
0	2,98E+04	± 4,97E+04	7,47E+05	± 1,30E+05	0,16	± 3,67	001	
75	1,51	± 0,75	8,59	± 2,01	80,12	± 5,60	3/2	
60	10,49	± 2,33	29,09	± 6,24	61,93	± 6,25	3/2	
45	17,07	± 3,48	87,88	± 9,35	68,93	± 2,72	3/2	
30	15,04	± 3,92	103,18	± 10,53	79,44	± 2,56	3/2	
15	14,96	± 1,33	89,87	± 3,59	88,60	± 1,25	3/2	
0	1,17	± 2,87	46,25	± 7,71	92,68	± 3,56	3/2	
0	11,23	± 3,78	64,31	± 10,17	99,46	± 3,93	3/2	
-15	23,70	± 1,86	115,61	± 5,00	102,15	± 1,37	3/2	
30	1,82	± 0,60	15,05	± 1,62	79,42	± 2,61	5/2	
15	3,59	± 0,97	29,66	± 2,62	82,32	± 2,22	5/2	

Tableau 4.5 – Données obtenues de l'analyse de polarisation des pics de Bragg à différentes valeurs de l'angle azimutal pour l'échantillon de (14PMB)Cl à $T=116.0^\circ\text{C}$;

- $\Delta\Psi$ vs φ

Le profil de rotation de polarisation en fonction de φ , pour l'échantillon de (14PMB)Cl, est présenté sur la *Figure 4.40*. Bien que plus faible, on constate aussi pour ce produit la présence d'une rotation de polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon. La faible intensité des pics résonants, surtout près de $\varphi=90^\circ$, nous a empêché d'acquérir un profil de dépendance en φ complet.

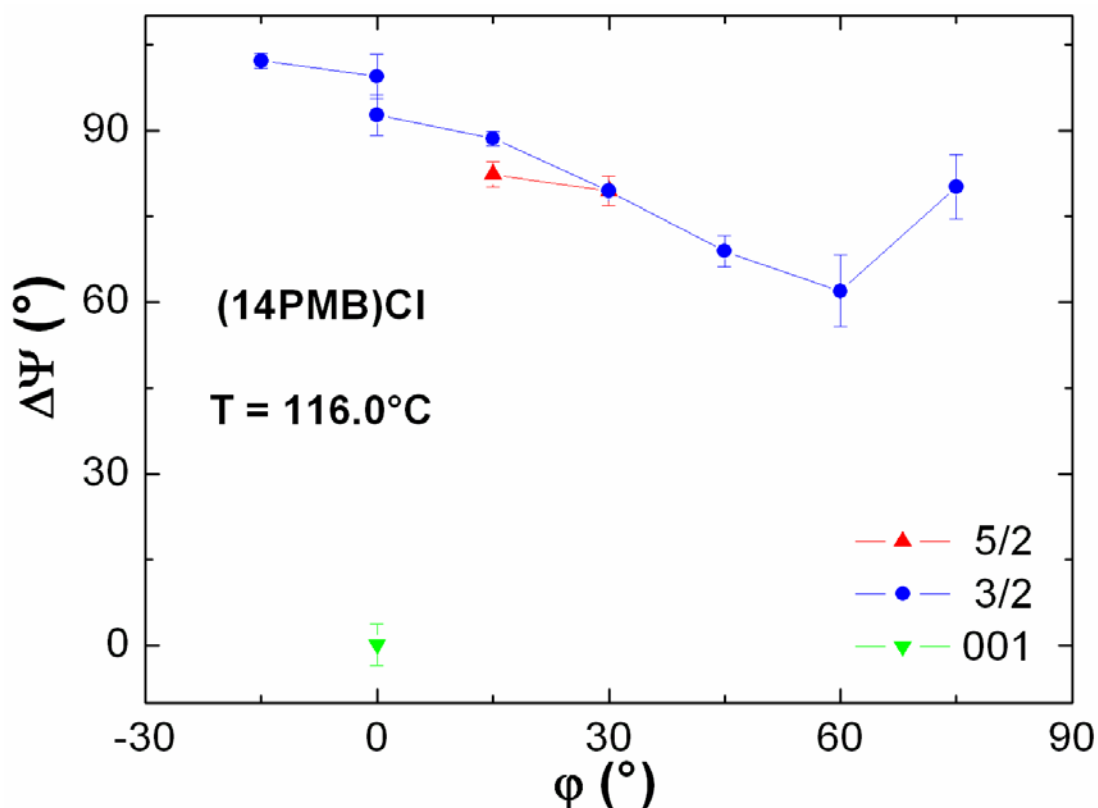


Figure 4.40 - Rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (φ) pour le (14PMB)Cl, à $T=116.0^\circ\text{C}$. $\Delta\Psi=0^\circ$ correspond à la polarisation σ et $\Delta\Psi=90^\circ$ correspond à la polarisation π ;

- I_{Totale} vs φ

L'intensité totale diffractée (4.60) est donnée par l'intégrale sur Ψ du profil de polarisation. Les résultats présentés dans le *Tableau 4.6* pour le (14PMB)Cl à $T=116^\circ\text{C}$ ont été obtenus à partir des ajustements des profils de polarisation expérimentaux à l'expression (4.59).

14PMBCl - T=116.0 °C							
φ (°)	Imin / Imax (%)		Int 001 ($\times 10^6$ cps)		Int. Tot. N. ($\times 10^6$)		Pic
0	4,0%	± 7,4%	2,84	± 0,03	1,37E+05	± 3,29E+04	001
75	17,5%	± 12,8%	2,10	± 0,02	2,40	± 0,69	3/2
60	36,1%	± 15,7%	3,90	± 0,03	5,07	± 1,14	3/2
45	19,4%	± 6,0%	6,79	± 0,03	7,73	± 0,99	3/2
30	14,6%	± 5,3%	5,79	± 0,04	10,22	± 1,31	3/2
15	16,6%	± 2,1%	5,99	± 0,04	8,75	± 0,47	3/2
0	2,5%	± 6,6%	2,84	± 0,03	8,35	± 1,94	3/2
0	17,5%	± 8,6%	3,59	± 0,03	10,52	± 2,03	3/2
-15	20,5%	± 2,5%	4,72	± 0,03	14,77	± 0,82	3/2
30	12,1%	± 5,3%					5/2
15	12,1%	± 4,3%	5,99	± 0,04	2,77	± 0,32	5/2

Tableau 4.6 – Rapport d'intensités et intensité totale diffractée normalisée par l'intensité du pic 001, pour différentes valeurs de l'angle azimutal, pour le (14PMB)Cl à $T=116.0^\circ\text{C}$;

Comme pour le produit soufré, l'intensité totale diffractée (polarisation $\sigma + \pi$) normalisée par l'intensité du pic 001 des pics résonants d'ordre demi-entier a été mesurée de deux façons différentes (*Figure 4.41*) : à partir des ajustements de polarisation à travers la formule (4.60), présentée dans le *Tableau 4.6*, et directement, en prenant le maximum d'un fit gaussien du profil de diffraction du pic résonant mesuré sans polarimètre.

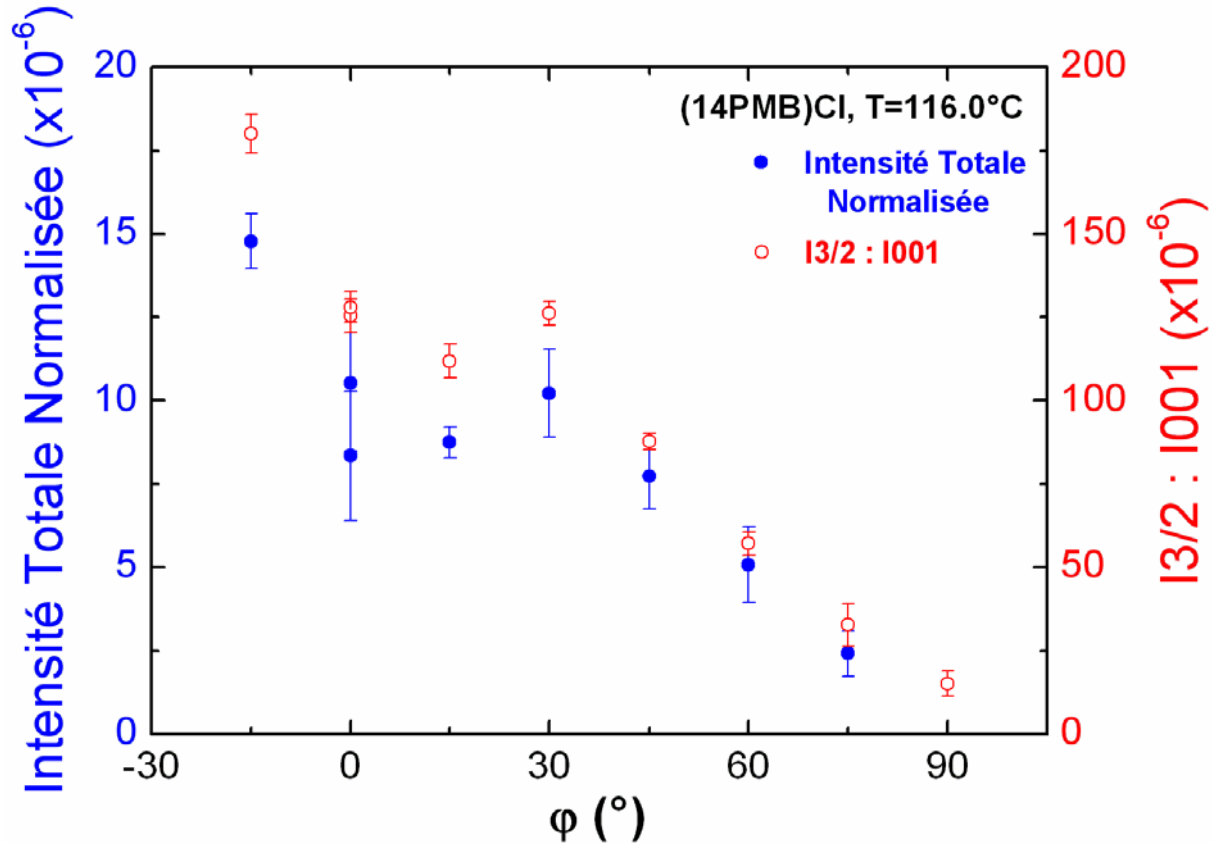


Figure 4.41 – Deux mesures de l'intensité totale diffractée (polarisation $\sigma + \pi$) normalisée par l'intensité du pic 001 en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (φ) pour le (14PMB)Cl. Cercles pleins : mesurée à partir des profils de polarisation des pics de Bragg (0 0 3/2). Cercles vides : mesurée comme le rapport d'intensités entre le pic de Bragg (0 0 3/2) et le pic (0 0 1) détectés sans polarimètre;

On observe une dépendance de l'intensité diffractée en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon. Les résultats obtenus en utilisant le polarimètre sont en excellent accord avec les résultats obtenus directement, le facteur d'atténuation (environ 1/10) est dû à la réflexion sur le cristal de graphite.

- $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ vs φ

Le rapport d'intensités $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ en fonction de l'angle azimutal (φ) pour le (14PMB)Cl à $T=116^\circ\text{C}$ est présenté sur la *Figure 4.41*. On observe que le rapport d'intensités pour le pic 001 reste assez constant et proche de zéro pendant que, pour les pics 3/2 et 5/2 les rapports d'intensités sont plus grands. Tous ces résultats sont compatibles avec les observations du produit soufré.

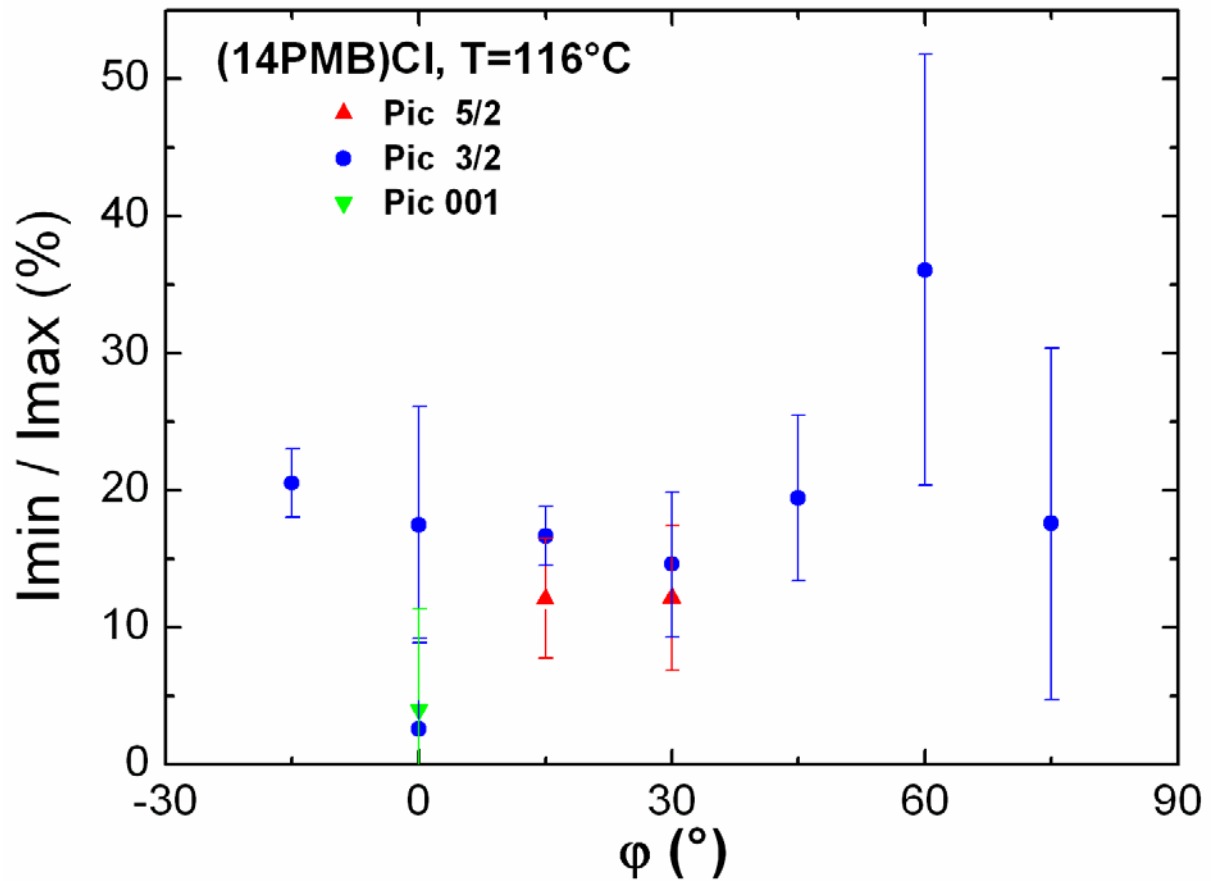


Figure 4.42 – Rapport d'intensités $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ du profil de polarisation des pics de Bragg 001(▼), 3/2(●) et 5/2(▲) en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon (ϕ) pour le (14PMB)Cl à $T=116.0^{\circ}\text{C}$;

4.4 Discussion

Dans ce point on va discuter et examiner les résultats obtenus pour les produits $(16\text{OTBB})_2$ et $(14\text{PMB})\text{Cl}$, à la lumière du modèle développé au début de ce chapitre, dans le but de trouver la bonne structure pour la phase B_2 des quatre proposées (SmC_SP_F , SmC_AP_A , SmC_SP_A et SmC_AP_F - *Figure 4.2*).

Selon le modèle et comme il a été écrit plus haut, on peut éliminer la structure SmC_SP_F , en s'appuyant que sur l'observation de pics résonants d'ordre demi entier (*Figure 4.29*, *Figure 4.38*), en accord avec la référence [4.8].

Pour la structure SmC_AP_A le modèle prévoit la présence de pics résonants d'ordre demi-entier, avec une polarisation linéaire π . On peut aussi éliminer la structure SmC_AP_A : l'observation de la rotation de polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon φ (*Figure 4.32*, *Figure 4.40*) est incompatible avec une polarisation purement π .

Ensuite on va comparer les résultats obtenus pour les deux produits avec ceux prévus par le modèle pour les structures SmC_SP_A et SmC_AP_F .

4.4.1 Structure SmC_SP_A

Pour la structure SmC_SP_A le modèle prévoit une polarisation linéaire des pics résonants d'ordre demi-entier pour un échantillon parfaitement orienté. Dans les deux prochains points on va examiner les données obtenues pour chaque produit.

a) Structure SmC_SP_A - $(16\text{OTBB})_2$

Immédiatement on s'aperçoit que les profils de polarisation collectés semblent incompatibles avec une polarisation linéaire puisque, même en tenant compte de la non idéalité du polarimètre, les valeurs des minimums d'intensité s'éloignent trop de zéro. Mais, en supposant que les molécules bananes s'orientent selon une distribution, qu'on assume gaussienne par simplicité (paragraphe 4.2.4), on arrive à bien ajuster les profils expérimentaux de polarisation.

- $\Delta\Psi$ vs φ

L'extraordinaire effet de rotation de polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon peut être bien expliqué dans le cadre de la structure SmC_SP_A , comme le démontrent les ajustements de la *Figure 4.43*.

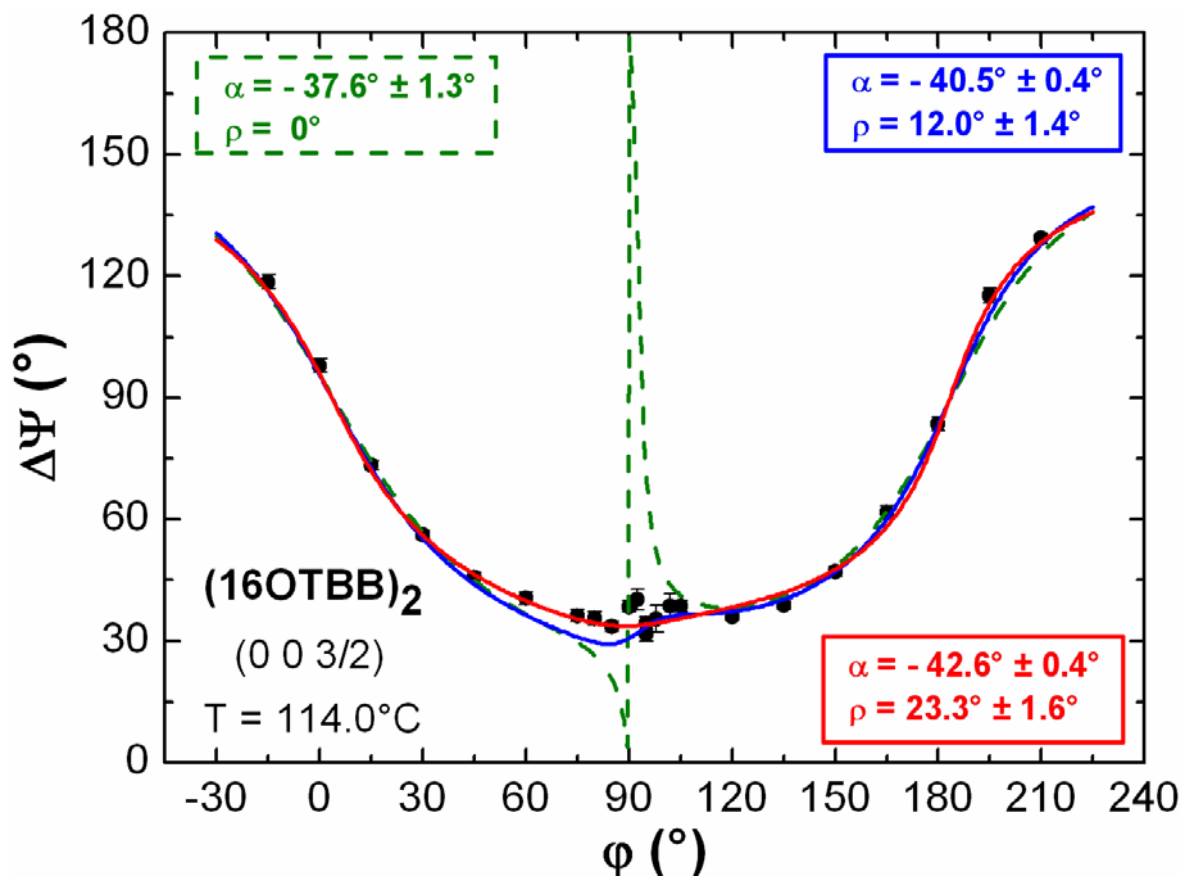


Figure 4.43 – Ajustement à l'expression (4.41) des rotations de polarisation ($\Delta\Psi$) obtenues avec l'échantillon E de $(16OTBB)_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Les trois ajustements présentés correspondent à différentes contraintes sur la largeur ($FWHM \approx 2.35\rho$) de la distribution gaussienne d'orientation azimutale : ligne verte (discontinue) - $\rho=0^\circ$ (orientation parfaite), ligne bleue - $\rho \leq 12^\circ$ et ligne rouge - le meilleur ajustement ($\rho \approx 23.3^\circ$). Paramètre: $\theta=5.143^\circ$;

Dans l'ajustement, une petite correction ($d\phi$) à l'angle de rotation azimutal (ϕ) a été introduite comme un paramètre supplémentaire pour tenir compte de l'incertitude mécanique de l'étage de rotation de l'échantillon. La valeur trouvée ($d\phi \approx -3.5^\circ$) a été utilisée dans tous les ajustements pour cet échantillon. Le profil très pointu attendu dans le cas d'orientation parfaite ($\rho=0$) est rapidement amorti en augmentant la largeur de la distribution gaussienne considérée (largeur totale à mi hauteur FWHM proportionnelle à $\rho \approx 2.35 \cdot \rho$) jusqu'à l'obtention d'un très bon ajustement des données. Le signe négatif de α correspond à une direction d'inclinaison des molécules parallèle à la direction de peignage expérimental. Les valeurs de α trouvées sont compatibles avec des mesures faites dans d'autres travaux sur l'angle de tilt des molécules dans la phase B_2 [4.4, 4.11]. Près de $\phi=90^\circ$ la faible intensité détectée peut être la cause du moins bon ajustement dans cette partie du profil. On remarque que la valeur significative de la largeur (ρ) de la distribution d'orientation obtenue est assez logique, compte tenu de la rusticité de la méthode de peignage utilisée.

Ce paramétrage paraît très satisfaisant sur $\Delta\Psi$. Pour être tout à fait convaincant il doit expliquer les profils d'intensité totale et le rapport d'intensités avec le même jeu de paramètres.

- $I_{\text{Totale}} \text{ vs } \varphi$

L'intensité totale (polarisation $\sigma+\pi$) normalisée des pics d'ordre demi-entier a produit des ajustements moins bons (Figure 4.44). Ce n'est pas complètement surprenant puisque on sait que, en tournant l'angle azimutal φ , l'empreinte rectangulaire du faisceau illumine différentes zones de l'échantillon faisant varier l'intensité détectée. On remarque que, en divisant l'intensité totale diffractée par l'intensité du pic 001, on normalise (entre autres) par rapport au degré d'ordre des couches smectiques qui est indépendant de la distribution d'orientation azimutale. L'intensité totale diffractée ainsi normalisée va, donc, être sensible à la distribution d'orientation azimutale de l'échantillon. Il faut remarquer aussi que, pour le même angle azimutal φ , la longueur de l'empreinte du faisceau sur l'échantillon et conséquemment la zone de l'échantillon analysée change selon le pic observé : longueur d'environ 5.6mm pour le pic 001 et 3.7mm pour le pic 3/2. Toutes ces raisons pourraient expliquer les moins bons ajustements obtenus pour l'intensité totale normalisée. Les paramètres F_u , F_v , β , d et a qui font varier seulement un facteur multiplicatif et donc ne changent pas la forme du profil d'intensité ne sont pas représentés.

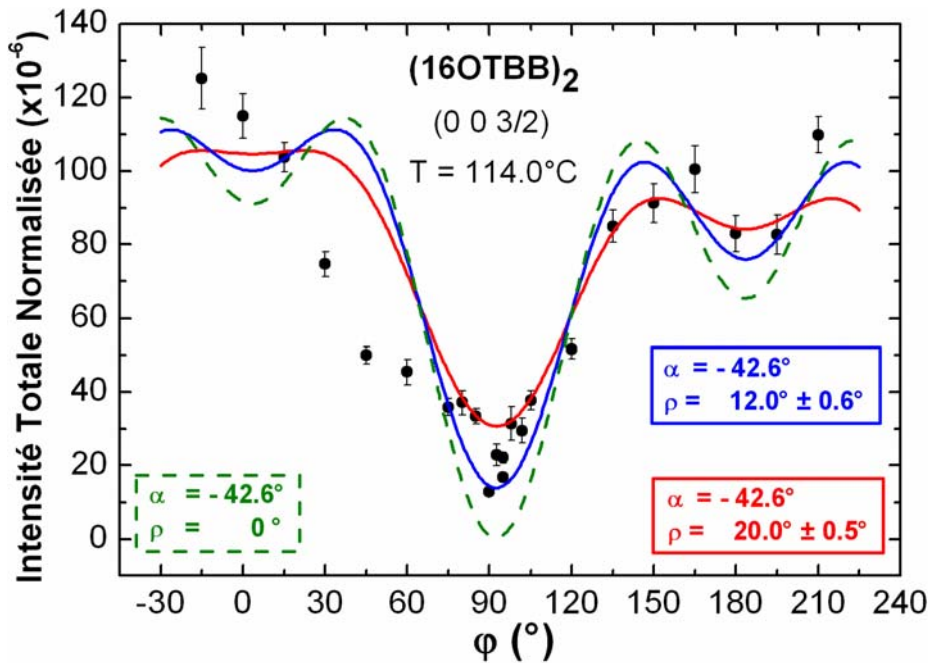


Figure 4.44 – Ajustements de l'intensité totale ($\sigma+\pi$) diffractée obtenue pour l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Les trois ajustements présentés correspondent à différentes contraintes sur la largeur ($\approx 2.35\rho$) de la distribution gaussienne d'orientation azimutale : ligne verte (discontinue) - $\rho=0^\circ$ (orientation parfaite), ligne bleue - $\rho\leq 12^\circ$, ligne rouge – le meilleur ajustement. Paramètre utilisé : $\theta=5.143^\circ$;

- $\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}} \text{ vs } \varphi$

Il est aussi possible d'expliquer le rapport d'intensités ($\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}}$) des profils de polarisation, dans le cadre de la structure SmC_sP_A , en supposant une correction à la distribution d'orientation proposée. En effet, les données expérimentales peuvent être ajustées (ligne

verte, Figure 4.45) si on considère une distribution d'orientation qui résulte de la somme d'une gaussienne et d'une constante, ce qui revient à proposer qu'un pourcentage des molécules a une direction privilégiée (gaussienne) pendant que les autres restent complètement désorientées (orientation indépendante de φ , constante). Le profil d'intensité produit par cette distribution ($I_{Gauss+C}$) est facilement calculé (4.61) à partir de l'expression pour le profil d'intensité en présence d'une distribution gaussienne (I_{Gauss}) donné par (4.38).

$$I_{Gauss+C}^{AFSC} = I_{Gauss(\varphi,\rho)}^{AFSC} + Ct \cdot I_{Gauss(\varphi,\rho \rightarrow \infty)}^{AFSC} \quad (4.61)$$

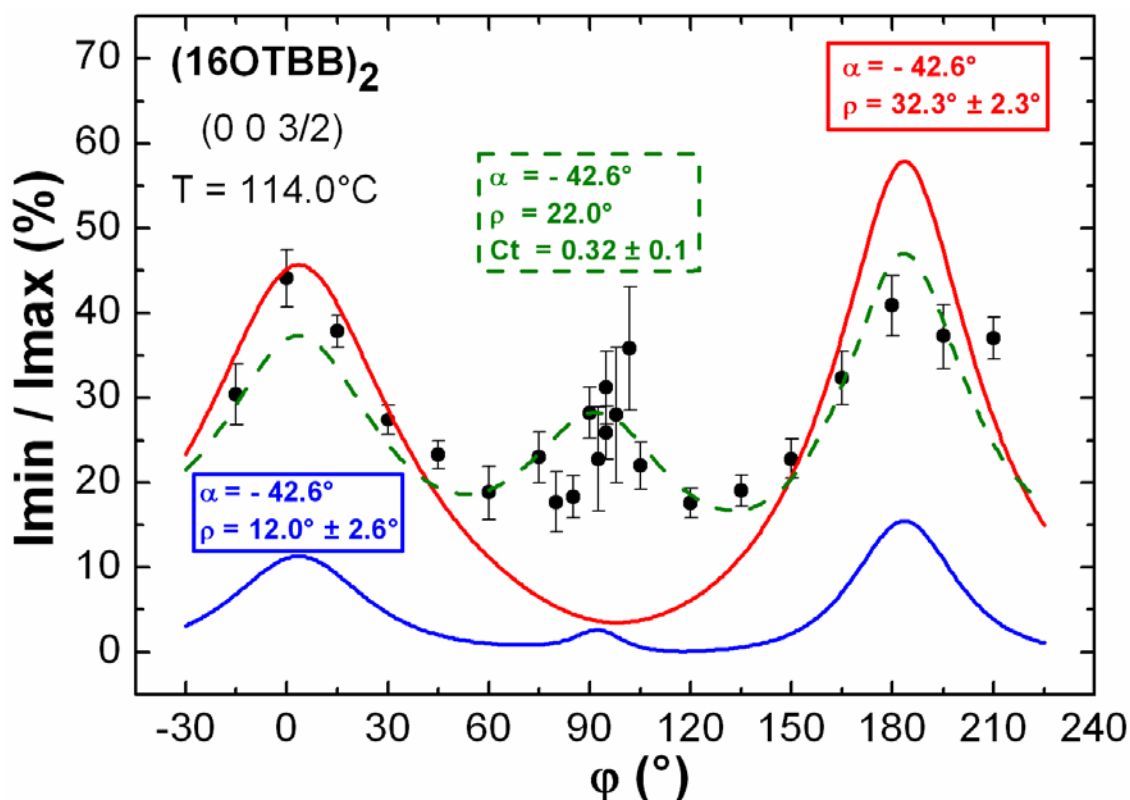


Figure 4.45 – Ajustements du rapport d'intensités I_{Min} / I_{Max} obtenu pour l'échantillon E de $(16OTBB)_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Les trois ajustements présentés correspondent à différentes contraintes sur la largeur ($\approx 2.35\rho$) de la distribution gaussienne d'orientation azimutale : ligne bleue - $\rho \leq 12^\circ$, ligne rouge - $\rho \leq 40^\circ$, ligne verte (discontinue) - meilleur ajustement quand on considère une distribution gaussienne plus une constante (Ct). Rappelons que pour une distribution parfaite ($\rho=0^\circ$) le rapport d'intensités est égal à zéro (polarisation linéaire). Paramètre: $\theta=5.143^\circ$;

Une distribution d'orientation gaussienne plus une constante s'ajuste aussi bien à la rotation de polarisation (Figure 4.46). L'intensité totale diffractée produit un ajustement moins bon (Figure 4.47), pour des raisons déjà abordées. La rotation de polarisation et le rapport d'intensités sont, par définition, plus indépendants de l'intensité absolue diffractée des pics résonants que l'intensité totale diffractée. Ils sont ainsi moins sensibles à la désorientation azimutale de l'échantillon, sauf quand l'intensité est trop basse (φ proche de 90°) d'où le besoin de corriger la distribution gaussienne, en lui rajoutant une constante, pour bien ajuster le rapport d'intensités.

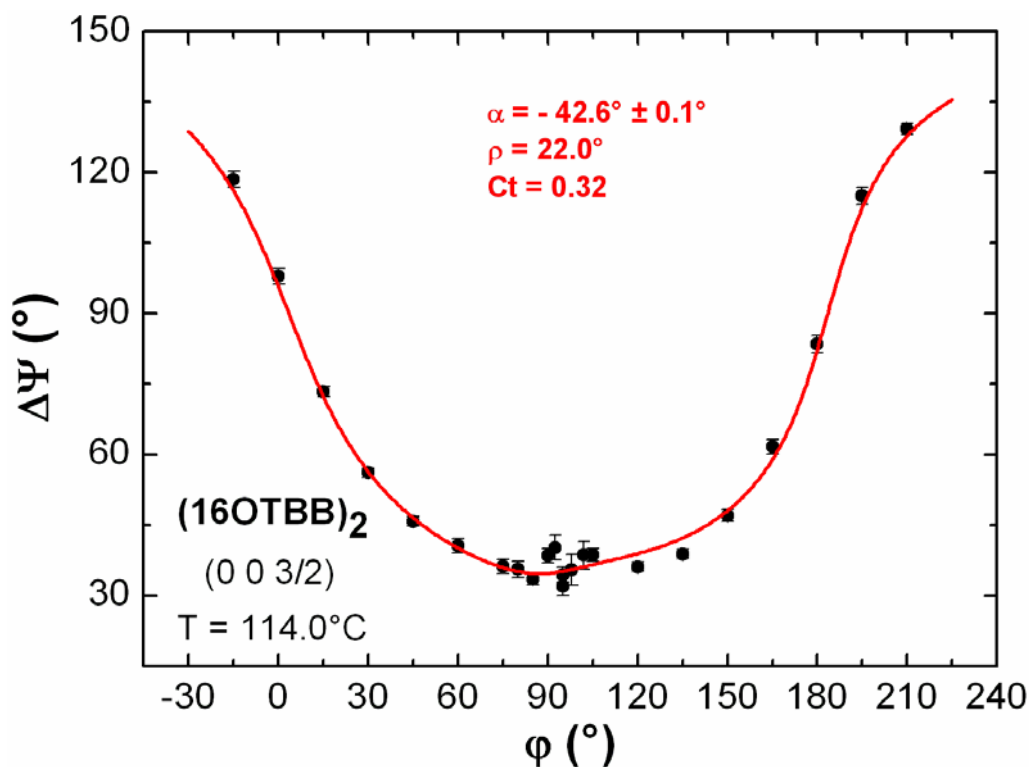


Figure 4.46 – Ajustement de la rotation de polarisation ($\Delta\Psi$) de l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Distribution d'orientation Gaussienne+Constante. Paramètre: $\theta=5.143^\circ$;

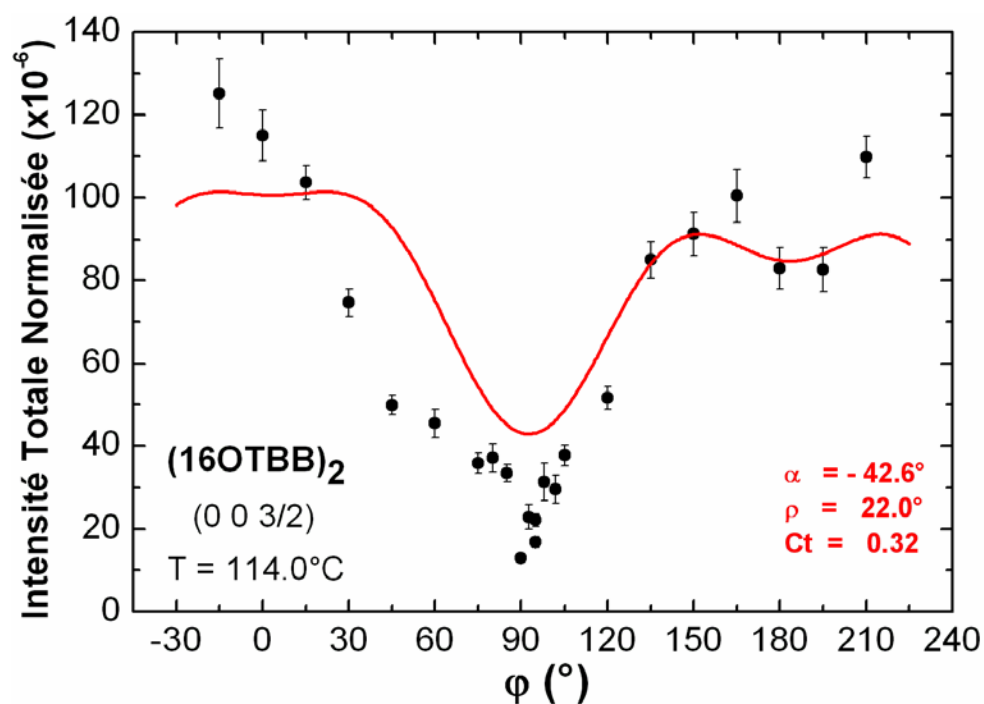


Figure 4.47 – Ajustement de l'intensité totale ($\sigma+\pi$) normalisée (par l'intensité du pic 001) obtenue pour l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Distribution d'orientation Gaussienne+Constante. Paramètre utilisé : $\theta=5.143^\circ$;

Sur la Figure 4.48 est représentée la distribution d'orientation (Gaussienne + Constante) qui a produit les ajustements présentés.

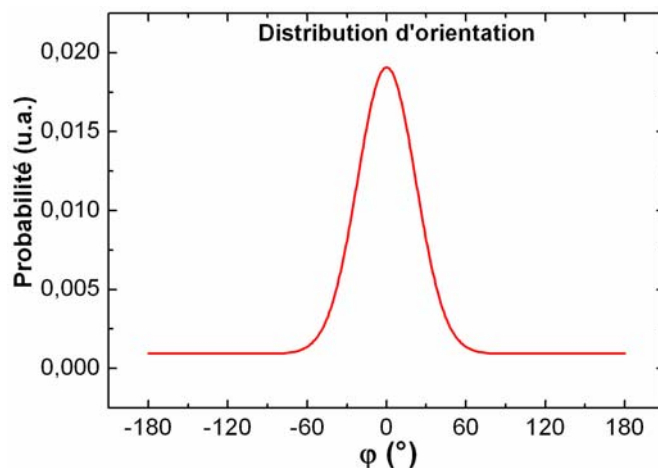


Figure 4.48 – Distribution d'orientation de l'angle azimutal φ . Paramètres utilisés : $\rho(\text{largeur})=22^\circ$ et $Ct(\text{constante})=0.32$; La valeur de la ligne de base est donnée par la normalisation de Ct ($Ct/360$);

Le jeu de paramètres utilisé produit un ajustement raisonnable mais pas parfait de toutes les données expérimentales. Nous le jugeons compatible avec la structure antiferro synclinique (SmC_SP_A) et pour le $(16\text{OTBB})_2$. L'étude ci-dessus montre l'importance du profil de la distribution angulaire de l'orientation, tout particulièrement sur l'ajustement de l'intensité normalisée et du rapport $I_{\text{min}}/I_{\text{max}}$. De meilleurs ajustements pourraient sans doute être obtenus au prix d'une description plus réaliste du profil de distribution angulaire. Nous n'avons pas jugé utile de poursuivre dans cette voie, d'une part parce que la recherche d'un profil plus complexe introduirait de nouveaux paramètres d'ajustement impossibles à valider indépendamment, et d'autre part parce que cette distribution angulaire est susceptible de varier d'un échantillon à l'autre et même, pour un échantillon donné, en fonction de l'empreinte éclairée qui dépend elle-même de φ .

b) Structure SmC_SP_A - (14PMB)Cl

Parce que la molécule banane de (14PMB)Cl a un seul atome résonant (atome de chlore) la question d'utiliser le facteur de structure pour un ou deux atomes résonants pourrait se poser, comme discuté précédemment. Néanmoins, dû au fait que, pour la structure SmC_SP_A , la différence entre les deux se traduit par un facteur multiplicatif de l'intensité obtenue, la question ne se pose pas. On peut dans ce cas utiliser les expressions du modèle calculé pour deux atomes résonants.

La petite quantité de données collectées pour le (14PMB)Cl, justifiée par la basse intensité observée sur les pics de Bragg d'ordre demi-entier du (14PMB)Cl a empêché la détermination avec certitude des paramètres d'ajustement. Plusieurs jeux de paramètres produisent des ajustements aussi bons. Dans la suite on présente les ajustements obtenus en fixant les paramètres qui définissent la distribution d'orientation de l'angle azimutal.

- $\Delta\Psi$ vs φ

L'effet de rotation de polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon peut être expliqué dans le cadre de la structure SmC_SP_A , *Figure 4.49*. Encore une fois, dans l'ajustement, une petite correction ($d\varphi$) à l'angle de rotation azimutal (φ) a été introduite pour tenir en compte la précision mécanique de l'étage de rotation de l'échantillon (estimée à -9.4°).

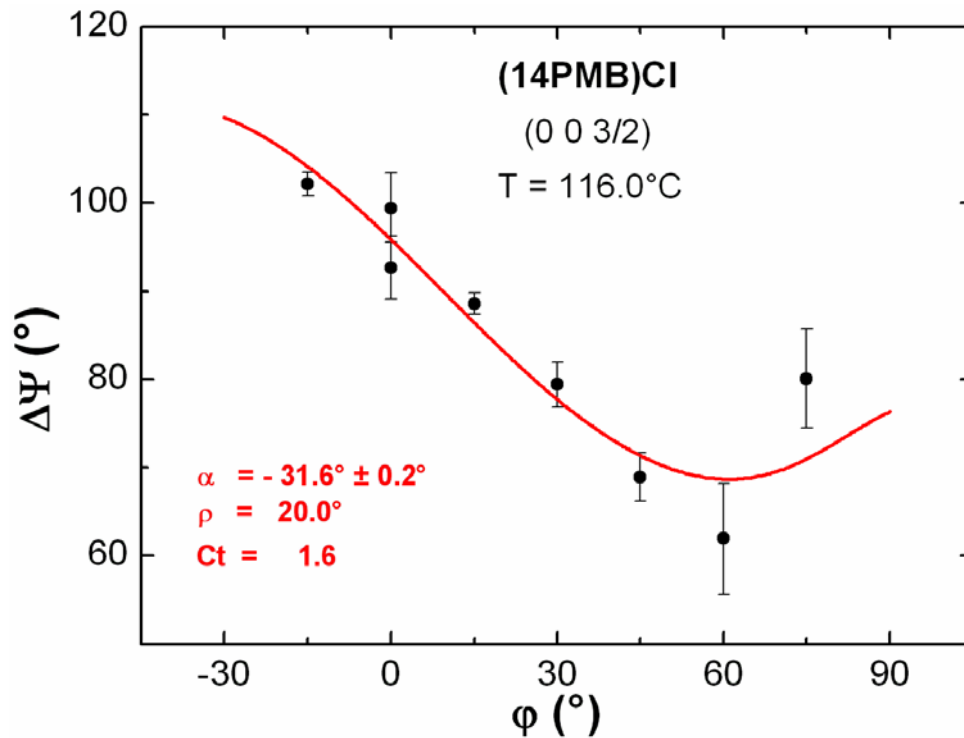


Figure 4.49 – Ajustement à l'expression (4.41) des rotations de polarisation ($\Delta\Psi$) en fonction de l'angle azimutal (ϕ) obtenues pour le (14PMB)Cl, à $T=116.0^\circ\text{C}$. Distribution d'orientation Gaussienne + Constante. Paramètre utilisé : $\theta=4.100^\circ$;

- I_{Totale} VS ϕ

Aussi pour le (14PMB)Cl l'intensité totale (polarisation $\sigma+\pi$) normalisée diffractée par les pics d'ordre demi-entier à produit des ajustements moins bons (Figure 4.50).

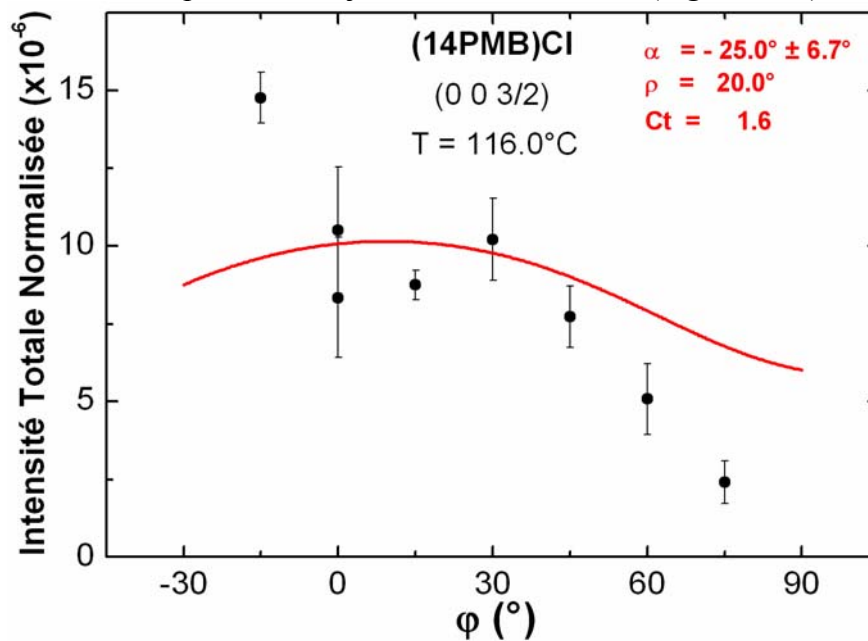


Figure 4.50 – Ajustement de l'intensité totale ($\sigma+\pi$) du pic de Bragg d'ordre 3/2 diffractée par le (14PMB)Cl, à $T=116.0^\circ\text{C}$. Distribution d'orientation Gaussienne + Constante. Paramètre utilisé : $\theta=4.100^\circ$;

- $\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$ vs φ

Le rapport d'intensités ($\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$) des profils de polarisation peut aussi se justifier correctement (Figure 4.51), dans le cadre de la structure SmC_SP_A.

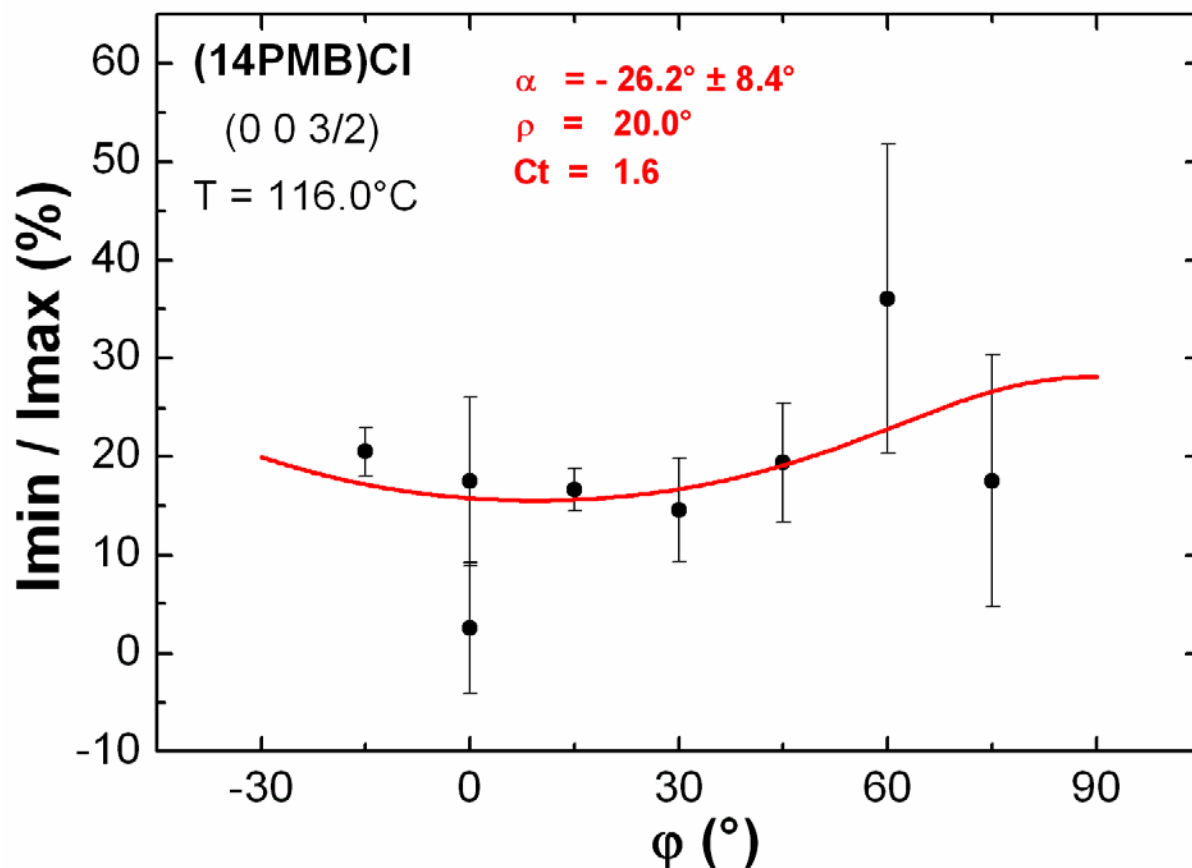


Figure 4.51 – Ajustement du rapport d'intensités ($\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$) du pic de Bragg d'ordre 3/2 diffracté par le (14PMB)Cl, à $T=116.0^{\circ}\text{C}$. Distribution d'orientation Gaussienne + Constante. Paramètre utilisé : $\theta=4.100^{\circ}$;

On arrive donc à trouver un jeu de paramètres qui produit un ajustement acceptable de toutes les données expérimentales dans le cadre de la structure Antiferro-Synclinique (SmC_SP_A) pour le (14PMB)Cl. Cependant, la petite fenêtre d'ajustement en φ , due à la petite quantité de données accumulées, ne nous permet pas de déterminer avec précision les paramètres du modèle.

Il faut noter que le matériau (14PMB)Cl a été étudié par Blinov *et al.* [4.13]. Ces auteurs suggèrent que la structure de la phase B₂ pourrait être SmC_AP_A, avec une coexistence des deux chiralités droite et gauche au sein d'un même échantillon. Cette hypothèse – qui produirait une polarisation π uniforme – n'est pas compatible avec nos mesures. Toutefois, une coexistence des deux structures SmC_SP_A (nécessaire pour expliquer une polarisation variable) et SmC_AP_A (compatible avec les observations de Blinov *et al.*) n'est pas à exclure. Une étude plus complète de la polarisation est nécessaire pour étudier cette hypothèse.

4.4.2 Structure SmC_AP_F

Pour la structure SmC_AP_F le modèle prévoit une polarisation qui pourrait être elliptique selon les valeurs des paramètres du modèle. Ainsi, si l'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ est réelle on est dans le cas de polarisation linéaire, en particulier, si $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A} = 1$ on tombe sur les mêmes équations que pour la structure SmC_SP_A . Plus généralement, tout couple de solutions réelles $\left(\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}, \alpha\right)$ qui conserve la valeur $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A \cdot \tan \alpha}$ donne les mêmes courbes. Si $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ a une composante imaginaire on est dans le cas de polarisation elliptique. En ce qui suit on va examiner les données obtenues pour chaque produit à la lumière du modèle pour la structure SmC_AP_F en comparant le cas de polarisation linéaire au cas de polarisation elliptique.

a) Structure $\text{SmC}_A\text{P}_F - (16\text{OTBB})_2$

Dans cette partie, on fait des ajustements des données de rotation de polarisation, de l'intensité totale diffractée et du rapport d'intensités obtenues pour le $(16\text{OTBB})_2$.

- $\Delta\Psi$ vs φ

L'effet de rotation de polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon peut être bien expliqué dans le cadre de la structure SmC_AP_F , seulement dans le cas de polarisation linéaire *Figure 4.52*.

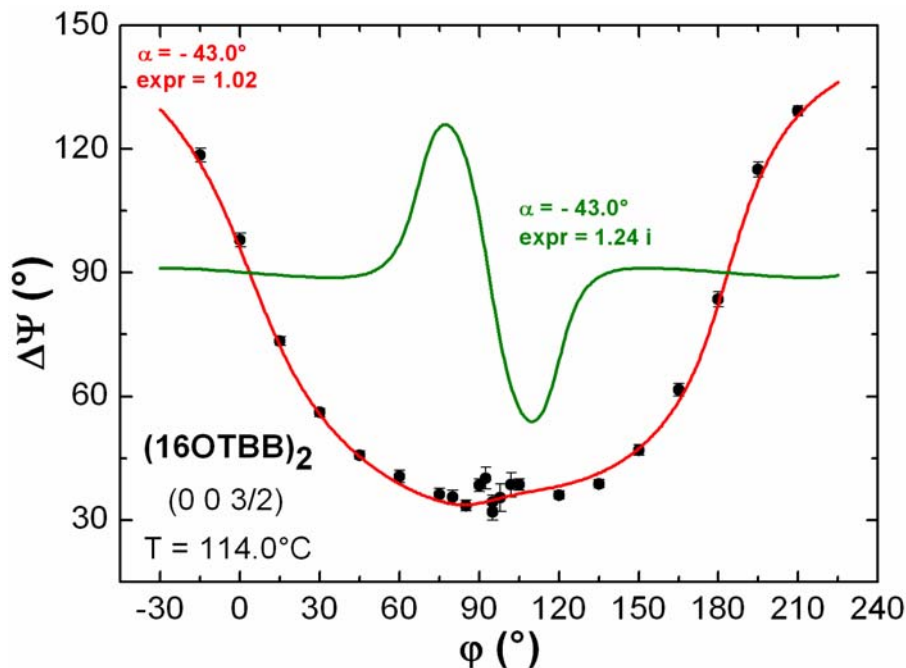


Figure 4.52 – Ajustement à l'expression (4.44) des rotations de polarisation ($\Delta\Psi$) obtenues pour l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Les deux courbes présentées correspondent à différentes valeurs de l'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ (nommée *expr* dans la figure). La ligne rouge est le meilleur ajustement (*expr* est réelle, polarisation linéaire). La ligne verte est une simulation (*expr* complexe, polarisation elliptique). Paramètres: $\theta=5.143^\circ$, $\rho=19.3^\circ$, $Ct=0.34$, $d\varphi=86.5^\circ$, $\beta=20^\circ$, $d=42 \text{ \AA}$, $a=9 \text{ \AA}$;

- $I_{\text{Totale}} \text{ vs } \varphi$

L'intensité totale (polarisation $\sigma+\pi$) normalisée diffractée par les pics d'ordre demi-entier à produit des ajustements plus ou moins équivalents par rapport à la nature de la polarisation linéaire ou elliptique (*Figure 4.53*).

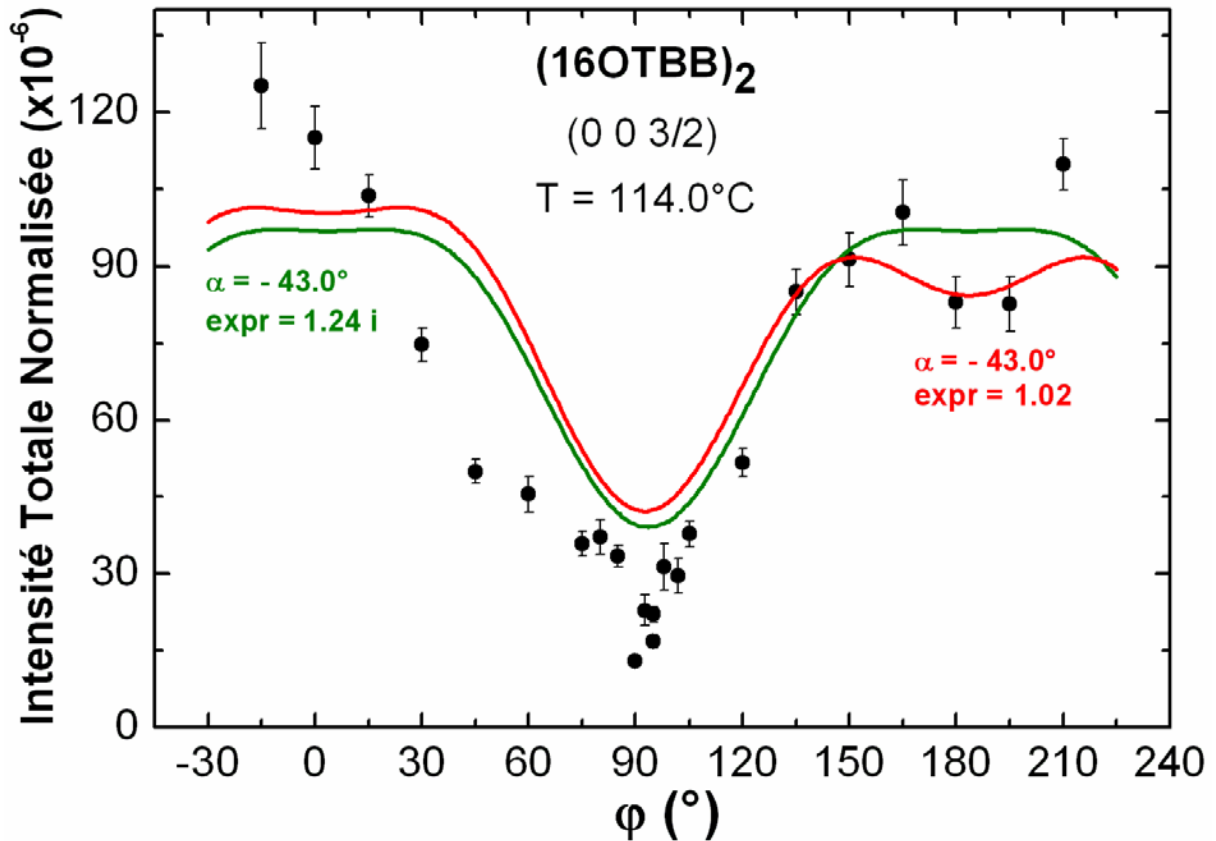


Figure 4.53 – Ajustements de l'intensité totale ($\sigma+\pi$) diffractée obtenue pour l'échantillon E de $(16\text{OTBB})_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Les deux courbes présentées correspondent à différentes valeurs de l'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ (nommée *expr* dans la figure). La ligne rouge est le meilleur ajustement (*expr* est réelle, polarisation linéaire). La ligne verte est une simulation (*expr* complexe, polarisation elliptique). Paramètres utilisés : $\theta=5.143^\circ$, $\rho=19.3^\circ$, $Ct=0.34$, $d\varphi=86.5^\circ$, $\beta=20^\circ$, $d=42 \text{ \AA}$, $a=9 \text{ \AA}$;

- $\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}} \text{ vs } \varphi$

Le rapport d'intensités ($\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}}$) des profils de polarisation peut se justifier, dans le cadre de la structure SmC_sP_A , pour le cas de polarisation linéaire, *Figure 4.54*.

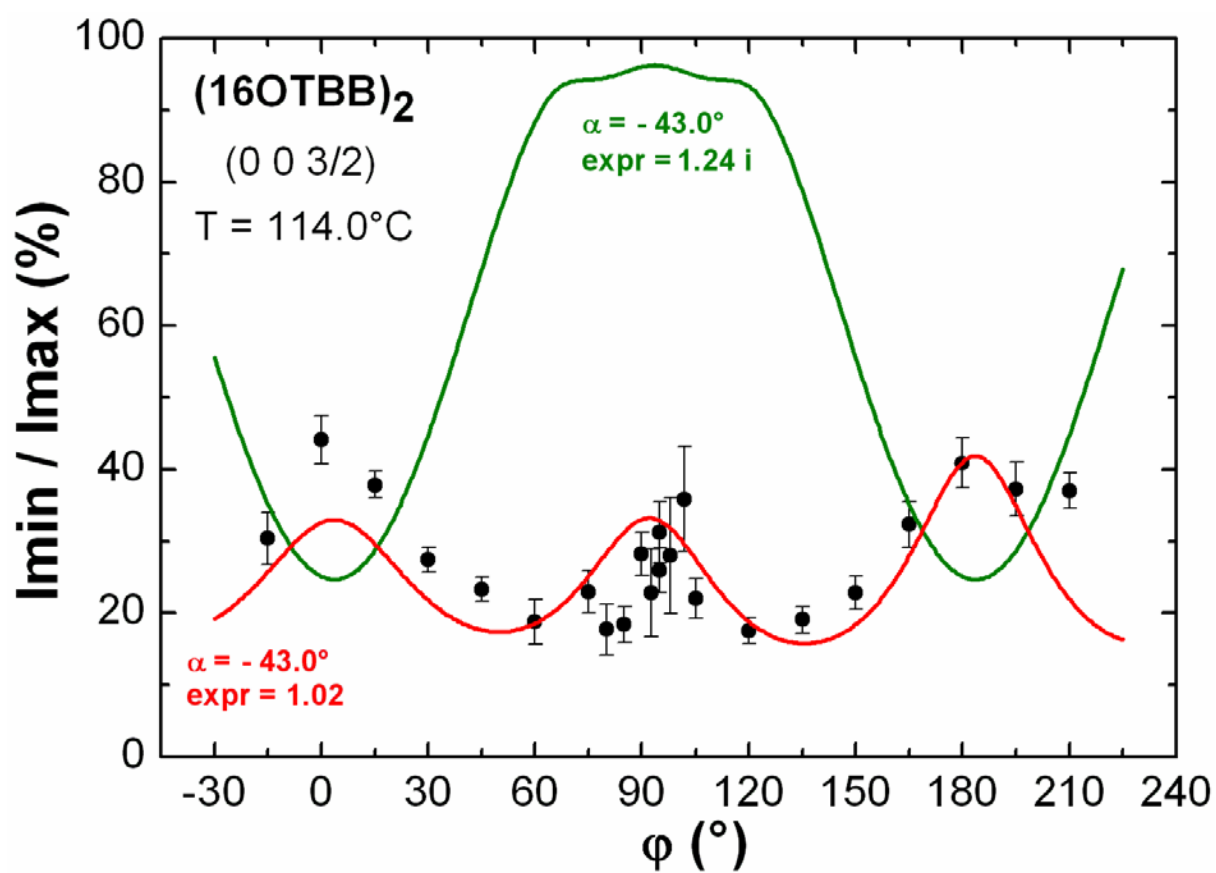


Figure 4.54 – Ajustements du rapport d'intensités ($\frac{I_{Min}}{I_{Max}}$) obtenu pour l'échantillon E de $(16OTBB)_2$, à $T=114.0^\circ\text{C}$. Les deux courbes présentées correspondent à différentes valeurs de l'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ (nommée *expr* dans la figure). La ligne rouge est le meilleur ajustement (*expr* est réelle, polarisation linéaire). La ligne verte est une simulation (*expr* complexe, polarisation elliptique). Paramètres utilisés : $\theta=5.143^\circ$, $\rho=19.3^\circ$, $Ct=0.34$, $d\varphi=86.5^\circ$, $\beta=20^\circ$, $d=42 \text{ \AA}$, $a=9 \text{ \AA}$;

On constate que les profils expérimentaux sont bien reproduits par le modèle, pour la structure Anticlinique Ferro (SmC_{APF}), seulement quand les paramètres d'ajustement sont tels que la polarisation du faisceau diffracté est linéaire. Le cas plus général de polarisation elliptique produit des courbes qui ne sont pas en accord avec les données expérimentales pour le $(16OTBB)_2$. Aucun bon ajustement associé à des valeurs complexes de *expr* (avec une partie imaginaire non négligeable) a été trouvé.

b) Structure SmC_AP_F - (14PMB)Cl

Dans cette partie on présente les ajustements du modèle pour la structure SmC_AP_F aux données expérimentales obtenues pour le (14PMB)Cl. Parce que la molécule banane de (14PMB)Cl a un seul atome résonant (atome de chlore) on peut utiliser le facteur de structure pour un ou deux atomes résonants, comme discuté précédemment. Cependant, l'utilisation d'un facteur de structure ou l'autre va juste influencer les valeurs des paramètres d'ajustement tels que les susceptibilités moléculaires F_u et F_v (qu'on ne peut pas mesurer) et pas le profil des données expérimentales. Ainsi, dans ce qui suit on présente les ajustements résultants du modèle basé sur le facteur de structure d'une molécule avec deux atomes résonants. Les ajustements présentés correspondent seulement au cas de polarisation elliptique puisque on a déjà vu que le cas de polarisation linéaire produit des ajustements similaires aux présentés précédemment pour la structure SmC_SP_A, *Figure 4.49* à *Figure 4.51*.

- $\Delta\Psi$ vs φ

Le profil expérimental de rotation de polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon est raisonnablement bien expliqué dans le cadre de la structure SmC_AP_F, *Figure 4.55*.

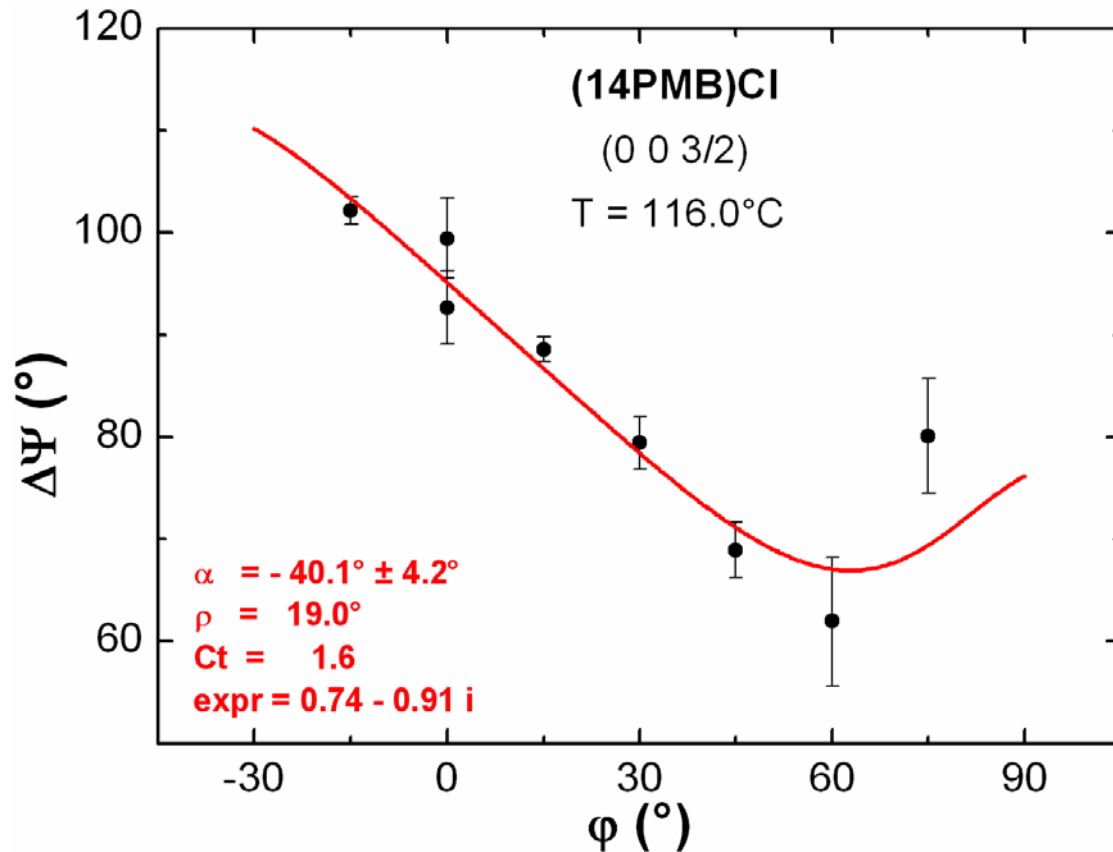


Figure 4.55 – Ajustement à l'expression (4.44) des rotations de polarisation ($\Delta\Psi$) en fonction de l'angle azimutal (φ) obtenues pour le (14PMB)Cl, à $T=116.0^\circ\text{C}$. L'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ (nommée expr sur la figure) a une composante imaginaire: on est dans le cas de polarisation elliptique. Paramètres : $\theta=4.100^\circ$, $\rho=19.3^\circ$, $Ct=0.34$, $d\varphi=86.5^\circ$, $\beta=20^\circ$, $d=46 \text{ \AA}$, $a=2 \text{ \AA}$;

Ce paramétrage, correspondant à une polarisation elliptique, paraît satisfaisant sur $\Delta\Psi$. Pour être tout à fait convaincant il doit expliquer les profils d'intensité totale et le rapport d'intensités avec le même jeu de paramètres.

- $I_{\text{Totale}} \text{ vs } \varphi$

Le profil d'intensité totale (polarisation $\sigma+\pi$) normalisée diffractée par les pics d'ordre demi-entier à produit des ajustements moins bons (*Figure 4.56*).

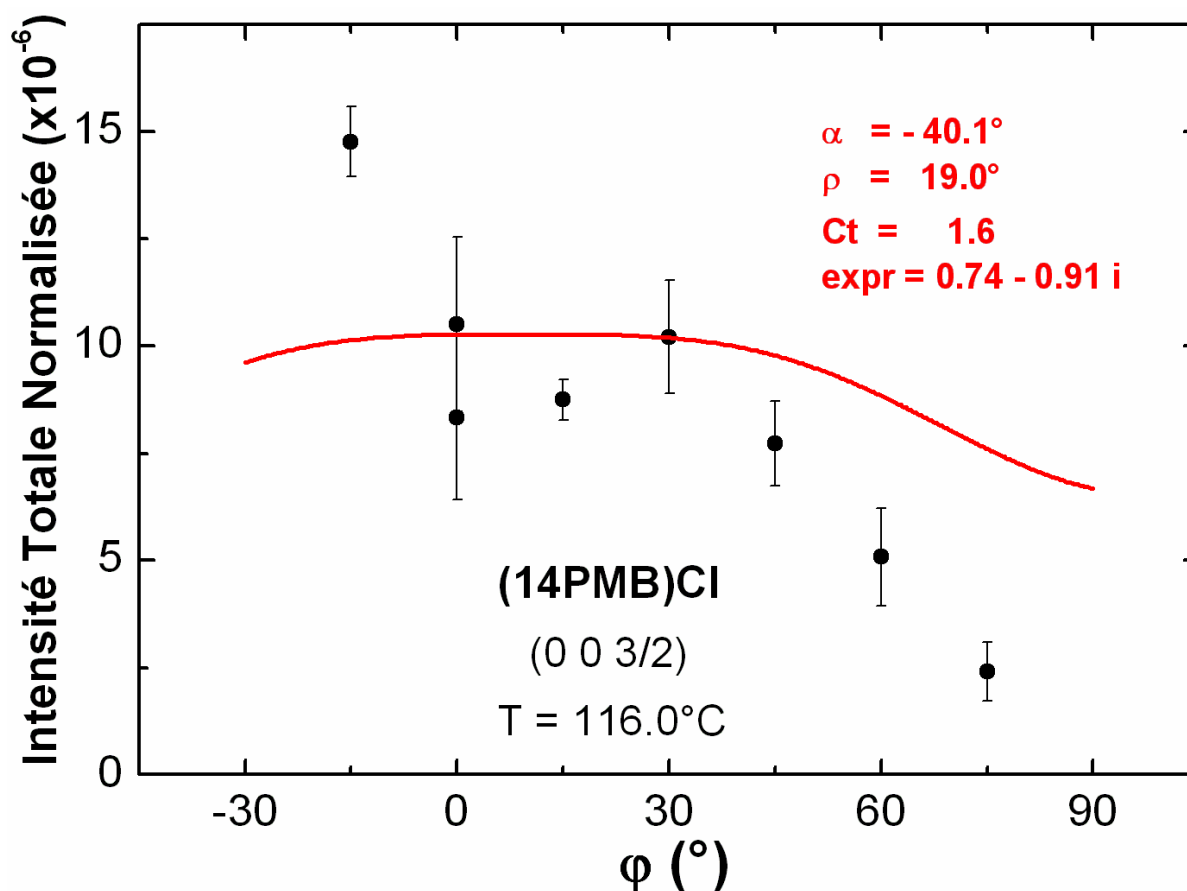


Figure 4.56 – Ajustement de l'intensité totale ($\sigma+\pi$) du pic de Bragg d'ordre 3/2 diffracté par le (14PMB)Cl, à $T=116.0^{\circ}\text{C}$. L'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ (nommée *expr* sur la figure) a une composante imaginaire donc on est dans le cas de polarisation elliptique. Paramètres : $\theta=4.100^{\circ}$, $\rho=19.3^{\circ}$, $Ct=0.34$, $d\varphi=86.5^{\circ}$, $\beta=20^{\circ}$, $d=46 \text{ \AA}$, $a=2 \text{ \AA}$;

- $\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}} \text{ vs } \varphi$

Le rapport d'intensités ($\frac{I_{\text{Min}}}{I_{\text{Max}}}$) des profils de polarisation n'est pas justifié (*Figure 4.57*), dans le cadre de la structure $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{F}}$, dans le cas de polarisation elliptique.

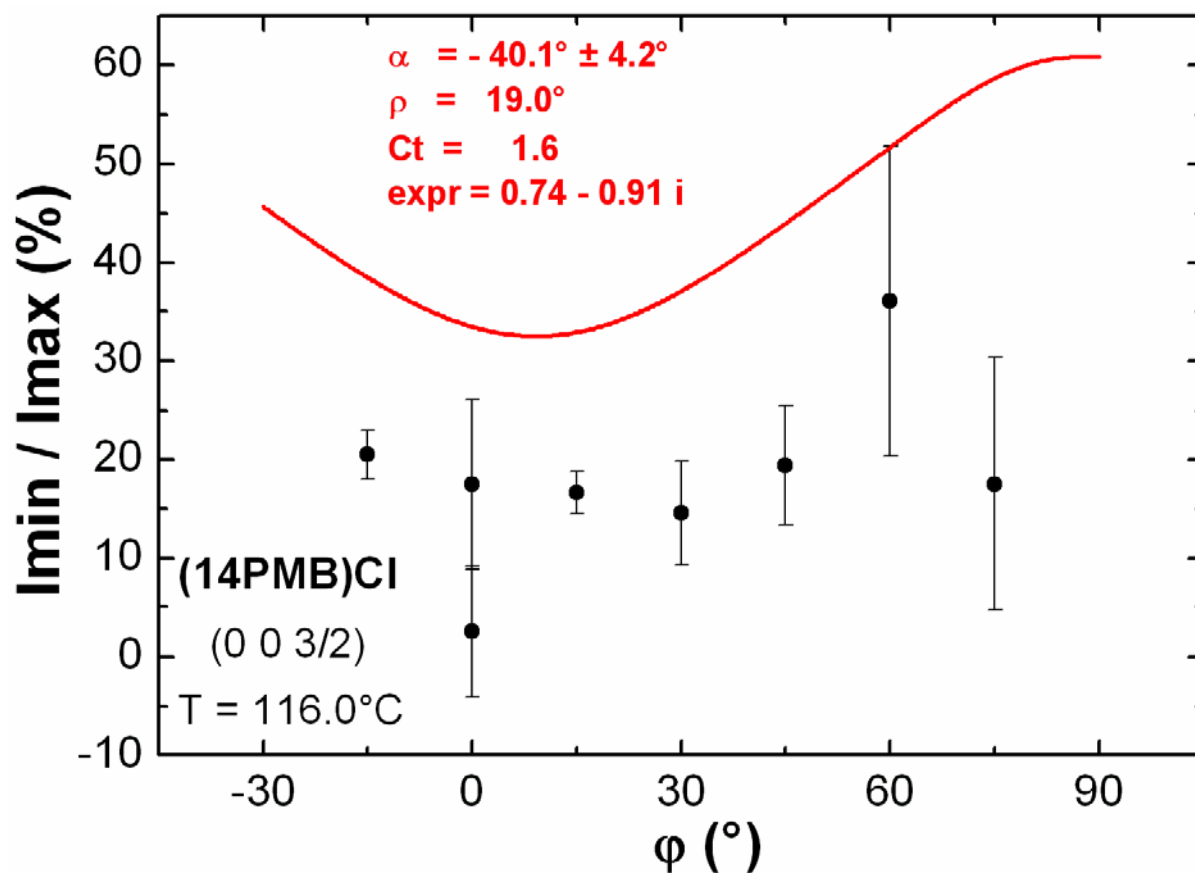


Figure 4.57 – Ajustement du rapport d'intensités du pic de Bragg d'ordre 3/2 diffracté par le (14PMB)Cl, à $T=116.0^\circ\text{C}$. L'expression $\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A}$ (nommée *expr* dans la figure) a une composante imaginaire donc on est bien dans le cas de polarisation elliptique. Paramètres utilisés : $\theta=4.100^\circ$, $\rho=19.3^\circ$, $Ct=0.34$, $d\varphi=86.5^\circ$, $\beta=20^\circ$, $d=46 \text{ \AA}$, $a=2 \text{ \AA}$;

Le cas plus général de polarisation elliptique du modèle pour la structure Anticlinique-Ferro, SmC_{AF} , produit des courbes qui ne sont pas en accord avec les données expérimentales pour le (14PMB)Cl.

4.5 Conclusion

L'objectif de ce travail était de trouver la bonne structure pour la phase B_2 parmi les 4 structures (*Figure 4.2*) proposées en s'appuyant sur des expériences de mesure de polarisation des pics résonants d'ordre demi-entier diffractés par l'échantillon.

Dans le cours des expériences une forte dépendance des données par rapport à l'angle azimutal de l'échantillon a été observée. Il faut rappeler que dans des systèmes chiraux l'hélice causée par la chiralité rend toute rotation azimutale sans effet. Il est aussi remarquable qu'une méthode de préparation de l'échantillon aussi rustique arrive à bien aligner, d'une part les couches smectiques et d'une autre part les molécules dans le plan des couches, même si les analyses indiquent la présence d'une ample distribution d'orientation.

La présence de pics résonants d'ordre demi-entier permet d'éliminer sans ambiguïté la structure Synclinique-Ferro ($SmC_S P_F$) en accord avec des résultats antérieurs [4.8].

Aucune des trois autres structures n'est directement compatible avec nos observations sans hypothèse supplémentaire. L'hypothèse qui nous paraît la plus naturelle consiste à supposer que l'orientation azimutale de l'échantillon (dans le plan des couches) est imparfaite et se répartit suivant une distribution dont nous ignorons la forme. La simulation de cette distribution inconnue par une Gaussienne superposée à un fond continu donne des interprétations raisonnables de nos observations. D'autres types d'hypothèses ne sont cependant pas à exclure.

L'observation d'une rotation de polarisation incompatible avec une polarisation π permet d'éliminer la structure Anticlinique-Antiferro ($SmC_A P_A$) homogène pour la phase B_2 ,

En s'appuyant sur le modèle développé des ajustements ont été réalisés sur plusieurs données expérimentales en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon de façon à discerner la bonne structure entre les deux restantes : Synclinique-Antiferro ($SmC_S P_A$) et Anticlinique-Ferro ($SmC_A P_F$). Ainsi, la rotation de polarisation, l'intensité totale diffractée et le rapport d'intensités expérimentales ont été comparés à ceux prévus par le modèle pour chacune des deux structures.

Le modèle prévoit que les pics résonants d'ordre demi-entier possèdent une polarisation linéaire pour la structure $SmC_S P_A$. Pour la structure $SmC_A P_F$ le modèle prévoit que les pics résonants d'ordre demi-entier doivent posséder en général une polarisation elliptique ou une polarisation linéaire si les paramètres de l'ajustement vérifient une condition particulière $\left(\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A} \in \mathfrak{R}\right)$. Si les paramètres d'ajustement vérifient $\left(\frac{2B \cdot \sin \alpha}{i \cdot A} = 1\right)$ les expressions obtenues pour la structure $SmC_A P_F$ sont équivalentes à celles de la structure $SmC_S P_A$ (en tournant φ de 90 degrés).

Pour la structure $SmC_S P_A$, les ajustements réalisés à partir du modèle reproduisent raisonnablement les données expérimentales en incorporant l'hypothèse de distribution d'orientation azimutale des molécules. Des imperfections demeurent, notamment dans l'ajustement de la variation de l'intensité totale diffractée en fonction de la rotation azimutale

de l'échantillon. Nous les attribuons à l'impossibilité de modéliser parfaitement le profil – inconnu et non reproductible – de la distribution d'orientation de l'échantillon.

Pour la structure SmC_AP_F , et d'après les ajustements réalisés le modèle arrive à justifier les données si et seulement si les paramètres d'ajustement sont tels que la polarisation des pics d'ordre demi-entier est linéaire, comme pour la structure SmC_SP_A . Le nombre de paramètres à ajuster est cependant augmenté de deux unités par rapport au cas SmC_SP_A (partie réelle et imaginaire d'un paramètre supplémentaire). Le cas plus général de polarisation elliptique n'est pas en accord avec les données expérimentales obtenues.

Dans le cadre de notre hypothèse d'une distribution d'orientation on conclut donc, que, des quatre structures proposées, la Synclinique-Antiferro (SmC_SP_A) est, plus probablement, la bonne structure pour la phase B_2 . On remarque que des études électro-optiques antérieures [4.12] confirment le caractère antiferroélectrique de la phase B_2 .

D'autres types d'hypothèses existent qui pourraient aussi, sur le principe, interpréter les données expérimentales. En particulier Blinov *et al* [4.13] proposent la présence de domaines de différentes structures dans la phase B_2 . Des travaux de modélisation additionnels seraient nécessaires pour vérifier la compatibilité de cette hypothèse avec nos données expérimentales.

La utilisation d'un faisceau incident polarisé π peut servir à tester encore plus le modèle. En effet, le même jeu de paramètres doit justifier les données pour les deux cas de polarisation incidente. Cependant, l'effet de rotation de polarisation en fonction de l'angle azimutal de l'échantillon pour un faisceau incident polarisé π doit être, selon le modèle, beaucoup plus faible (comme le montre la *Figure 4.16*) que celui observé dans les expériences présentés dans ce chapitre pour un faisceau incident polarisé σ .

4.6 Bibliographie

- [4.1] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1996, p1231
- [4.2] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, **11**, 1999, p707
- [4.3] D. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N.A. Clark, E. Körblova, D.M. Walba, *Science*, **278**, 1997, p1924
- [4.4] J.-P. Bedel, Thèse de l'université de Bordeaux I, n° 2247, 2000
- [4.5] H.R. Brand, P.E. Cladis, H. Pleiner, *Eur. Phys. J. B*, **6**, 1998, p347 (1998)
- [4.6] V. E. Dmitrienko, *Acta Cryst.*, **A40**, 1984, p89
- [4.7] (a) P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, C.C. Huang and L. Furenlid, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1998, p1015 (b) 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**, 1999, p6793
- [4.8] A. Cady, R. Pindak, W. Caliebe, P. Barois, W. Weissflog, H. T. Nguyen and C. C. Huang, *Liquid Crystals*, **29**, n° 8, 2002, p1101-1104
- [4.9] J. García, G. Subías, M.G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J.L. Hodeau, J. Blasco, M.C. Sanchez, and J.F. Béar, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2000, p578
- [4.10] A.-M. Levelut and B. Pansu, *Phys. Rev. E*, **60**, n° 6, 1999, p6803-6815
- [4.11] G. Pelzl, S. Diele, S. Grande, A. Jackli, Ch. Lischka, H. Kresse, H. Scmalfuss, I. Wirth et W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, **26**, 1999, p401
- [4.12] J.C. Rouillon, J.P. Marcerou, M. Laguerre, H.T. Nguyen, Achard M.F., *J. Mater. Chem.*, **11**, 2001, p2946
- [4.13] L. Blinov, M. Barnik, E. Bustamante, G. Pelzl et W. Weissflog, *Phys. Rev. E*, **67**, 2003, p021706

Chapitre 5

Séparation de phases dans des Mélanges Binaires de Cristaux Liquides

Table des Matières

CHAPITRE 5 – SEPARATION DE PHASES DANS DES MELANGES BINAIRES DE CRISTAUX LIQUIDES	143
5.1 INTRODUCTION	147
5.2 BASES THEORIQUES	149
5.2.1 LA THERMODYNAMIQUE DE BASE	149
5.2.2 DIAGRAMME DE PHASES – CORPS PUR	150
5.2.3 DIAGRAMME DE PHASES – MELANGE BINAIRE	151
5.2.4 TRANSITIONS DE PHASE	152
5.2.5 PARAMETRE D'ORDRE	152
5.2.6 THEORIE DE LANDAU DES TRANSITIONS DE PHASE	153
5.2.7 CLASSES D'UNIVERSALITE ET LOIS D'ECHELLE	156
5.2.8 MOUILLAGE DANS LES SYSTEMES BINAIRES ISOTROPES	156
5.3 SYSTEME	159
5.3.1 F ₄ H ₄	159
5.3.2 10OCB	160
5.3.3 MELANGE F ₄ H ₄ -10OCB	161
5.4 MODELE	163
5.4.1 DENSITE D'ENERGIE	164
a) Paramètre d'ordre de mélange (<i>m</i>)	164
b) Paramètre d'ordre (Δm) fonction de la position	169
c) Paramètre d'ordre smectique (Ψ) et couplage ($\Delta m, \Psi$)	169
d) Interactions aux interfaces	170
e) Potentiel chimique imposé ou Conservation de la Masse	171
5.4.2 MODELE SIMPLIFIE	172
a) Equations d'Euler-Lagrange	172
b) Modèle avec conservation de masse – $T > T_c$	173
c) Modèle sans conservation de masse – $T > T_c$	174
d) Profils de concentration	175
5.4.3 PROFILS DE DIFFRACTION X	177
a) Densité électronique	177
b) Calcul de la réflectivité – Méthode de Parrat	179
c) Réflectivité X des cas modélisés	181
5.5 EXPERIENCES D'OPTIQUE	183

5.6	EXPERIENCES DE REFLECTIVITE DE RAYONS X	185
5.6.1	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	185
5.6.2	RESOLUTION EXPERIMENTALE.....	186
5.6.3	ECHANTILLONS.....	187
5.6.4	REFLECTIVITE X - F ₄ H ₄ PUR.....	188
5.6.5	REFLECTIVITE X - 10OCB PUR.....	188
5.6.6	REFLECTIVITE X - MELANGE CRITIQUE.....	189
a)	<i>Phase SmA homogène.....</i>	<i>189</i>
b)	<i>Coexistence de phases SmA-SmA.....</i>	<i>190</i>
c)	<i>Evolution temporelle.....</i>	<i>190</i>
d)	<i>Pics de Bragg stationnaires</i>	<i>191</i>
e)	<i>Epaisseur du film</i>	<i>193</i>
f)	<i>Profil vertical.....</i>	<i>193</i>
g)	<i>Films épais (expériences à Montpellier).....</i>	<i>196</i>
5.7	DISCUSSION.....	197
5.7.1	MICROSCOPIE OPTIQUE	197
5.7.2	REFLECTIVITE DE RAYONS X.....	198
5.8	CONCLUSION	201
5.9	BIBLIOGRAPHIE	203

5.1 Introduction

Les points critiques de démixtion dans les mélanges binaires de fluides isotropes sont relativement classiques et ont été largement étudiés [5.1-5.9]. Le paramètre fondamental, défini comme l'écart à la concentration critique ($\phi - \phi_c$), est une quantité scalaire. Ses propriétés critiques entrent dans la classe d'universalité d'Ising à trois dimensions.

Le cas d'une séparation de phases de fluides ordonnés comme les Smectiques A est beaucoup moins classique. En particulier, il a été montré que la présence de l'ordre unidimensionnel de la phase SmA est de nature à changer les propriétés du processus de démixtion comme la classe d'universalité [5.10] et, par conséquent, modifier l'évolution des paramètres critiques en s'approchant de la température critique. La rareté de tels systèmes est la principale raison pour laquelle ses propriétés sont assez inconnues.

Il y a plus d'une dizaine d'années, P. Gorria et G. Sigaud au CRPP ont découvert l'existence d'un tel point critique dans des smectiques A thermotropes [5.11, 5.12]. Les études des propriétés critiques avaient été entreprises par diffraction X dans des capillaires. L'évolution du vecteur d'onde en phase homogène ainsi que son éclatement lors de la séparation de phases avaient été déterminés. Les profils des raies de diffraction en s'approchant du point critique montraient que le facteur de compressibilité des couches diminuait fortement [5.11, 5.12]. Cependant la faible intensité diffusée n'avait pas permis de mesurer les exposants critiques.

En 2000, Anne Doat, dans son stage de DEA [5.13] sous la direction du Dr. P. Barois, a entrepris l'étude par diffraction X de ce mélange en géométrie de film smectique suspendu. L'ordre imposé par cette géométrie a permis de multiplier l'intensité diffractée par un facteur de l'ordre de 1000. L'intention était de déterminer le facteur de compressibilité à l'approche du point critique. Mais, en présence d'un film mince ordonné, le processus de démixtion avait changé. Ils soupçonnaient la présence d'un gradient de concentration le long de la normale aux couches dû aux différentes tensions de surface des composants du mélange.

Trois années plus tard, au début de cette thèse, nous avons entamé la modélisation du profil de concentration dans le film en phase homogène (au dessus de la température critique), en tenant compte des différentes tensions de surface, notre objectif étant de caractériser et comprendre les profils de concentration à l'approche du point critique. Il s'agit d'un problème bien original et intéressant mais aussi complexe et difficile à traiter du point de vue expérimental et théorique. Plusieurs aspects doivent être considérés dans la modélisation du système :

- Mélange binaire à l'approche du point critique ;
- Interactions aux interfaces ;
- Gradient de concentration ;
- Equilibre entre le ménisque et le film ;
- Paramètre d'ordre smectique ;
- Transitions de mouillage en dessous de la température critique ;

Dans ce travail nous suggérons un point de départ pour modéliser le système où tous ces éléments sont inclus. La complexité du problème ne facilite pas sa résolution. Comme première approche à la modélisation du système nous présentons ensuite les résultats d'un

modèle qui ne prend pas en compte le paramètre d'ordre smectique. Ainsi, dans cette première étape nous analysons le comportement du mélange smectique binaire expérimental par un modèle de mélange binaire de fluides isotropes.

En dessous de la température critique un phénomène intéressant, compatible avec la théorie de mouillage de Cahn pour les mélanges binaires isotropes, semble avoir lieu. Pendant ce travail plus d'informations ont été obtenues sur la dynamique de séparation de phases du système en géométrie de film suspendu.

Dans ce chapitre nous commençons par l'introduction des notions de base nécessaires à l'étude de ce problème. Le système smectique binaire est ensuite présenté. Le modèle développé pour le profil de concentration dans la direction perpendiculaire au plan du film est expliqué suivi de la présentation des expériences d'optique et de réflectivité X. On termine par une discussion du travail effectué et une conclusion.

5.2 Bases Théoriques

Dans cette partie on présente les notions de thermodynamique nécessaires à la compréhension de notre approche à l'étude de la séparation de phases dans des mélanges binaires de cristaux liquides. On commence par la présentation des notions de base : potentiels thermodynamiques, diagrammes de phase d'un corps pur et d'un mélange binaire, point critique, transitions de phase et paramètre d'ordre. On présente ensuite une formulation de la théorie de champ moyen très puissante pour l'analyse thermodynamique d'un système : la théorie de Landau des transitions de phase. On parle aussi de la théorie de Cahn sur les transitions de mouillage, importante pour l'interprétation de nos résultats.

5.2.1 La thermodynamique de base

La thermodynamique s'intéresse aux propriétés des systèmes macroscopiques et à leur évolution vers l'équilibre. Dans un système en équilibre thermodynamique les propriétés macroscopiques ne varient pas au cours du temps. La thermodynamique établit le lien entre une multitude de différents états microscopiques d'un système (de l'ordre du nombre d'Avogadro, $N_A=6.022 \cdot 10^{23}$) et un petit nombre de propriétés qui caractérisent macroscopiquement le système. Une fonction d'état thermodynamique décrit un système macroscopique en équilibre en fonction des paramètres thermodynamiques comme la température (T), l'entropie (S), la pression (p), le volume (V), le potentiel chimique (μ) ou le nombre de moles (n , égale au nombre de molécules, N , divisé par le nombre d'Avogadro, N_A). Pour un corps pur, trois paramètres suffisent pour décrire macroscopiquement le système. Plusieurs fonctions d'état existent (*Tableau 5.1*), reliées entre elles par des transformations de Legendre. Les différentes fonctions décrivent le même système macroscopique en fonction de différents jeux de variables, une par paire de variables conjuguées : (T , S), (p , V) et (μ , n). Il est important de distinguer deux types de variables : celles qui varient proportionnellement à la taille du système, appelées de variables extensives (S , V , n) et celles qui restent inchangées en modifiant la taille du système, appelées de variables intensives (T , p , μ). Chaque équation d'état (*Tableau 5.1*) met en relation une variable extensive et sa variable conjuguée intensive avec la fonction d'état respective, elle aussi extensive. On peut noter que le rapport de deux paramètres extensifs est intensif alors que le rapport d'un paramètre extensif avec un paramètre intensif est extensif. L'état d'équilibre du système correspond au minimum de la fonction d'état (ou maximum dans le cas de l'entropie). L'équilibre thermodynamique est atteint, en effet, à trois composants : thermique, mécanique ou osmotique associés à l'évolution des variables intensives T , p et μ respectivement [5.14]. Quand un système passe d'un état d'équilibre à un autre, par changement des paramètres thermodynamiques, on dit qu'il subit une transformation. On parle de système fermé quand la quantité de matière, N , reste constante lors de la transformation. Plusieurs transformations particulières peuvent être définies. Ainsi, une transformation isotherme s'effectue à température constante, une transformation isobare à pression constante, une transformation isochore à volume constant et une transformation adiabatique s'effectue sans échanges de chaleur avec l'extérieur.

<p><i>Energie Interne</i> → $U_{(S,V,N)} = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N$</p> <p>$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN$</p> <p>$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$; $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$; $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$</p>	<p><i>Entropie</i> → $S_{(U,V,N)} = \frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V - \frac{\mu}{T} \cdot N$</p> <p>$dS = \frac{1}{T} \cdot dU + \frac{p}{T} \cdot dV - \frac{\mu}{T} \cdot dN$</p> <p>$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$; $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$; $\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$</p>
<p><i>Enthalpie</i> → $H_{(S,p,N)} = U + p \cdot V$</p> <p>$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN$</p> <p>$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N}$; $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}$; $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p}$</p>	<p><i>Energie Libre</i> → $F_{(T,V,N)} = U - T \cdot S$</p> <p>$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN$</p> <p>$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$; $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$; $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$</p>
<p><i>Enthalpie Libre</i> → $G_{(T,p,N)} = F + p \cdot V$</p> <p>$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN$</p> <p>$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$; $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$; $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$</p>	<p><i>"Grand Potentiel"</i> → $J_{(T,V,\mu)} = F - \mu \cdot N$</p> <p>$dJ = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu$</p> <p>$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}$; $p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu}$; $N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}$</p>

Tableau 5.1 - Fonctions d'état thermodynamiques

5.2.2 Diagramme de Phases – Corps Pur

Un même système peut présenter différents états d'équilibre, selon les valeurs des paramètres thermodynamiques (T, S, p, V, μ ou n). Les différents états d'équilibre d'un système peuvent être représentés dans un diagramme de phases qui relie de manière univoque un jeu de paramètres thermodynamiques (deux pour un corps pur lorsque le nombre d'atomes est fixé) à l'état d'équilibre du système étudié. La *Figure 5.1* montre, comme exemple, un schéma du bien connu diagramme de phases de l'eau, en fonction de température et pression.

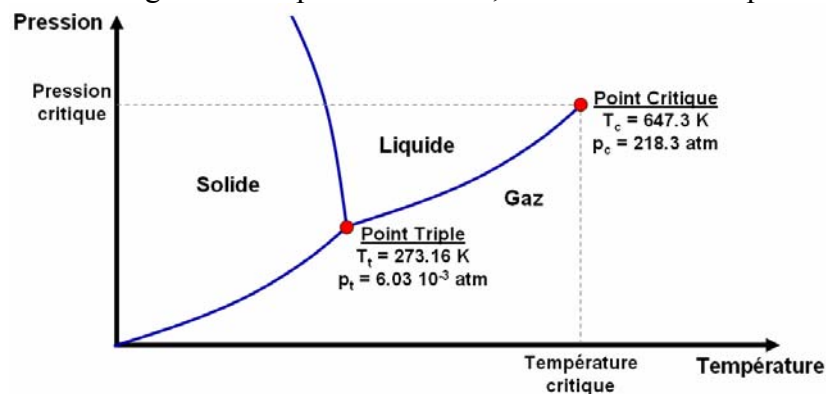


Figure 5.1 – Représentation schématique du diagramme de phases de l'eau;

Les trois états d'équilibre de l'eau : solide, liquide et gaz sont séparés par trois lignes, dites de transition, qui se rencontrent dans un point, appelé point triple. La ligne de transition entre les états liquide et gaz se termine dans un point, appelé point critique, au-delà duquel on ne peut plus faire de distinction entre liquide et gaz. Au fur et à mesure que le liquide est chauffé sa densité diminue pendant que la pression et densité de la vapeur qui se forme augmentent. Les densités du liquide et du gaz deviennent de plus en plus proches jusqu'à la température critique où les deux densités s'égalent et la ligne de transition disparaît.

5.2.3 Diagramme de Phases – Mélange Binaire

Pour décrire macroscopiquement un mélange de r constituants (r corps purs) distincts il faut utiliser $r+2$ variables, par exemple T , V et les r variables $N_1, \dots, N_i, \dots, N_r$. Ainsi, pour un mélange binaire 4 variables thermodynamiques suffisent pour décrire macroscopiquement le système. Si le système binaire est à nombre d'atomes fixé ($N=N_1+N_2$) on peut le décrire avec trois variables thermodynamiques, par exemple : la température, la pression et la concentration. Sur la *Figure 5.2* est présenté le schéma du diagramme de phases d'un mélange binaire à pression constante en fonction de la température et de la concentration.

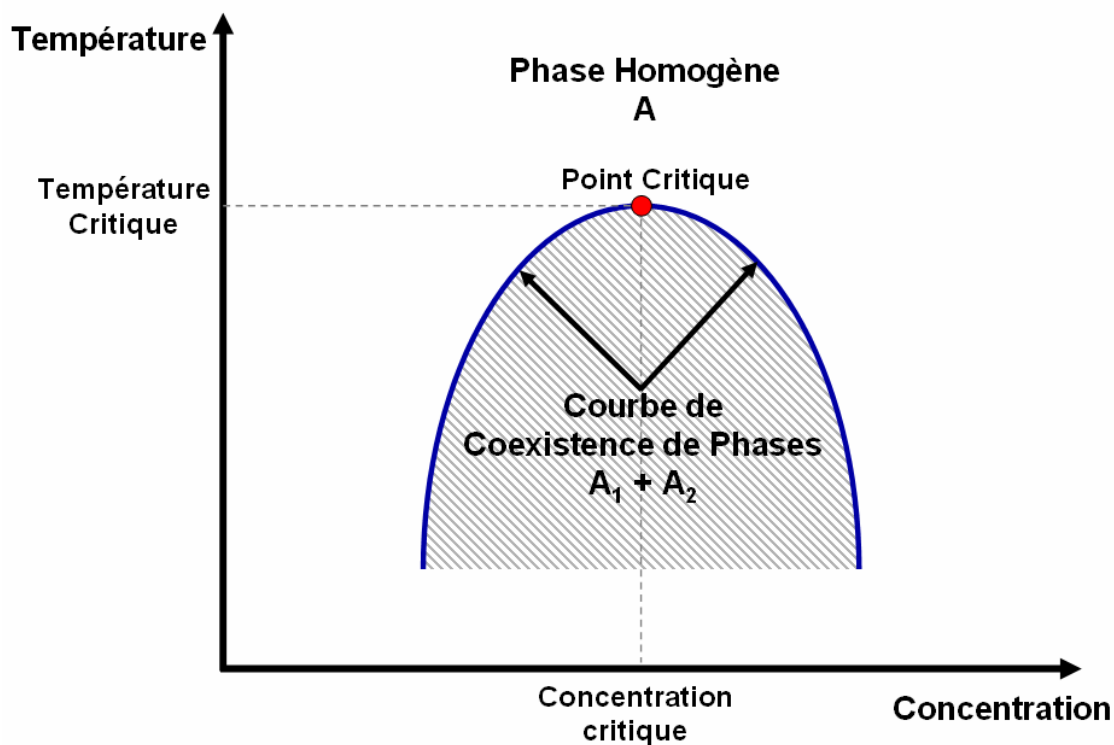


Figure 5.2 – Représentation schématique du diagramme de phases d'un mélange binaire;

A haute température une seule phase (A) existe, correspondant à un mélange homogène. Au-dessous de la température critique, le coût énergétique du mélange qui à haute température est compensé par le gain d'entropie, devient trop important et les phases (A_1 , A_2) se séparent spontanément. Le sommet de la courbe de coexistence de phases constitue un point critique de séparation de phases, au-delà duquel il est impossible de distinguer les deux phases.

5.2.4 Transitions de Phase

Une transition de phase est la transformation entre deux états d'équilibre thermodynamique accompagnée d'une singularité ou discontinuité dans une propriété physique observable [5.15]. En 1933, Ehrenfest [5.16] introduit une classification des transitions de phase à partir d'un potentiel thermodynamique : l'énergie libre (F). Lors d'une transition de phase du premier ordre, l'énergie libre est continue, mais ses dérivées premières par rapport à ses variables d'état sont discontinues. Dans la mesure où la dérivée première de F par rapport à la température est égale à l'opposée de l'entropie, ces transitions sont accompagnées d'un saut ΔS d'entropie, qui se traduit à la température T , par l'existence d'une chaleur latente $L = T \Delta S$. On parle ainsi parfois, pour ces transitions, de transitions de phase avec chaleur latente. Lors d'une transition de phase du second ordre, appelée encore transition de phase continue ou transition de phase critique, l'énergie libre et ses dérivées premières sont continues, mais ses dérivées secondes par rapport à ses variables d'état sont discontinues à la transition [5.17]. Certaines propriétés essentielles de ces deux types de transitions de phase permettent de les différencier [5.18] :

- Lors d'une transition de phase du premier ordre, il y a coexistence entre les deux phases différentes. C'est par exemple le cas de la transition de phase solide/liquide d'un corps pur. Ainsi, lorsqu'un morceau de glace fond, il coexiste avec l'eau liquide tant que la température reste égale à sa température de fusion (0°C à pression ambiante). Au contraire, lors d'une transition du second ordre, il y a passage continu d'une phase à l'autre, sans qu'il n'y ait jamais coexistence des deux phases. C'est le cas de la transition liquide/gaz d'un corps pur lorsque on passe par le point critique de ce corps.
- Lors d'une transition de phase du premier ordre, on peut parfois observer un phénomène d'hystérésis, c'est-à-dire que la transition de la phase de basse température à la phase de haute température n'a pas lieu à la même température que la transition inverse. C'est l'origine du phénomène de surfusion (« supercooling »), s'il n'y a pas d'inhomogénéités pour aider à la nucléation la phase à haute température peut rester stable au dessous de la température de transition. Il est possible d'obtenir de l'eau liquide pure jusqu'à une température de -40°C à la pression atmosphérique [5.15]. Au contraire, une transition de phase du second ordre ne présente aucun phénomène d'hystérésis.

5.2.5 Paramètre d'ordre

La succession des phases, lorsque la température varie, se comprend par une compétition entre l'énergie U , qui favorise l'ordre, et l'entropie S , qui favorise le désordre, dans l'énergie libre $F = U - T S$, dont le minimum définit l'état d'équilibre thermodynamique. L'augmentation de la température donne l'avantage à l'entropie et au désordre. Lorsque la transition de phase s'accompagne d'un changement de symétrie, on peut la décrire par l'évolution d'un paramètre d'ordre qui est nul dans la phase de plus haute symétrie (généralement de plus haute température) et différent de zéro dans la phase de plus basse symétrie. C'est le cas du paramètre d'ordre smectique dans la transition nématique - SmA. La phase SmA est caractérisée par une modulation périodique de la densité électronique $\rho_{(z)}$ selon une direction z orthogonale aux couches. Il est donc possible de développer la densité

électronique $\rho_{(z)}$ en série de Fourier et de choisir comme paramètre d'ordre smectique le mode fondamental ρ_1 de cette série qui s'annule naturellement dans la phase nématique [5.19]. Il s'écrit sous la forme (5.1) où ϕ est une phase arbitraire et $q_z = 2\pi / d_{couche}$ donne la périodicité.

$$\Psi_{(z)} = \psi_{(z)} \cdot e^{i(q_z \cdot z - \phi_{(z)})} \quad (5.1)$$

L'évolution du paramètre d'ordre permet de distinguer entre transitions de premier et second ordre (Figure 5.3). Dans le cas d'une transition du premier ordre le paramètre d'ordre présente une discontinuité pendant qu'il évolue continûment dans une transition de deuxième ordre. La phase désordonnée ou plus symétrique à haute température donne lieu, à une phase ordonnée à plus basse température.

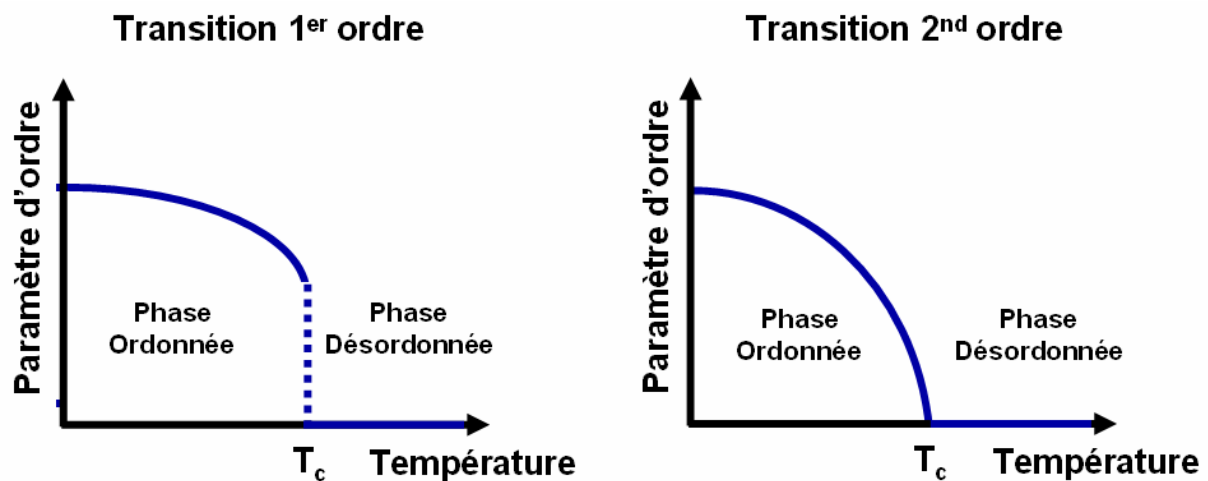


Figure 5.3 – Exemples des profils du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition du premier ordre (Gauche) et pour une transition du second ordre (droite);

Si la transition de phase ne s'accompagne pas de changement de symétrie, on peut généralement définir une grandeur physique qui s'annule au point critique et qui va jouer le rôle de paramètre d'ordre. Ainsi, dans le cas de la transition liquide-gaz, la différence de densité des deux phases $\rho_{liq} - \rho_{gaz}$ joue le rôle de paramètre d'ordre.

5.2.6 Théorie de Landau des Transitions de Phase

Pour résoudre un problème thermodynamique il faut commencer par écrire un potentiel thermodynamique qui décrit complètement le système en étude. Malheureusement, sauf pour les systèmes plus simples, l'écriture d'une fonction d'état qui décrit complètement le système est irréalisable. Ainsi, dans la plupart des cas, des méthodes approximatives sont utilisées. La théorie de champ moyen est une approximation qui néglige les fluctuations du paramètre d'ordre. Elle présente l'énorme avantage d'être mathématiquement accessible, étant presque invariablement la première approche à l'analyse des diagrammes de phase et propriétés thermodynamiques des systèmes inconnus. Plusieurs formulations de la théorie de champ moyen existent, en commençant par l'équation d'état de van der Waals (1873) pour la transition liquide-gaz, la théorie de champ moléculaire pour le ferromagnétisme de Weiss

(1906), la théorie de Bragg-Williams pour un « Ising ferromagnet », etc. Due à sa simplicité la théorie phénoménologique de champ moyen de Landau pour les transitions de phase [5.15] va être utilisée dans ce chapitre. La théorie de Landau est basée sur le développement de l'énergie libre en série de puissances du paramètre d'ordre (m) de la transition en cause (5.2).

$$f_{(T,m)} = f_{(T,m_c)} + \mu \cdot m + \frac{1}{2} r \cdot m^2 + \frac{1}{3} v \cdot m^3 + \frac{1}{4} u \cdot m^4 + \dots \quad (5.2)$$

Landau suppose que l'énergie libre est une fonction analytique qui peut être développée en puissances du paramètre d'ordre et que, proche de la transition, le paramètre d'ordre est suffisamment petit pour que le développement puisse être limité aux ordres les plus bas requis par la symétrie et qui évitent la divergence de l'énergie. Ainsi, pour garantir la stabilité énergétique du système, il faut que le dernier terme soit une puissance paire et que son coefficient soit positif. Les coefficients du développement sont des paramètres phénoménologiques qui sont choisis de façon à décrire le comportement du système. Les propriétés du système s'obtiennent ensuite par minimisation de cette fonction par rapport au paramètre d'ordre.

C'est une méthode très utile dans des transitions de phase du second ordre, au voisinage du point critique, où le paramètre d'ordre reste suffisamment petit (*Figure 5.3*, droite) pour que le développement limité de l'énergie libre en puissances du paramètre d'ordre reste valable. Sur la *Figure 5.4* est représentée la densité d'énergie en fonction du paramètre d'ordre caractéristique d'une transition de second ordre à différentes températures. A haute température ($T > T_c$), dans la phase désordonnée, la fonction a un seul minimum quand le paramètre d'ordre est égal à zéro. Au-dessous du point critique ($T < T_c$) la fonction présente deux minimums qui s'éloignent graduellement de zéro. Cela peut correspondre, par exemple, au point critique de la transition nématique – SmA, en remplaçant m par le module du paramètre d'ordre smectique (5.1). Par raisons de symétrie, les termes d'ordre impair sont absents du développement (5.2) dans ce cas.

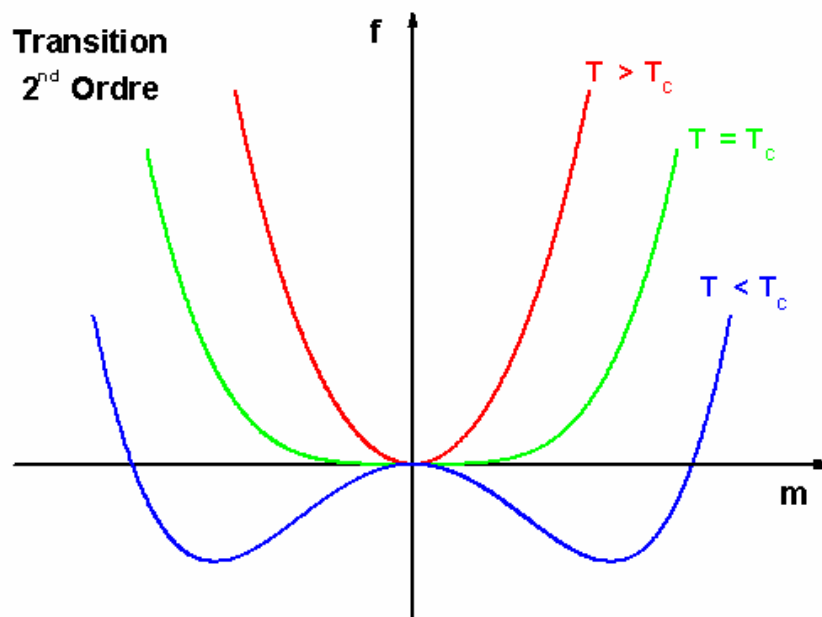


Figure 5.4 – Densité d'énergie libre $f_{(T,m)} = \frac{1}{2} r \cdot m^2 + \frac{1}{4} u \cdot m^4$ en fonction du paramètre d'ordre (m) à différentes températures;

Bien qu'elle soit mieux adaptée à l'étude des transitions de second ordre il est possible d'appliquer la théorie de Landau pour étudier les transitions de premier ordre, lorsqu'il y a des discontinuités dans le paramètre d'ordre. Sur la *Figure 5.5* est représentée la densité d'énergie en fonction du paramètre d'ordre, caractéristique d'une transition de premier ordre à différentes températures. A la température critique, $T=T_c$, deux minimums coexistent. Au-dessus et au-dessous de la température critique des températures seuil existent, $T_{\text{superCooling}}$ et $T_{\text{superHeating}}$ respectivement, qui délimitent les zones de métastabilité, caractérisées par deux minimums (un global et un local), des zones où un seul minimum est présent. Ce cadre est compatible avec la transition liquide-solide et le phénomène de surfusion de l'eau.

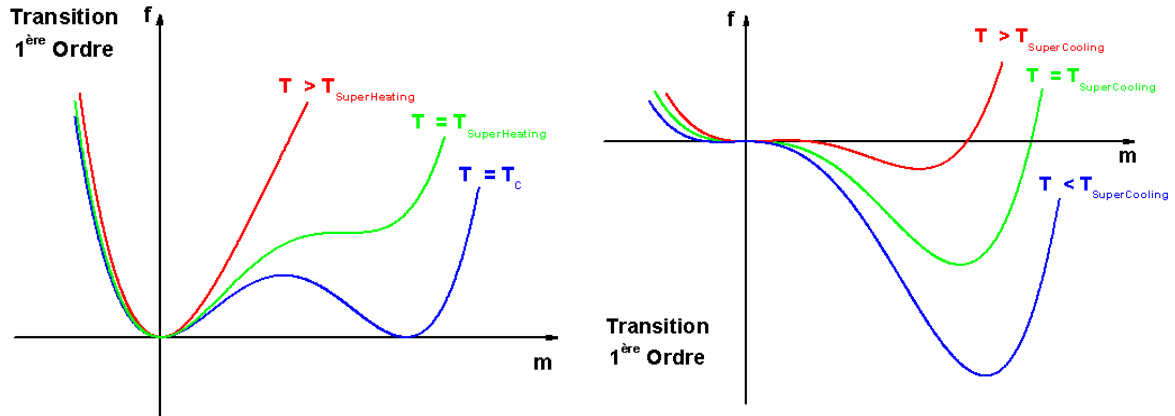


Figure 5.5 – Densité d'énergie libre $f_{(T,m)} = \frac{1}{2}r \cdot m^2 - \frac{1}{3}v \cdot m^3 + \frac{1}{4}u \cdot m^4$ en fonction du paramètre d'ordre à différentes températures. Les limites de métastabilité de supercooling ($T_{\text{superCooling}}$) et de superheating ($T_{\text{superHeating}}$) sont définies comme les températures au delà desquelles un seul minimum existe;

Lorsque il est nécessaire d'obtenir des informations quantitatives sur des systèmes où le paramètre d'ordre est grand, quand l'approximation à bas ordre du développement de Landau n'est pas applicable, d'autres théories doivent être appliquées.

Jusqu'à maintenant le paramètre d'ordre, à l'équilibre, a été supposé uniforme dans l'espace. Les fluctuations du paramètre d'ordre ont été négligées, en privilégiant sa valeur moyenne. Pour tenir en compte, même de façon approchée, la dépendance spatiale du paramètre d'ordre l'énergie du système peut être remplacée par une densité d'énergie locale plus une partie qui représente le coût énergétique des déviations à l'uniformité spatiale (5.3).

$$F_{(T)} = \int \left[f_{(T,m(z))} + \frac{1}{2}c \cdot \left(\frac{dm_{(z)}}{dz} \right)^2 \right] \cdot dz \quad (5.3)$$

Cette expression est appelée de fonctionnelle de Landau-Ginzburg, c est un coefficient phénoménologique. Par simplicité, les termes en gradient d'ordre supérieur sont négligés. Le paramètre d'ordre du système, $m_{(z)}$, est la fonction de la position z qui minimise l'énergie du système.

5.2.7 Classes d'universalité et lois d'échelle

L'approche d'un point critique engendre d'importants effets pré transitionnels comme par exemple l'apparition d'une opalescence ou de fluctuations géantes. Les grandeurs caractéristiques de la transition ainsi que les comportements singuliers à son approche demeurent gouvernés par deux paramètres généraux, la dimension de l'espace (D) et la dimension du paramètre d'ordre (n). Leurs valeurs définissent des classes d'universalité. Par exemple, pour une transition liquide-gaz le paramètre d'ordre est à une composante scalaire ($n=1$) et un tel système relève du modèle d'Ising à trois dimensions ($D=3$) de même que les transitions sur les systèmes binaires isotropes. Le paramètre d'ordre de la transition nématique-SmA (5.1) est lui à deux composantes ($n=2$, module et phase) et relève du modèle XY à trois dimensions ($D=3$). Dans chaque classe l'évolution de grandeurs telles que le paramètre d'ordre, la longueur de corrélation des fluctuations, la capacité calorifique ou la susceptibilité sont décrites par des lois de puissance universelles, (5.4) dont l'exposant ne dépend pas du détail et de la nature des interactions à l'échelle microscopique (dès qu'on se trouve assez proche du point critique). De plus, les exposants sont reliés par des lois d'échelle vérifiées pour toutes les classes d'universalité. Ainsi, pour chaque type différent de transition la détermination des exposants critiques doit permettre d'assigner le phénomène observé à une classe d'universalité.

$$\begin{aligned}
 \text{Chaleur Spécifique} &\Rightarrow C \propto |T - T_C|^{-\alpha} \\
 \text{Paramètre d'ordre} &\Rightarrow m \propto |T - T_C|^{-\beta} \\
 \text{Susceptibilité} &\Rightarrow \chi \propto |T - T_C|^{-\gamma} \\
 \text{Longueur de Corrélation} &\Rightarrow \xi \propto |T - T_C|^{-\nu}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

5.2.8 Mouillage dans les systèmes binaires isotropes

Une transition de phase n'a pas nécessairement lieu en volume. Ici on présente un exemple d'une transition de phase de surface : la transition de mouillage. Pendant qu'il étudiait la nucléation dans des systèmes binaires isotropes proche du point critique de démixtion, Cahn [5.1] a observé l'apparition d'une couche macroscopique de phase plus dense entre la phase moins dense et la vapeur bien avant d'arriver au point critique. Cahn avait observé le passage d'un état de mouillage partiel à un état de mouillage complet d'une des phases sur l'autre, encore dans la zone de coexistence de phases. C'est un phénomène qui se vérifie aussi entre une phase liquide et sa vapeur sur un substrat solide, *Figure 5.6*.

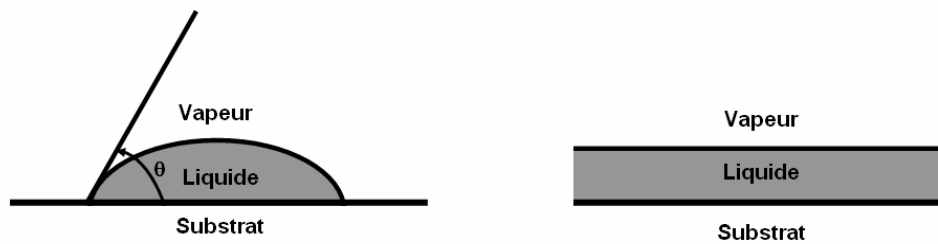


Figure 5.6 – Mouillage partiel : l'interface entre la phase liquide et sa vapeur fait un angle de contact θ avec le substrat. Mouillage complet : la phase liquide mouille complètement le substrat;

Dans le mouillage partiel, la goutte qui résiste à l'étalement forme un angle de contact fini (θ) avec le substrat. Cet angle de contact qui équilibre les tensions de ligne aux 3 interfaces est donné par la formule de Young (5.5) [5.20].

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (5.5)$$

La tension de surface, notée σ_{ij} représente l'énergie nécessaire pour augmenter d'une unité l'aire de l'interface considéré (les indices représentent Substrat, Liquide ou Vapeur).

L'argument de Cahn pour expliquer cette transition de mouillage repose sur des lois d'échelle. Dans la zone de coexistence, au fur et à mesure qu'on s'approche du point critique les deux phases deviennent de plus en plus semblables (jusqu'à devenir la même phase au-dessus du point critique). Alors, la différence entre les tensions interfaciales des deux phases avec le substrat ($\sigma_{LS} - \sigma_{VS}$) ainsi que la tension d'interface entre les deux phases (σ_{LV}) tendent vers zéro et l'équation pour l'angle de contact (5.5) est indéterminée. Cahn a levé l'indétermination en s'appuyant sur les lois d'échelle (5.6), où t , définie par (5.7) est la température réduite, $\beta \approx 0.3$ est l'exposant critique de la différence de densité volumique entre les deux phases et $\mu \approx 1.3$ est l'exposant critique de la tension interfaciale [5.1].

$$\left. \begin{array}{l} |\sigma_{SL} - \sigma_{SV}| \propto t^\beta \\ \sigma_{LV} \propto t^\mu \end{array} \right\} \quad (5.6)$$

$$t = \frac{T_C - T}{T_C} \quad (5.7)$$

Cela implique que $\cos(\theta)$ diverge selon $\Delta T^{-0.5}$. Néanmoins, parce que $\cos(x) \leq 1$, il doit exister une température (appelée température de mouillage ou wetting, T_w) au-dessous de la température critique où une des phases mouille complètement la phase solide. L'argument de Cahn bien qu'instructif et pédagogique n'est pas rigoureusement exact et n'est pas aussi général que l'auteur le pensait. Trois points ont été contestés dans l'argument [5.21]. D'abord, l'exposant critique de surface $\beta_1 \approx 0.8$ doit être utilisé dans les lois d'échelles (5.6) au lieu de l'exposant associé aux densités volumiques $\beta \approx 0.3$. La conclusion de l'argument reste vraie puisque $\cos(\theta)$ est toujours divergent. Le deuxième point concerne cette fois-ci la loi d'échelle (5.6), qui n'est pas correcte sauf si la température n'est pas trop proche de la température critique. Finalement rien n'interdit que la température de mouillage du système soit au-dessous du domaine de température où ces trois phases coexistent et donc inobservable.

Dans la deuxième partie de son article [5.1], Cahn développe une théorie phénoménologique de la transition de mouillage où il a déterminé un diagramme de phases générique pour les mélanges binaires isotropes, représenté sur la *Figure 5.7*.

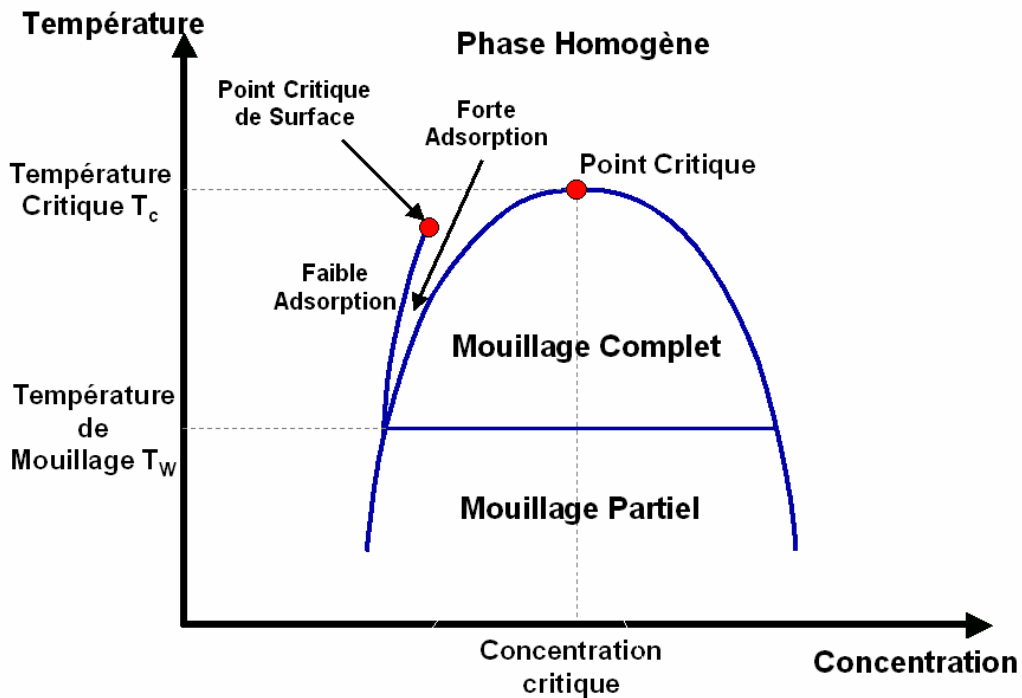


Figure 5.7 – Diagramme de phases de mouillage déterminé par Cahn [5.1];

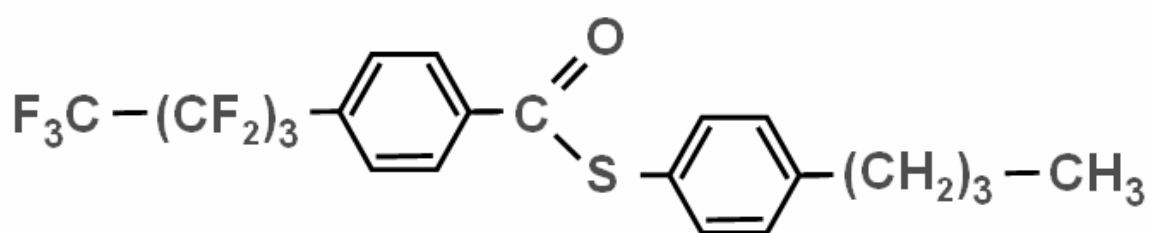
Le diagramme est basé sur le diagramme de phases d'un mélange binaire, constitué d'une phase homogène à haute température et, au-dessous du point critique, la cloche de séparation de phases. Selon Cahn le diagramme doit présenter en plus, au-dessous de la température critique, à la température de mouillage (T_w) une transition supplémentaire de l'état de mouillage partiel à l'état de mouillage complet. La ligne de transition de mouillage se prolonge dans la zone homogène. Dans cette zone la phase mouillante est thermodynamiquement instable en volume. Cependant, une ligne de pré-mouillage existe qui sépare une zone de forte adsorption (film épais) d'une zone de faible adsorption (film mince) de la phase mouillante sur le substrat. La ligne de pré-mouillage se termine sur un point critique de surface, au-delà duquel il n'y a plus de transition.

5.3 Système

Dans cette partie le mélange binaire présentant le point critique de séparation de phase SmA-SmA découvert par P. Gorria et G. Sigaud [5.11,5.12] est présenté. On présente d'abord les deux constituants et ensuite le mélange.

5.3.1 F_4H_4

Le constituant fluoré du mélange binaire en question est le F_4H_4 , avec la formule chimique et la séquence de phases présentées sur la *Figure 5.8*. Le produit a été synthétisé pour ce travail par Willfrid Neri au CRPP.



K • 47.0°C • SmA • 114.0°C • Iso

Figure 5.8 – Structure et séquence de phases du F_4H_4 [5.11, 5.12].

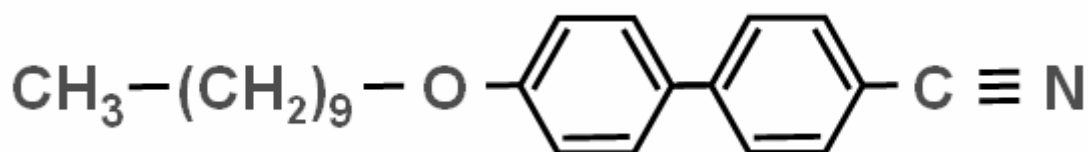
Le F_4H_4 présente une phase SmA entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope. Dans le *Tableau 5.2* on présente quelques paramètres qui caractérisent le F_4H_4 . Les valeurs de la densité massique et de la densité électronique présentées ont été calculées à partir du volume molaire et du poids moléculaire.

F_4H_4	
Formule :	$C_{21}H_{17}O_2F_9S$
Poids Moléculaire :	504.41 g/mol
Densité :	1.50 g/cm ³ (T=50°C)
Densité Electronique :	$4.57 \cdot 10^{23}$ e ⁻ /cm ³ (T=50°C)
Epaisseur des Couches smectiques :	25.3 Angs (T=50°C)
Longueur Moléculaire :	25.2 Angs
Volume Molaire :	337.0 cm ³ /mol (T=50°C)
Tension de Surface :	$\approx 14 \cdot 10^{-3}$ J/m ² *

Tableau 5.2 – Paramètres du F_4H_4 dans la phase SmA [5.11,5.12]. * La tension de surface présentée est approximative, puisque résulte de la détermination expérimental sur un produit similaire;

5.3.2 10OCB

Le 10OCB est le constituant hydrogéné du mélange binaire à étudier, sa formule chimique et séquence de phases sont présentées sur la *Figure 5.9*. Le produit n'est plus commercialisé par Merck et a été synthétisé pour ce travail par Annick Babeau au CRPP.



K • 59.5°C • SmA • 84.0°C • Iso

Figure 5.9 – Structure et séquence de phases du 10OCB [5.11, 5.12];

Dans le *Tableau 5.3* on présente quelques paramètres qui caractérisent le 10OCB. Comme précédemment les valeurs de la densité massique et de la densité électronique présentées ont été calculées à partir du volume molaire et du poids moléculaire. On peut noter que le 10OCB a une seule mésophase, smectique A, et que les températures de fusion et de clarification délimitent une large fenêtre SmA dans un domaine de températures facilement accessibles et compatible avec le domaine de température du F₄H₄. On remarque aussi que la tension de surface prévue pour le produit fluoré (F₄H₄) est significativement plus faible que celle prévue pour le produit hydrogéné (10OCB).

10 OCB	
Nom Chimique :	4-cyano-4'-decyloxybiphenyl
Formule :	C ₂₃ H ₂₉ ON
Poids Moléculaire :	335.49 g/mol
Chemical Abstracts N° :	70247-25-5
Densité :	1.05 g/cm ³ (T=50°C)
Densité Electronique :	3.43 10 ²³ e ⁻ /cm ³ (T=50°C)
Epaisseur des Couches smectiques :	34.8 Angs (T=50°C)
Longueur Moléculaire :	27.1 Angs
Volume Molaire :	320.0 cm ³ /mol (T=50°C)
Tension de Surface :	≈26 10 ⁻³ J/m ² *

*Tableau 5.3 – Paramètres du 10OCB dans la phase SmA [5.11,5.12]. * La tension de surface a été calculée en interpolant les valeurs déterminées expérimentalement sur le 8OCB et le 12OCB;*

5.3.3 Mélange F_4H_4 -10OCB

Le diagramme de phases du mélange binaire F_4H_4 -10OCB est présenté sur la *Figure 5.10*. Ce diagramme de phases a été construit par P. Gorria [5.11, 5.12] en examinant environ une vingtaine de mélanges de 50 mg chacun dont les compositions étaient régulièrement espacées. Chaque échantillon a été observé au microscope optique en fonction de la température dans des cellules commerciales de $5\pm 1 \mu\text{m}$ traitées pour obtenir une géométrie plane.

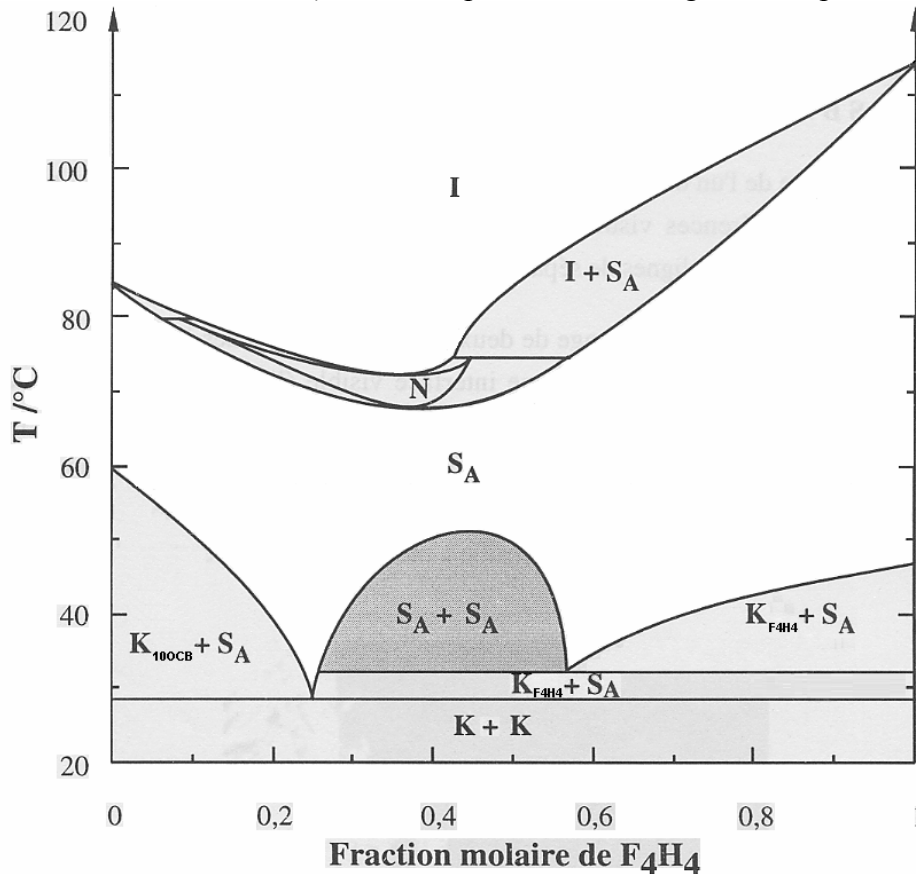


Figure 5.10 – Diagramme de Phases du Mélange de F_4H_4 -10OCB en géométrie « bulk » d'après P. Gorria [5.11]. $T_c=51.66^\circ\text{C}$ et fraction molaire, $F_c=0.465$ (Fraction volumique $\varphi_c=0.478$, Fraction Massique = 0.566);

Au dessous de la température de clarification du F_4H_4 il existe une zone de transition entre la phase isotrope et la phase SmA homogène où on peut observer plusieurs domaines comme la coexistence d'une phase isotrope avec une phase SmA, une phase nématique et d'autres phases qui n'ont pu être identifiées sous microscope optique. Au dessous de cette zone on observe la phase SmA homogène. Dans les parties plus ou moins concentrées du diagramme, cette phase est suivie d'une coexistence cristal plus smectique. Mais pour des concentrations plus équilibrées la phase SmA homogène donne lieu, à travers d'un point critique de démixtion à une coexistence SmA-SmA. Le point critique a les coordonnées $T_c=51.66^\circ\text{C}$ et $F_c=0.465$ (56.6 % en masse de F_4H_4 ou 47.8% en volume de F_4H_4). Pour des températures plus basses on trouve une coexistence des deux phases cristallines.

Nous avons choisi d'étudier ce mélange en géométrie de film suspendu. Dans cette géométrie les couches smectiques s'ordonnent très bien parallèlement au plan du film ce qui entraîne une très haute intensité des pics diffractés dans des mesures de diffraction X.

5.4 Modèle

Dans cette partie on va présenter le modèle, basé sur la théorie de Landau, développé pour déterminer le profil de concentration d'un mélange binaire en phase SmA homogène en géométrie de film suspendu selon la direction perpendiculaire au plan du film. L'objectif est d'étudier le système à l'approche du point critique de démixtion en dessus de la température critique T_c . Sur la *Figure 5.11* est présenté le schéma d'un film suspendu avec une représentation du gradient de concentration, perpendiculaire au plan des couches. L'épaisseur du film, d_{film} est considérée constante. On suppose que le film est homogène dans le plan des couches, le profil de concentration est donc une fonction de z .

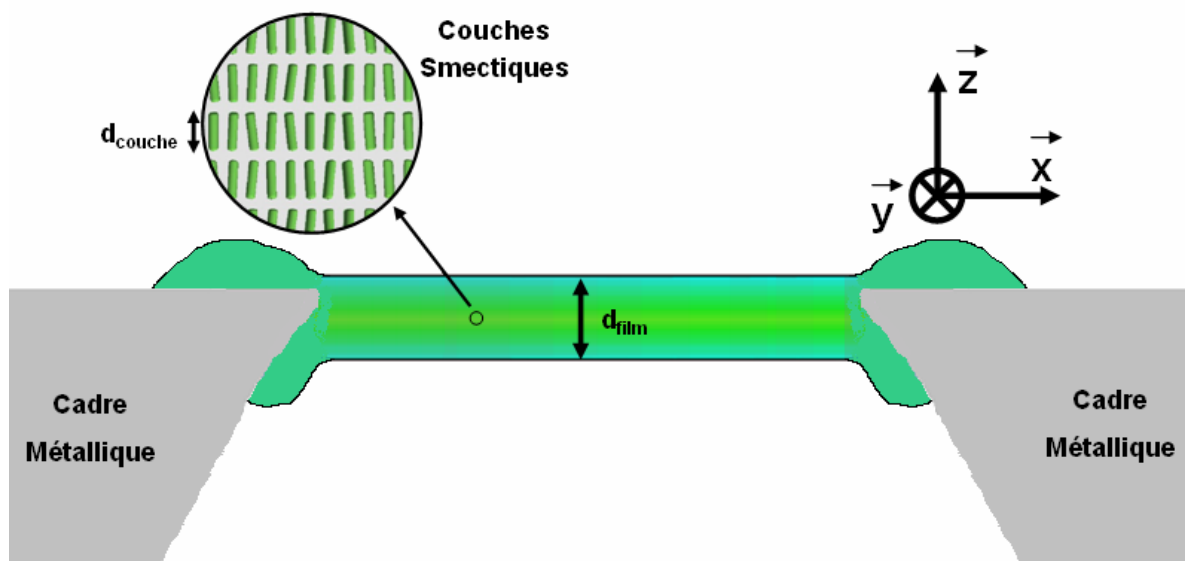


Figure 5.11 – Schéma du film suspendu avec un gradient de concentration;

Pour modéliser un système thermodynamique il faut commencer par l'écriture de la densité d'énergie du système. Plusieurs facteurs doivent être pris en compte. Puisque le mélange binaire présente un point critique de démixtion, la densité d'énergie doit décrire la séparation de phases à la température critique. Dans ces cas l'écart à la concentration critique joue le rôle de paramètre d'ordre qui peut être fonction de la position. Le coût énergétique associé aux variations du paramètre d'ordre doit être tenu en compte. Mises en évidence par les faibles épaisseurs des films, les interactions aux interfaces, différentes selon le composant du mélange binaire considéré, doivent aussi être incluses dans la densité d'énergie. Pour un mélange binaire, normalement, ces ingrédients suffiraient pour décrire le système. Cependant, puisque le système est dans la phase SmA, le paramètre d'ordre smectique doit aussi jouer un rôle dans la description du système.

Dans cette partie on commence par l'écriture de la densité d'énergie du système avec tous les termes discutés. Ensuite, puisque la résolution des équations est trop complexe en présence de tous les termes, on présente les solutions d'un modèle simplifié sans le paramètre d'ordre smectique. Finalement, les spectres de réflectivité X correspondants aux profils de concentration modélisés sont déterminés en s'appuyant sur la méthode de Parrat [5.22].

5.4.1 Densité d'énergie

Nous choisissons d'utiliser la théorie phénoménologique de champ moyen de Landau [5.15], basée sur le développement du grand potentiel en série de puissances du paramètre d'ordre au voisinage du point critique.

Puisque il s'agit d'une séparation de phases l'écart à la fraction volumique critique a été choisi comme paramètre d'ordre (5.8). φ correspond à la fraction volumique du F_4H_4 , (5.9). Ainsi, le paramètre d'ordre d'un mélange préparé à la concentration critique est zéro au-dessus de la température critique, dans la phase homogène, et prend des valeurs non nulles au-dessous de T_c , dans la zone de séparation de phases.

$$m_{(z)} = \varphi_{(z)} - \varphi_c \quad (5.8)$$

$$\varphi_{(z)} = \frac{V_{F_4H_4(z)}}{V} \quad (5.9)$$

L'expression de la densité d'énergie va être déterminée en considérant cinq différents contributions :

- a) développement de Landau en série de puissances du paramètre d'ordre de mélange (m) considéré homogène ;
- b) terme en gradient carré pour tenir en compte de la variation spatiale (z) du paramètre d'ordre de mélange (m) ;
- c) développement de Landau en série de puissances du paramètre d'ordre smectique (Ψ) ;
- d) termes de couplage entre les paramètre d'ordre Ψ et m ;
- e) interactions aux interfaces ;

La forme de chacune de ces contributions va être déterminée et présentée dans la suite en tenant compte des conditions expérimentales qui fixent des contraintes particulières : équilibre avec un réservoir de matière (potentiel chimique imposé) ou conservation de la masse (système isolé).

a) Paramètre d'ordre de mélange (m)

Dans cette partie on va déterminer la densité d'énergie en fonction du paramètre d'ordre (m) supposé homogène (indépendant de la position z). On suit à peu près le cas de la transition critique liquide-gaz [5.15], en remplaçant l'énergie libre $F_{(T,V,N)}$ par l'enthalpie libre $G_{(T,P,N)}$ puisqu'on travaille à pression constante et non pas à volume constant. La détermination de la densité d'énergie peut être divisée en quatre étapes : D'abord la densité du potentiel thermodynamique qui décrit le système (l'enthalpie libre, G) est représentée dans les bonnes variables. Ensuite, puisque on ne connaît pas la forme exacte de g, on la représente comme un développement en série de puissances du paramètre d'ordre limité aux cinq premiers termes. Dans la troisième étape on utilise une astuce pour éliminer le terme d'ordre trois du développement. Dans l'étape une transformation de Legendre est appliquée à la densité d'enthalpie libre pour trouver la densité du grand potentiel qui on va utiliser dans notre modèle.

- **Densité d'enthalpie libre :** $G_{(T,P,N_{F_4H_4},N_{10OCB})} \rightarrow g_{(T,\varphi)}$

De la thermodynamique on sait que l'enthalpie libre du mélange binaire est représentée par $G_{(T,P,N_{F_4H_4},N_{10OCB})}$ où N est le nombre de particules du constituant respectif. En effectuant les changements de variables (5.10), où v_X représente le volume moléculaire du produit X, on obtient $G'_{(T,P,V_{F_4H_4},V_{10OCB})}$. $V_{F_4H_4}$ et V_{10OCB} représentent le volume occupé par chaque produit.

$$\begin{aligned} N_{F_4H_4} &\rightarrow V_{F_4H_4} = N_{F_4H_4} \cdot v_{F_4H_4} \\ N_{10OCB} &\rightarrow V_{10OCB} = N_{10OCB} \cdot v_{10OCB} \end{aligned} \quad (5.10)$$

La propriété d'extensivité de l'enthalpie libre, mathématiquement représentée par (5.11) [5.14] est valable pour toutes les valeurs de b. En fixant $b = V^{-1}$ on obtient (5.12) où $g'_{(T,P,\varphi_{F_4H_4},\varphi_{10OCB})}$ est la densité d'enthalpie libre (intensive, ne dépende pas de la taille du système) et φ la fraction volumique du composant respectif.

$$b \cdot G'_{(T,P,V_{F_4H_4},V_{10OCB})} = G'_{(T,P,b \cdot V_{F_4H_4},b \cdot V_{10OCB})} \quad (5.11)$$

$$G'_{(T,P,V_{F_4H_4},V_{10OCB})} = V \cdot g'_{(T,P,\varphi_{F_4H_4},\varphi_{10OCB})} \quad (5.12)$$

La répartition du volume par les deux composants du mélange (5.13) nous permet de représenter la densité d'enthalpie libre en fonction de trois variables indépendantes $g_{(T,P,\varphi)}$ où on a omis l'indice de φ , définie comme la fraction volumique de F_4H_4 , (5.9).

$$\varphi_{F_4H_4} + \varphi_{10OCB} = 1 \quad (5.13)$$

De la thermodynamique on sait que le potentiel chimique μ est lié à l'enthalpie libre $G_{(T,P,N_A)}$ et au nombre de particules (N_A , variable conjuguée) par l'équation d'état $\mu_A = \left(\frac{\partial G_{(T,P,N_A)}}{\partial N_A} \right)_{T,P}$, (Tableau 5.1). Il sera important de savoir pour la suite que la dérivée de la

densité d'enthalpie libre $g_{(T,P,\varphi)}$ par rapport à la fraction volumique φ est liée aux potentiels chimiques des composants du mélange par l'expression (5.14) [5.23].

$$\left(\frac{\partial g_{(T,P,\varphi)}}{\partial \varphi} \right)_{T,P} = \frac{\mu_{F_4H_4}}{v_{F_4H_4}} - \frac{\mu_{10OCB}}{v_{10OCB}} = \mu_{(T,P,\varphi)} \quad (5.14)$$

Pour simplifier la notation et parce que expérimentalement notre système est toujours à pression constante (pression atmosphérique) on va dorénavant représenter la densité d'enthalpie libre seulement comme fonction de la température et de la fraction volumique, $g_{(T,\varphi)}$.

- Développement en série de puissances de $\mathcal{G}(T, \varphi)$

En supposant que $\mathcal{G}(T, \varphi)$ est une fonction analytique du paramètre d'ordre $m = \varphi - \varphi_c$, on peut la développer en série de puissances [5.24], (5.15).

$$\mathcal{G}(T, \varphi) = \mathcal{G}(T, \varphi_c) + h \cdot m + \frac{1}{2} r \cdot m^2 + \frac{1}{3} v \cdot m^3 + \frac{1}{4} u \cdot m^4 + \dots \quad (5.15)$$

Tous les termes d'exposant pair et impair sont permis par la symétrie. On limite le développement (5.15) au terme d'ordre 4 en supposant que le coefficient u est positif afin d'assurer la stabilité du modèle. Les coefficients sont données par (5.16) [5.15, 5.24].

$$\begin{aligned} h_{(T)} &= \left. \frac{\partial \mathcal{G}(T, \varphi)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=\varphi_c} \\ r_{(T)} &= \left. \frac{\partial^2 \mathcal{G}(T, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right|_{\varphi=\varphi_c} \\ v_{(T)} &= \left. \frac{1}{2!} \frac{\partial^3 \mathcal{G}(T, \varphi)}{\partial \varphi^3} \right|_{\varphi=\varphi_c} \\ u_{(T)} &= \left. \frac{1}{3!} \frac{\partial^4 \mathcal{G}(T, \varphi)}{\partial \varphi^4} \right|_{\varphi=\varphi_c} \end{aligned} \quad (5.16)$$

A notre ordre d'approximation, le point critique est caractérisé par les trois conditions (5.17) [5.15]. Ce sont des conditions phénoménologiques nécessaires pour décrire le comportement du système au point critique : le passage d'une zone monophasique homogène (un minimum de l'énergie) au dessus de T_c à une zone de deux phases en coexistence (deux minimums de l'énergie) en dessous.

$$\text{Point Critique } (T_c, \mu_c, \varphi_c) \left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{\partial \mathcal{G}(T_c, \varphi)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=\varphi_c} = 0 \\ \left. \frac{\partial^2 \mathcal{G}(T_c, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right|_{\varphi=\varphi_c} = 0 \\ \left. \frac{\partial^3 \mathcal{G}(T_c, \varphi)}{\partial \varphi^3} \right|_{\varphi=\varphi_c} = 0 \end{array} \right. \quad (5.17)$$

Ainsi les coefficients r et v sont égaux à zéro au point critique. Leur développement en série de puissances de $\Delta T = T - T_c$ peut être représenté par (5.18).

$$\begin{aligned} r_{(T)} &= a \cdot \Delta T + O(\Delta T^2) \\ v_{(T)} &= g \cdot \Delta T + O(\Delta T^2) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Les paramètres a et g (à ne pas confondre avec la densité d'enthalpie libre $g_{(T,\varphi)}$) sont donnés par (5.19) et, à notre ordre d'approximation, la dépendance en température du dernier coefficient, u , peut être négligée, (5.20).

$$a = \left. \frac{\partial^3 g_{(T,\varphi)}}{\partial \varphi^2 \partial T} \right|_{\substack{\varphi=\varphi_c \\ T=T_c}} \quad (5.19)$$

$$g = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^4 g_{(T,\varphi)}}{\partial \varphi^3 \partial T} \right|_{\substack{\varphi=\varphi_c \\ T=T_c}}$$

$$u = \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^4 g_{(T_c,\varphi)}}{\partial \varphi^4} \right|_{\varphi=\varphi_c} \quad (5.20)$$

- **Elimination du terme d'ordre trois :** $m = \Delta m + m_0$

Une astuce peut être maintenant utilisée pour simplifier le développement obtenu, ce qui facilitera les calculs postérieurs de minimisation de la densité d'énergie. Ainsi, on peut toujours représenter m par (5.21) et choisir m_0 en fonction de ΔT de façon à éliminer le terme d'ordre trois du développement de $g_{(T,\varphi)}$, (5.15). En définissant m_0 (5.22) on obtient (5.23).

$$m = \Delta m + m_0 \quad (5.21)$$

$$m_{0(T)} = \frac{g}{3u} \cdot \Delta T + O(\Delta T^2) \quad (5.22)$$

$$g_{(T,\varphi)} = g_{(T,\varphi_c)} + h' \cdot \Delta m + \frac{1}{2} r' \cdot \Delta m^2 + \frac{1}{4} u \cdot \Delta m^4 + O(\Delta T^3) \quad (5.23)$$

où

$$h' = - \left. \frac{\partial g_{(T,\varphi)}}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=\varphi_c} + O(\Delta T^2)$$

$$r' = a \cdot \Delta T + O(\Delta T^2)$$

- **Grand Potentiel :** $J_{(T,\mu,\varphi)} = g_{(T,\varphi)} - \mu \cdot \varphi$

Si on applique maintenant une transformation de Legendre à $g_{(T,\varphi)}$ pour remplacer la variable φ , on obtient le grand potentiel (5.24), où μ est donné par (5.14).

$$\dot{J}_{(T,\mu,\varphi)} = \mathcal{G}_{(T,\varphi)} - \mu \cdot \varphi =$$

$$\dot{J}_{(T,\mu,\varphi)} = \dot{J}_{(T,\mu,\varphi_c)} + (h' - \mu) \cdot \Delta m + \frac{1}{2} r' \cdot \Delta m^2 + \frac{1}{4} u \cdot \Delta m^4 + O(\Delta T^3) \quad (5.24)$$

L'interprétation de ce résultat est plus facile si on représente graphiquement le profil de fraction volumique qui minimise la densité d'énergie. L'approche du point critique sur la ligne ($\varphi = \varphi_c$) (isochore critique) est particulièrement simple : l'équation d'état (5.14) fixe la dépendance en température du coefficient associé au terme d'ordre linéaire de (5.24) comme $O(\Delta T^2)$. On peut, en négligeant les dépendances en ΔT^2 et ordres supérieurs, représenter la densité d'énergie résultante (5.25). La minimisation de cette fonction par rapport à φ (équivalente à minimiser par rapport à Δm) est simple, les solutions sont données par (5.26).

$$\dot{J}_{(T,\varphi)} = \dot{J}_{(T,\varphi_c)} + \frac{1}{2} a \cdot \Delta T \cdot \Delta m^2 + \frac{1}{4} u \cdot \Delta m^4 \quad (5.25)$$

$$T > T_c \rightarrow \Delta m = m - m_0 = \varphi - \varphi_c - m_0 = 0$$

$$T < T_c \rightarrow \varphi = \varphi_c + m_0 \pm \sqrt{\frac{-a \cdot \Delta T}{u}} + O(\Delta T^{3/2}) \quad (5.26)$$

Sur la *Figure 5.12* est présentée le diagramme de phases obtenu avec les paramètres : $T_c=51.66^\circ\text{C}$, $\varphi_c=0.478$, $a=0.002 \text{ J K}^{-1}\text{V}^{-1}$, $g=0.005 \text{ J K}^{-1}\text{V}^{-1}$ et $u=0.5 \text{ J V}^{-1}$. Le coefficient associé au terme d'ordre trois dans le développement énergétique $v_{(T)} = g \cdot \Delta T$ disymétrise la cloche de coexistence par rapport à la concentration critique φ_c . Le diagramme de phases obtenu par le modèle est compatible avec le diagramme de phases expérimental (*Figure 5.10*).

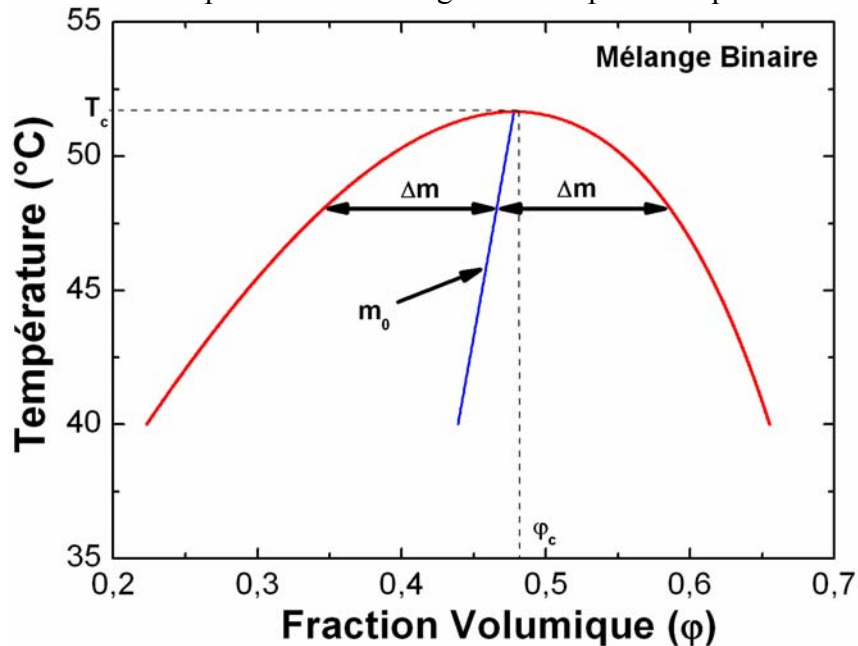


Figure 5.12 – Simulation du diagramme de phases obtenue par (5.26) avec les paramètres : $T_c=51.66^\circ\text{C}$, $\varphi_c=0.478$, $a=0.002 \text{ J K}^{-1}\text{V}^{-1}$, $g=0.005 \text{ J K}^{-1}\text{V}^{-1}$ et $u=0.5 \text{ J V}^{-1}$;

b) Paramètre d'ordre (Δm) fonction de la position

Conformément à la description générale présentée dans le paragraphe 5.2.6, le coût énergétique des variations spatiales du paramètre d'ordre s'écrit (5.27)[5.3, 5.4].

$$J_{(T)} = \int \left[j_{(T, \Delta m(z))} + \frac{c}{2} \cdot \left(\frac{d\Delta m(z)}{dz} \right)^2 \right] \cdot dz \quad (5.27)$$

Où c est un coefficient phénoménologique et où, par simplicité, les termes gradients d'ordre supérieur ont été négligés. Cette fonction est équivalente à la fonctionnelle de Landau-Ginzburg (5.3).

c) Paramètre d'ordre smectique (Ψ) et couplage ($\Delta m, \Psi$)

Puisqu'on étudie un mélange dans la phase SmA, le paramètre d'ordre smectique va aussi jouer un rôle dans la description de la densité d'énergie du système. D'une façon équivalente à celle utilisée pour représenter la densité d'énergie associée au paramètre d'ordre de mélange (Δm) on peut écrire la contribution smectique à l'énergie du système comme un développement de Landau en série de puissances du paramètre d'ordre smectique plus un terme en gradient au carré (5.28). On néglige les termes d'ordre supérieur. Cette fois ci, à cause de la symétrie du système, seulement les termes d'ordre pair du module du paramètre d'ordre sont permis [5.19].

$$j_{(\Psi, T)}^{Smectique} = \frac{a_S}{2} \Psi^2 + \frac{b_S}{4} \Psi^4 + \frac{c_S}{2} \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 + \Psi^2 \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (5.28)$$

Il faut aussi considérer les termes de densité énergétique de couplage entre les deux paramètres d'ordre ($\Delta m, \Psi$). Les termes permis par les symétries sont très nombreux (5.29). Une modélisation réaliste devrait prendre en compte les termes d'ordre le plus bas.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Termes} \\ \text{de} \\ \text{couplage} \\ (\Delta m, \Psi) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \bullet \Delta m \cdot \Psi^2, \Delta m^2 \cdot \Psi^2, \Delta m \cdot \Psi^4, \Delta m^2 \cdot \Psi^4 \\ \bullet \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial z} \right)^2 \cdot \Psi^2, \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial z} \right)^2 \cdot \Psi^4 \\ \bullet \Delta m \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2, \Delta m^2 \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 \\ \bullet \Delta m \cdot \Psi^2 \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2, \Delta m^2 \cdot \Psi^2 \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2, \text{etc..} \\ \bullet \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial z} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2, \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial z} \right)^4 \cdot \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 \\ \bullet \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial z} \right)^2 \cdot \Psi^2 \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \end{array} \quad (5.29)$$

d) Interactions aux interfaces

Les interfaces du film vont aussi modifier la densité d'énergie du système de deux façons. Puisque il s'agit d'un mélange binaire, un des composants va mouiller préférentiellement les surfaces du film. D'autre part, l'interaction aux interfaces va aussi modifier le paramètre d'ordre smectique [5.25, 5.26]. Dans les deux cas, la modélisation va se faire par l'ajout d'un terme de champ de surface couplé au paramètre d'ordre.

Pour le paramètre d'ordre de mélange (Δm) on peut prendre en compte l'interaction des composants du mélange aux interfaces du film en rajoutant (5.30) à la densité d'énergie du système [5.3, 5.4].

$$- \Delta m \cdot \left(h_1 \cdot \delta \left(\frac{z - d_{film}}{2} \right) + h_2 \cdot \delta \left(\frac{z + d_{film}}{2} \right) \right) \quad (5.30)$$

δ représente la fonction delta de Dirac. Les paramètres h_1 et h_2 sont proportionnels à la différence des tensions de surface des deux matériaux à chaque interface (1, en haut et 2, en bas). En absence d'une interaction qui disymétrise les deux interfaces (cas des expériences réalisées, sous atmosphère d'hélium), h_1 et h_2 sont égaux (5.31). Les valeurs $\sigma_{F_4H_4}$ et σ_{10OCB} représentent les tensions de surface des matériaux.

$$h_1 = h_2 = H \propto (\sigma_{10OCB} - \sigma_{F_4H_4}) \quad (5.31)$$

Cette approche néglige l'effet des interactions à longue portée (forces de van der Waals) qui décroissent très rapidement avec la distance aux interfaces ($\propto z^{-3}$, [5.4]). Ces effets peuvent être négligés pour des films épais. Dans un travail futur il pourrait être intéressant d'inclure ces interactions dans le modèle.

Pour le paramètre d'ordre smectique (Ψ) on peut prendre en compte l'interaction aux interfaces du film en rajoutant (5.32) à la densité d'énergie du système et en imposant la condition (5.33) [5.25].

$$- \Psi \cdot \left(k_1 \cdot \delta \left(\frac{z - d_{film}}{2} \right) + k_2 \cdot \delta \left(\frac{z + d_{film}}{2} \right) \right) \quad (5.32)$$

$$\phi \left(\frac{d_{film}}{2} \right) - \phi \left(\frac{-d_{film}}{2} \right) = 2\pi \cdot N_0 \quad (5.33)$$

k_1 et k_2 sont les champs de surface couplés au paramètre d'ordre smectique. La condition de phase (5.33) indique que le film comporte un nombre entier de couches N_0 .

e) Potentiel chimique imposé ou Conservation de la Masse

Le volume de cristal liquide dans le ménisque ($> 10 \text{ mm}^3$) est largement supérieur à celui du film ($\sim 0.1 \text{ mm}^3$) [5.27]. Le ménisque fonctionne donc comme un réservoir de matière en équilibre avec le film, fixant ainsi le potentiel chimique dans le film à la valeur volumique. Cet équilibre, résultant d'un échange de particules entre le film et le ménisque, est atteint au bout d'un temps de quelques heures déterminé par la diffusion des espèces mésogènes sur des distances millimétriques. Pour des temps plus courts, l'équilibre avec le ménisque n'est pas atteint. Seule la diffusion dans l'épaisseur du film ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) peut se produire et le profil de concentration est alors gouverné par la conservation de la masse. Pour comparer ces différents scénarios deux cas ont été modélisés, en présence et en absence de conservation de masse dans le film.

La loi de conservation de la masse dans le volume fixe du film est facilement représentée en fonction de la fraction volumique φ (5.34). $M_{F_4H_4}$ est la masse totale, $d_{F_4H_4}$ est la densité massique, $\langle \varphi \rangle_{F_4H_4}$ est la fraction volumique moyenne de départ en F_4H_4 et A est la surface du film.

$$\int_{\frac{d_{film}}{2}}^{\frac{d_{film}}{2}} \varphi(z) \cdot d_{F_4H_4} \cdot A \cdot dz = \langle \varphi \rangle_{F_4H_4} \cdot d_{F_4H_4} \cdot A \cdot d_{film} = M_{F_4H_4} \quad (5.34)$$

La contrainte due à la loi de conservation de masse peut être aussi représentée en fonction de $m = \varphi - \varphi_c = \Delta m + m_0$, (5.35).

$$\int_{\frac{d_{film}}{2}}^{\frac{d_{film}}{2}} \Delta m(z) \cdot dz = \left(\langle \varphi \rangle_{F_4H_4} - \varphi_c - m_0 \right) \cdot d_{film} \quad (5.35)$$

Le grand potentiel décrivant en champ moyen le comportement de notre système résulte de la contribution des termes (5.24), (5.28), (5.29), (5.30), (5.32) avec la contrainte μ fixé (temps longs) ou (5.35) (temps courts). Le problème ainsi posé est très complexe. Nous allons présenter une discussion simplifiée ne prenant pas en compte les termes de couplage (5.29). On peut ainsi oublier la contribution smectique (5.28) dans la discussion.

5.4.2 Modèle simplifié

Dans cette partie on va présenter les solutions d'un modèle simplifié consistant à considérer la densité d'énergie du système sans la contribution du paramètre d'ordre smectique (et les termes de couplage $(\Delta m, \Psi)$). La densité d'énergie de ce modèle simplifié est constituée des termes du développement de Landau du paramètre d'ordre de mélange Δm , du terme en gradient carré (5.27) et des interactions aux interfaces (5.30). Ce type de modèle a été développé par Nakanishi et Fisher dans le cas de points critiques de fluides isotropes [5.28].

On va d'abord présenter la méthode utilisée pour déterminer la fonction $\Delta m_{(z)}$ qui minimise l'énergie du système. Ensuite on présente les solutions du modèle simplifié en considérant deux cas différents, avec ou sans conservation de masse dans la direction perpendiculaire au plan du film. Les profils de concentration ainsi déterminés seront finalement présentés.

Dans le modèle simplifié l'énergie du système peut être représentée par (5.36). On pourrait réduire le nombre de coefficients de contrôle en normalisant par rapport à c par exemple. On trouve cependant qu'il est plus pédagogique d'éviter cette simplification qui nous forcerait à redéfinir les autres coefficients.

$$\begin{aligned}
 \text{Energie} &= \int_{-\frac{d_{film}}{2}}^{\frac{d_{film}}{2}} j\left(\frac{d\Delta m_{(z)}}{dz}, \Delta m_{(z)}, z\right) \cdot dz = \\
 &\int_{-\frac{d_{film}}{2}}^{\frac{d_{film}}{2}} \left[(h - \mu) \cdot \Delta m + \frac{r}{2} \cdot \Delta m^2 + \frac{u}{4} \cdot \Delta m^4 + \frac{c}{2} \cdot \left(\frac{d\Delta m_{(z)}}{dz}\right)^2 - H \cdot \delta_{\left(z \pm \frac{d_{film}}{2}\right)} \Delta m \right] dz
 \end{aligned} \tag{5.36}$$

a) Equations d'Euler-Lagrange

Pour trouver la fonction $\Delta m_{(z)}$ qui minimise l'énergie (5.36) on peut utiliser les équations de Euler-Lagrange (5.37), [5.29].

$$\text{Equations d'Euler - Lagrange} \left\{ \begin{aligned} &\frac{d}{dz} \frac{\partial j_{(z)}}{\partial \dot{\Delta m}} - \frac{\partial j_{(z)}}{\partial \Delta m} = 0 \\ &\left(\frac{\partial j_{(z)}}{\partial \dot{\Delta m}} \right)_{z = -\frac{d_{film}}{2}} = 0 \\ &\left(\frac{\partial j_{(z)}}{\partial \dot{\Delta m}} \right)_{z = \frac{d_{film}}{2}} = 0 \end{aligned} \right. \tag{5.37}$$

Les équations d'Euler Lagrange conduisent à l'intégrale première (5.38) :

$$(h - \mu) \cdot \Delta m + \frac{r}{2} \cdot \Delta m^2 + \frac{u}{4} \cdot \Delta m^4 - \frac{c}{2} \cdot \left(\frac{d\Delta m(z)}{dz} \right)^2 = K \quad (5.38)$$

K est une constante d'intégration à déterminer. Le coefficient associé au terme linéaire en Δm est imposé par le ménisque au temps long (égal à zéro si $\varphi = \varphi_c$). Au temps court un multiplicateur de Lagrange assurant la conservation de la masse doit être introduit. Dans ce cas, le multiplicateur est déterminé par une condition intégrale sur le profil de concentration (5.35).

Les deux dernières équations de (5.37) vont se traduire par les conditions frontières (5.39) [5.3, 5.4, 5.29].

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial z} \right)_{z=-\frac{d_{film}}{2}} = -\frac{H}{c} \\ \left(\frac{\partial \Delta m}{\partial z} \right)_{z=\frac{d_{film}}{2}} = \frac{H}{c} \end{array} \right. \quad (5.39)$$

Dans les paragraphes suivants, on va calculer les profils de concentration attendus pour $T > T_c$ (soit $r > 0$) c'est-à-dire en l'absence de séparation de phase en volume dans le cas de conservation de la masse (paragraphe b) puis sans conservation de la masse (paragraphe c).

b) Modèle avec conservation de masse – $T > T_c$

Il est difficile de résoudre l'équation différentielle qui résulte de la densité d'énergie avec un terme linéaire, d'ordre deux et d'ordre quatre. Si on s'intéresse à une modélisation de notre système au dessus de la température critique, on peut tronquer le développement au terme d'ordre deux en sachant que son coefficient associé r est positif. Dans ce cas la densité d'énergie est donnée par l'expression (5.40) où la contrainte de conservation de la masse (5.35) a déjà été ajoutée. L'intégrale première (5.38) s'intègre pour donner la fonction $m_{1(z)}$ qui minimise l'énergie du système (5.41).

$$j_{1(z)} = \frac{c}{2} \cdot \left(\frac{\partial m_{1(z)}}{\partial z} \right)^2 + \lambda \cdot m_{1(z)} + \frac{r}{2} \cdot m_{1(z)}^2 - H \cdot m_{1(z)} \cdot \left[\delta \left(z - \frac{d_{film}}{2} \right) + \delta \left(z + \frac{d_{film}}{2} \right) \right] \quad (5.40)$$

$$m_{1(z)} = K_1 \cdot \text{Cosh}(P_1 \cdot z) - \frac{\lambda}{r} \quad (5.41)$$

Où :

$$P_1 = \sqrt{\frac{r}{c}}$$

$$K_1 = \frac{H \cdot \text{Cosh}\left(P_1 \cdot \frac{d_{film}}{2}\right)}{\sqrt{c \cdot r} \cdot \text{Sinh}(P_1 \cdot d_{film})}$$

La valeur de λ (5.42) est calculée en réinjectant la solution (5.41) dans l'équation de conservation de masse (5.35).

$$\lambda = \frac{2r \cdot K_1}{d_{film} \cdot P_1} \cdot \text{Sinh}\left(P_1 \cdot \frac{d_{film}}{2}\right) - r \cdot \left(\langle \varphi \rangle_{F_4 H_4} - \varphi_c\right) \quad (5.42)$$

c) Modèle sans conservation de masse – $T > T_c$

Pour garder le même ordre d'approximation qui a été utilisé dans le cas précédent on va résoudre le modèle sans le terme d'ordre quatre. Toujours, pour garantir la stabilité énergétique du système le coefficient r associé au terme d'ordre deux doit être positif. La densité d'énergie est donnée par (5.43). Comme précédemment, en utilisant les équations d'Euler-Lagrange, on détermine la fonction $m_{2(z)}$ (5.44) qui minimise l'énergie du système.

$$j_{2(z)} = \frac{c}{2} \cdot \left(\frac{\partial m_{2(z)}}{\partial z}\right)^2 + \frac{r}{2} \cdot m_{2(z)}^2 - H \cdot m_{2(z)} \cdot \left[\delta\left(\frac{z - \frac{d_{film}}{2}}{2}\right) + \delta\left(\frac{z + \frac{d_{film}}{2}}{2}\right) \right] \quad (5.43)$$

$$m_{2(z)} = K_1 \cdot \text{Cosh}(P_1 \cdot z) \quad (5.44)$$

Où :

$$P_1 = \sqrt{\frac{r}{c}}$$

$$K_1 = \frac{H \cdot \text{Cosh}\left(P_1 \cdot \frac{d_{film}}{2}\right)}{\sqrt{c \cdot r} \cdot \text{Sinh}(P_1 \cdot d_{film})}$$

d) Profils de concentration

Deux exemples de profils de concentration résultants des cas modélisés et décrits ci-dessus (avec et sans conservation de masse dans la direction de perpendiculaire au plan du film) sont présentés sur la *Figure 5.13*.

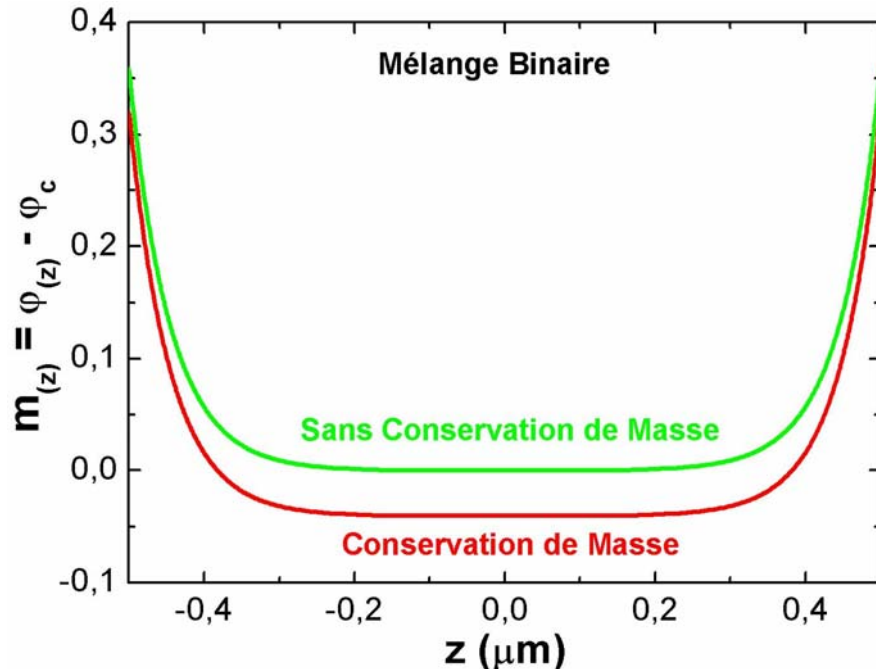


Figure 5.13 – Simulation des profils de fraction volumique dans la direction perpendiculaire au film pour les deux cas modélisés, avec et sans conservation de masse dans le plan du film;

A cause d'une plus petite tension de surface le F_4H_4 est tiré par la surface, ce qui va créer un profil de concentration, genre « sandwich », de mélange enrichi en F_4H_4 aux bords du film. Les deux profils sont assez semblables, il n'y a pas de différences drastiques entre eux. Cependant, dans le cas de conservation de masse on observe que le profil de concentration devient négatif. En effet si le mélange s'enrichit en F_4H_4 sur les bords du film il doit s'appauvrir au centre. Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, le ménisque fonctionne comme un réservoir qui injecte du F_4H_4 dans le film donc la conservation de masse ne se vérifie plus, le mélange s'enrichit en F_4H_4 .

Il est important d'analyser la dépendance du profil de concentration par rapport à l'épaisseur du film et à la température. Ainsi, sur la *Figure 5.14* sont présentés trois profils de concentration, issus du modèle avec conservation de masse, qui correspondent à différentes épaisseurs de film (en laissant tous les autres paramètres inchangés). On observe que pour des films épais l'effet déstabilisateur des surfaces se fait sentir juste près des bords. Ce résultat est raisonnable : si on imagine que l'effet des surfaces se fait sentir à l'intérieur du film jusqu'à une longueur donnée, indépendante de l'épaisseur du film, on vérifie que plus le film est épais plus petite, proportionnellement, va être la zone du film soumise à l'effet de surface. On observe aussi que la concentration aux interfaces semble monter avec l'épaisseur du film. Cela semble aussi raisonnable : dans les mêmes conditions de tension de surface, il doit être énergétiquement plus favorable de tirer du F_4H_4 d'un gros réservoir (film épais) que d'un petit réservoir (film mince). Les profils modélisés dans le cas de l'équilibre avec le ménisque sans conservation de masse, exception faite à l'enrichissement du film en F_4H_4 , ont une dépendance en température qualitativement équivalente à celle présentée sur la *Figure 5.14*.

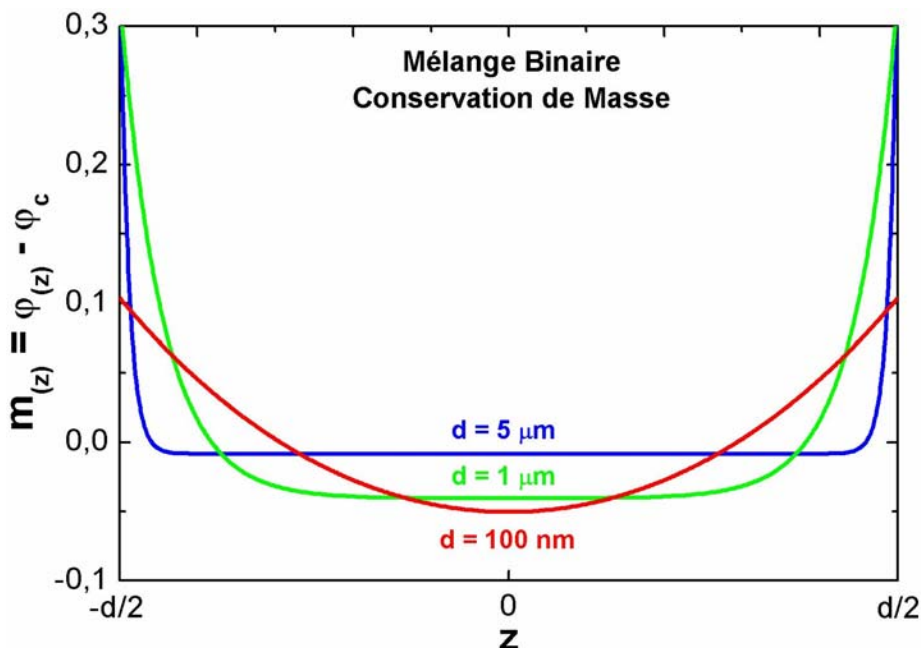


Figure 5.14 – Simulation des profils de fraction volumique dans la direction perpendiculaire au plan du film (z) pour trois valeurs de l'épaisseur (d_{film}) du film (tous les autres paramètres restant égaux : $P1 \approx 2.0 \cdot 10^7$, $H \approx 1.3 \cdot 10^7$) en cas de conservation de masse;

Dans le but d'analyser la dépendance en température, trois profils de concentration, déterminés dans le cadre du modèle avec conservation de masse, sont présentés sur la *Figure 5.15* pour trois températures différentes, représentées comme l'écart à la température critique (T_c). Plus la température du système est proche de la température critique, plus le profil de concentration s'éloigne du profil homogène. En effet, la portée de pénétration de la perturbation créée par les surfaces augmente au fur et à mesure que la température tend vers la température critique et, donc, vers la séparation de phases.

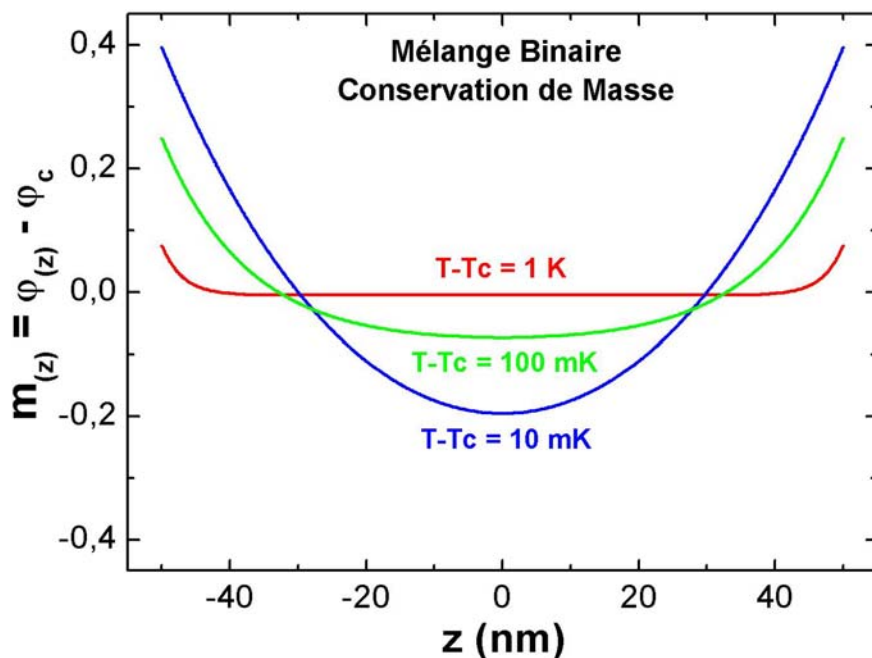


Figure 5.15 – Simulation du profil de fraction volumique dans la direction perpendiculaire au film (z) pour trois valeurs de l'écart à la température critique (T_c) en cas de conservation de masse. Il s'agit d'une simulation, les valeurs de température ne correspondent pas forcément aux valeurs réelles;

L'évolution du profil de concentration en fonction de la température, dans le cadre du modèle sans conservation de masse, est présentée sur la *Figure 5.16*. On observe, cette fois, que le film tend à s'enrichir en F_4H_4 au fur et à mesure qu'on s'approche de la température critique de séparation de phases. Cet effet est possible du à l'absence de conservation de masse. Dans ce cas il existe des échanges de matériau entre le ménisque et le film.

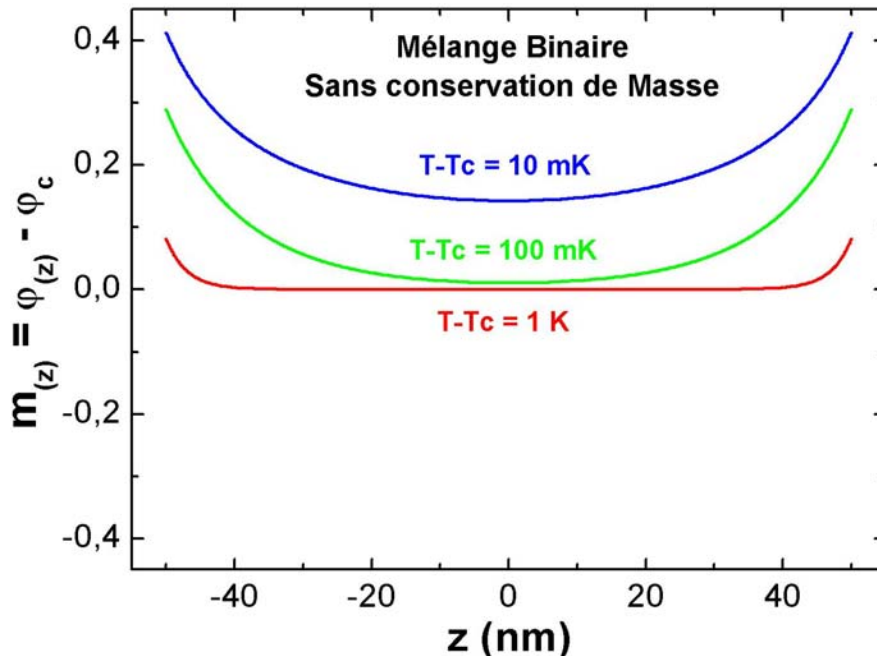


Figure 5.16 – Simulation des profils de fraction volumique dans la direction perpendiculaire au film pour trois valeurs de l'écart à la température critique (T_c) dans le cas de non conservation de masse. Il s'agit d'une simulation, les valeurs de température ne correspondent pas forcément aux valeurs réelles;

Dans la partie suivante on va déterminer les profils de réflectivité X correspondants aux profils de concentration modélisés ci-dessus.

5.4.3 Profils de Diffraction X

Pour tester le modèle développé il est important de déterminer les profils de réflectivité X associés aux profils de concentration présentés ci-dessus. D'abord, puisque le rayonnement X est sensible à la densité électronique, un lien va être établi entre le profil de concentration du film et la densité électronique qui lui est associée. Ensuite la méthode de Parrat [5.22] pour la détermination de la réflectivité de rayons X d'un film stratifié de $N+1$ couches homogènes sera présentée et utilisée pour déterminer les profils de réflectivité correspondants aux profils de concentration modélisés ci-dessus.

a) Densité électronique

La densité électronique microscopique dans la direction perpendiculaire au plan des couches ($\rho_{(z)}$) d'un smectique peut être décrite comme une constante (ρ_0) plus une fonction sinusoïdale d'amplitude (ρ_1), période égale à l'épaisseur des couches (d_{couche}) et déphasage Δ , (5.45).

$$\rho_{(z)} = \rho_0 + \rho_1 \cdot \text{Sin}\left(\frac{2\pi}{d_{\text{couche}}} \cdot z + \Delta\right) \quad (5.45)$$

L'équation (5.45) a été utilisée pour décrire la densité électronique du film suspendu en phase smectique A. Mais, puisque le système est un mélange binaire, ρ_1 a été remplacée par la moyenne de la densité électronique macroscopique des deux matériaux (F_4H_4 et $10OCB$) pondérée par la concentration massique, C_m (5.46). Similairement l'épaisseur des couches, d_{couche} , a été remplacée par la moyenne pesée des épaisseurs de couches des deux composantes du mélange, (5.46) [5.30, 5.31]. La concentration massique (C_m) est liée à la fraction volumique (φ) par l'expression (5.47) où $\rho_{\text{vol-X}}$ est la densité volumique du produit X, supposée constante. Au voisinage de la concentration critique, la dépendance linéaire de l'épaisseur des couches en fonction de la concentration de F_4H_4 a été confirmée comme une approximation raisonnable par les résultats présentés dans la thèse de P. Gorria [5.11], pour des échantillons massifs. On va utiliser les expressions (5.46) comme une première approximation en sachant que pour des calculs plus précis une connaissance plus détaillée de la dépendance de l'épaisseur des couches en fonction de la concentration doit être connue.

$$\begin{cases} \rho_1 = C_{m(z)} \cdot \rho_{F_4H_4} + (1 - C_{m(z)}) \cdot \rho_{10OCB} \\ d_{\text{couche}} = C_{m(z)} \cdot d_{\text{couche-}F_4H_4} + (1 - C_{m(z)}) \cdot d_{\text{couche-}10OCB} \end{cases} \quad (5.46)$$

$$C_{m(z)} = \frac{\varphi(z) \cdot \rho_{\text{vol-}F_4H_4}}{\varphi(z) \cdot \rho_{\text{vol-}F_4H_4} + (1 - \varphi(z)) \cdot \rho_{\text{vol-}10OCB}} \quad (5.47)$$

Sur la *Figure 5.17* est présenté un profil de concentration et le profil de densité électronique qui lui est associé. Il faut remarquer que ce n'est pas seulement l'amplitude des oscillations mais aussi la période qui change avec la position (z).

Pour le calcul des profils de réflectivité il sera important de calculer, au lieu de la densité électronique, le terme dispersif δ présent dans l'indice de réfraction $n = 1 - \delta - i \cdot \beta_{\text{abs}}$ qui est directement proportionnel à la densité électronique $\delta = \frac{\rho_e \cdot r_e \cdot \lambda^2}{2\pi}$.

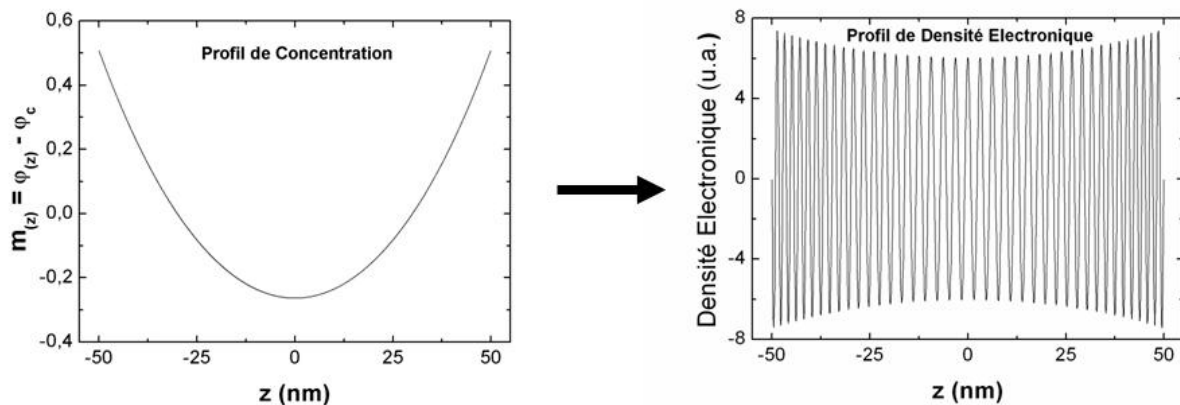


Figure 5.17 – Exemple d'un profil de concentration (gauche) et le profil de densité électronique qui l'est associé (droite) par (5.45);

Ensuite on présente la méthode de calcul des profils de réflectivité X correspondants aux profils de densité électronique.

b) Calcul de la réflectivité – Méthode de Parrat

Dans cette partie la méthode de Parrat [5.22], utilisée pour calculer les profils de réflectivité va être présentée. La méthode tient en compte la diffusion multiple et est ainsi, valable dans tout le domaine d'angles d'incidence exploré pendant la réalisation des expériences.

Le calcul de la réflectivité, surtout due à des profils de densité complexes, peut facilement devenir un obstacle insurmontable. Le choix d'une bonne méthode de calcul est ainsi indispensable. La réflectivité de profils de densité électronique arbitraires peut être déterminée, en découpant ces profils par couches très minces de densité constante : c'est la base de la méthode itérative de Parrat [5.22] (ou l'équivalente méthode matricielle, découverte antérieurement par Abelès [5.32]). Sur la *Figure 5.18* est présenté un schéma de la réflexion et réfraction d'un faisceau de rayons X par un système divisé en $N+1$ couches avec N interfaces. Chaque couche j a une épaisseur d_j , un vecteur de diffusion \vec{q}_j , et un indice de réfraction donné par $n_j = 1 - \delta_j - i \cdot \beta_{abs_j}$ (δ_j est lié à la densité électronique et β_{abs_j} est lié à l'absorption à l'interface, voir chapitre 2).

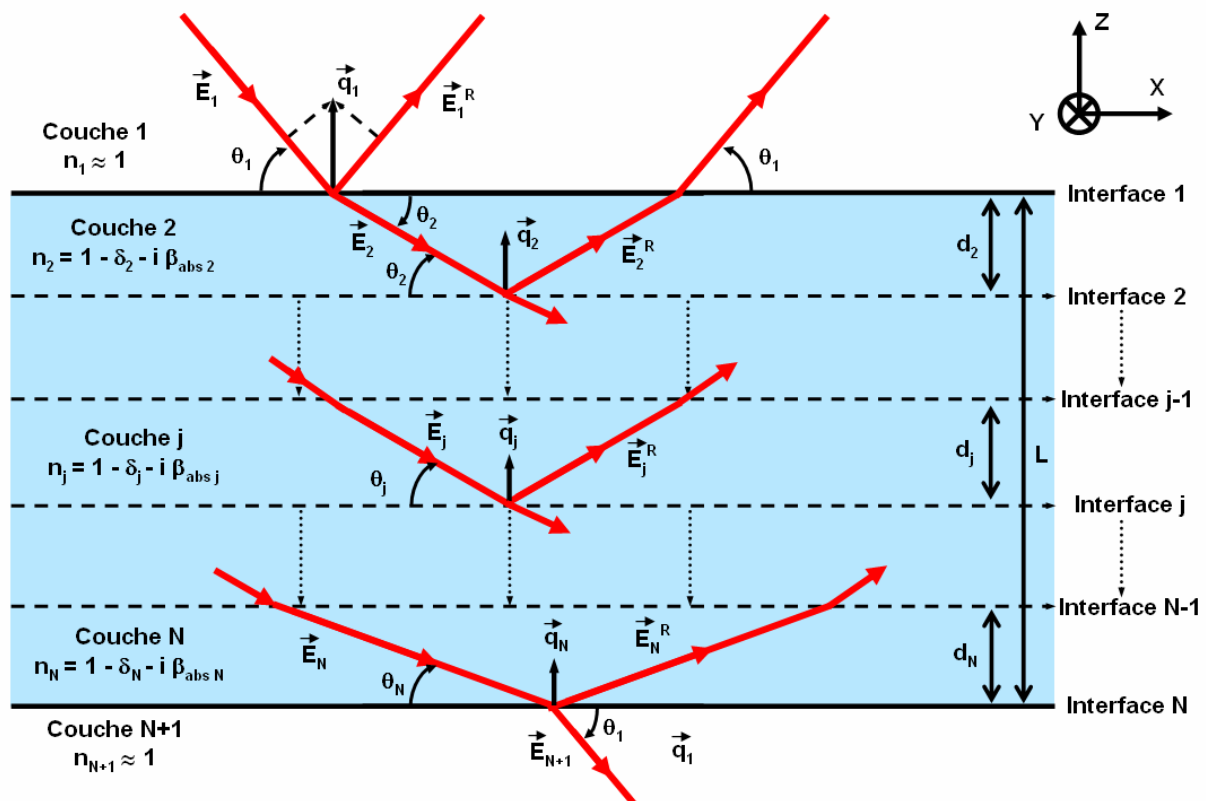


Figure 5.18 – Schéma de la réflexion et réfraction d'un faisceau de rayons X par un film stratifié de $N+1$ couches homogènes et N interfaces. L'onde électromagnétique est réfléchiée et réfractée à chaque interface. La direction de vibration des ondes électromagnétiques est perpendiculaire à leur direction de propagation;

La méthode de Parrat consiste à déterminer la réflectivité de la dernière interface (N) et de l'utiliser pour déterminer la réflectivité de l'interface au-dessus ($N-1$). En répétant ce calcul de façon itérative il est possible de remonter jusqu'à la réflectivité de la première interface,

équivalente à la réflectivité du système. Les ondes électromagnétiques sont réfléchies et réfractées à chaque interface, leur direction de vibration est toujours perpendiculaire à leur direction de propagation. La continuité des composantes tangentielles des vecteurs électriques à l'interface j (Figure 5.18), entre les couches j et $j+1$ est formulée par (5.48) où deux approximations ont été faites. Dans l'approximation $\text{Cos}\theta_j \approx 1$ faite dans la première condition de (5.48), selon la direction z , l'équation est valable en cas de polarisation incidente σ ou π . Dans la deuxième condition, selon la direction x , on a fait l'approximation $q_{j+1} \approx 2k_j \cdot \text{Sin}\theta_{j+1}$.

$$\begin{aligned} \text{selon } z & \left\{ \begin{aligned} E_j + E_j^R &= E_{j+1} + e^{-i \cdot q_{j+1} \cdot d_{j+1}} \cdot E_{j+1}^R \\ \text{selon } x & \left\{ \begin{aligned} (E_j - E_j^R) \cdot q_j &= (E_{j+1} - e^{-i \cdot q_{j+1} \cdot d_{j+1}} \cdot E_{j+1}^R) \cdot q_{j+1} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (5.48)$$

Le facteur $e^{-i \cdot q_{j+1} \cdot d_{j+1}}$ correspond au déphasage à l'interface j de l'onde électromagnétique réfléchiée par l'interface $j+1$. La solution des équations (5.48) s'obtient en divisant leur différence par leur somme et en écrivant le résultat comme une formule récursive (5.49).

$$R_j = \frac{r_{j,j+1} + e^{-i \cdot q_{j+1} \cdot d_{j+1}} \cdot R_{j+1}}{1 + e^{-i \cdot q_{j+1} \cdot d_{j+1}} \cdot r_{j,j+1} \cdot R_{j+1}} \quad (5.49)$$

Dans cette expression $R_j = \frac{E_j^R}{E_j}$ et $r_{j,j+1}$ est égal au coefficient de Fresnel de réflectivité de la composante σ de polarisation par l'interface j (5.50) [5.33]. Pour tenir compte de la rugosité des interfaces on peut multiplier le coefficient de Fresnel par un facteur gaussien de largeur $\sigma\sigma_j$ correspondant à la rugosité moyenne de l'interface j , (5.51).

$$r_{j,j+1} = \frac{q_j - q_{j+1}}{q_j + q_{j+1}} \quad (5.50)$$

$$r_{j,j+1} = \frac{q_j - q_{j+1}}{q_j + q_{j+1}} \cdot e^{-2 \cdot q_j \cdot q_{j+1} \cdot \sigma\sigma_j^2} \quad (5.51)$$

Les vecteurs de diffusion correspondants à chaque couche, q_j , sont donnés par (5.52), en sachant que $\lambda_{j+1} = \frac{n_j}{n_{j+1}} \lambda_j = \frac{n_1}{n_{j+1}} \lambda_1$, $k_{j+1} = \frac{2\pi}{\lambda_{j+1}} = \frac{n_{j+1}}{n_j} k_j = \frac{n_{j+1}}{n_1} k_1$ et que, la loi de Snell-Descartes ($n_j \cdot \text{Cos}\theta_j = n_{j+1} \cdot \text{Cos}\theta_{j+1}$) implique que $n_1 \cdot \text{Cos}\theta_1 = n_{j+1} \cdot \text{Cos}\theta_{j+1}$. Le vecteur de diffusion q_{c_j} correspond à l'angle de réflexion totale, $\theta_{c_j} \approx \sqrt{2\delta_j}$, de la couche j .

$$q_j = 2k_j \cdot \text{Sin}\theta_j = \sqrt{q_1^2 + 4k_1^2 \left(\frac{n_j^2}{n_1^2} - 1 \right)} \approx \sqrt{q_1^2 - (2k_1 \sqrt{2\delta_j})^2} \approx \sqrt{q_1^2 - q_{c_j}^2} \quad (5.52)$$

Pour calculer la réflectivité du système il faut commencer par déterminer la réflectivité de la dernière interface (N). Comme il n'existe pas d'interface N+1 on peut faire $R_{N+1} = 0$ au début du calcul itératif. La réflectivité (R) du système est ainsi donnée par la réflectivité de la première interface (5.53).

$$R = |R_1|^2 \quad (5.53)$$

On est finalement arrivé à la formule de la réflectivité d'un système constitué de couches homogènes. Expérimentalement il faut tenir compte de la résolution du faisceau. Ainsi, de façon à mieux reproduire les données expérimentales, toutes les simulations des spectres de réflectivité présentées dans ce chapitre résultent de la convolution de la réflectivité donnée par (5.53) avec une distribution gaussienne de largeur égale à la résolution expérimentale ($\approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Ensuite les profils de réflectivité X associés aux profils de concentration modélisés seront présentés.

c) Réflectivité X des cas modélisés

A titre d'exemple, sur la *Figure 5.19* est présentée la simulation du spectre de réflectivité de rayons X correspondant au profil de concentration déterminé dans le cadre du modèle sans conservation de masse au-dessus de la température critique (*cf.* fig. 5.16)

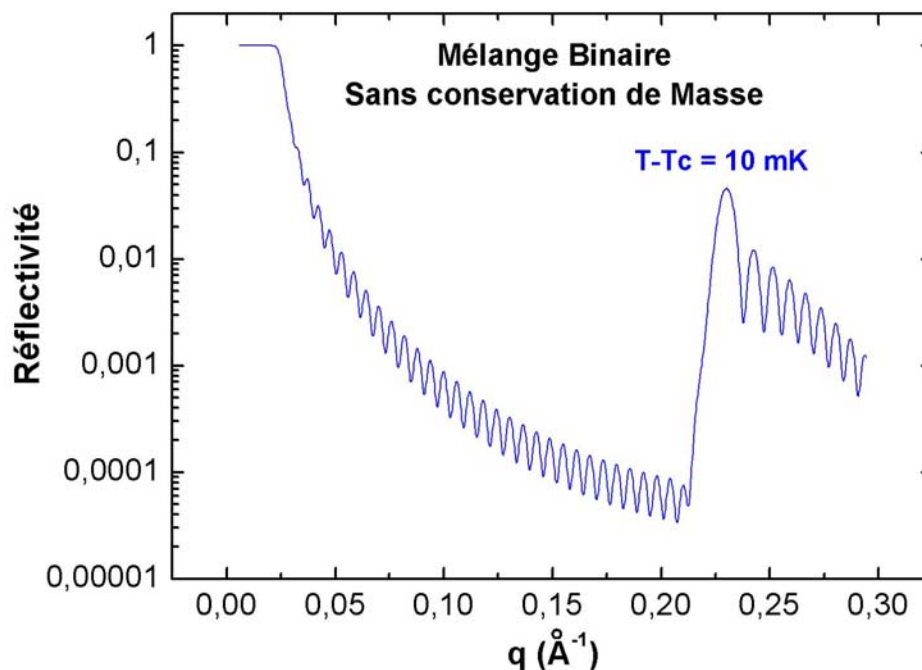


Figure 5.19 – Simulation d'un spectre de réflectivité X dans le cadre du modèle sans conservation de masse présenté dans la figure 5.16. Film de 100 nanomètres divisé en 1000 couches homogènes. Il s'agit d'une simulation, les valeurs de température ne correspondent pas forcément aux valeurs réelles;

Afin d'analyser les résultats du modèle il est important d'examiner l'évolution des profils de réflectivité en fonction de la température. Ainsi, les profils de réflectivité associés aux profils de concentration représentés sur la *Figure 5.15* (conservation de masse) et la *Figure 5.16* (sans conservation de masse) ont été calculés et sont présentés sur la *Figure 5.20* et la *Figure*

5.21 pour le cas sans et avec conservation de masse respectivement. On remarque que, au fur et à mesure qu'on s'approche de la température critique, le modèle avec conservation de masse (à temps court) prévoit un déplacement du pic de Bragg vers les petits q pendant que l'inverse est prévu par le modèle sans conservation de masse (à temps long).

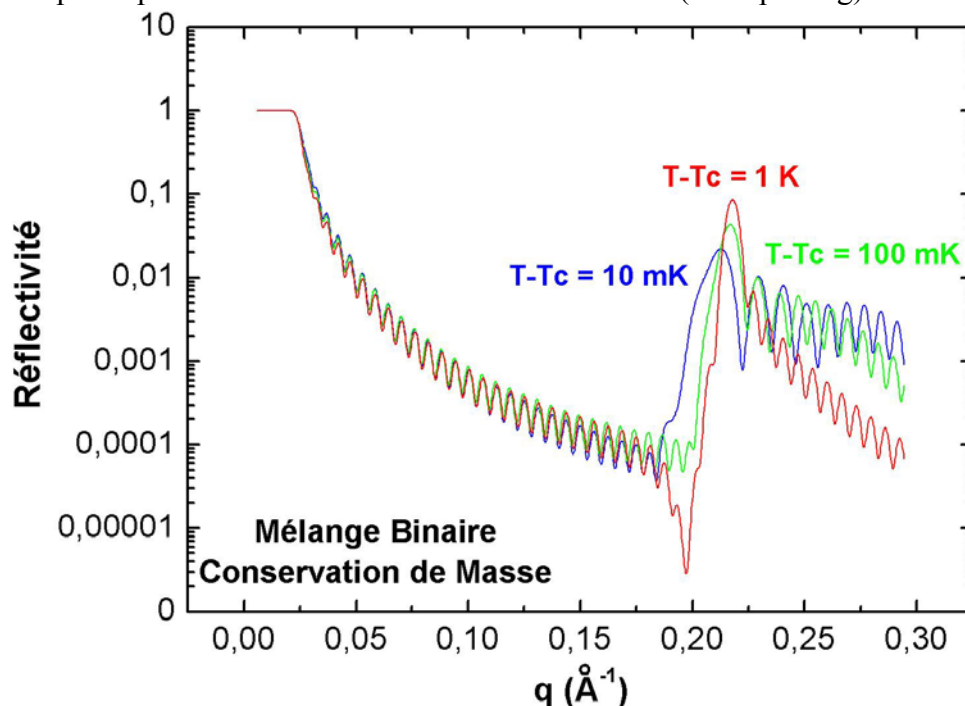


Figure 5.20 – Simulation des profils de réflectivité X pour trois valeurs de l'écart à la température critique (T_c) dans le cas du modèle avec conservation de masse. Film de 100 nanomètres divisé en 1000 couches homogènes. Il s'agit d'une simulation, les valeurs de température ne correspondent pas forcément aux valeurs réelles;

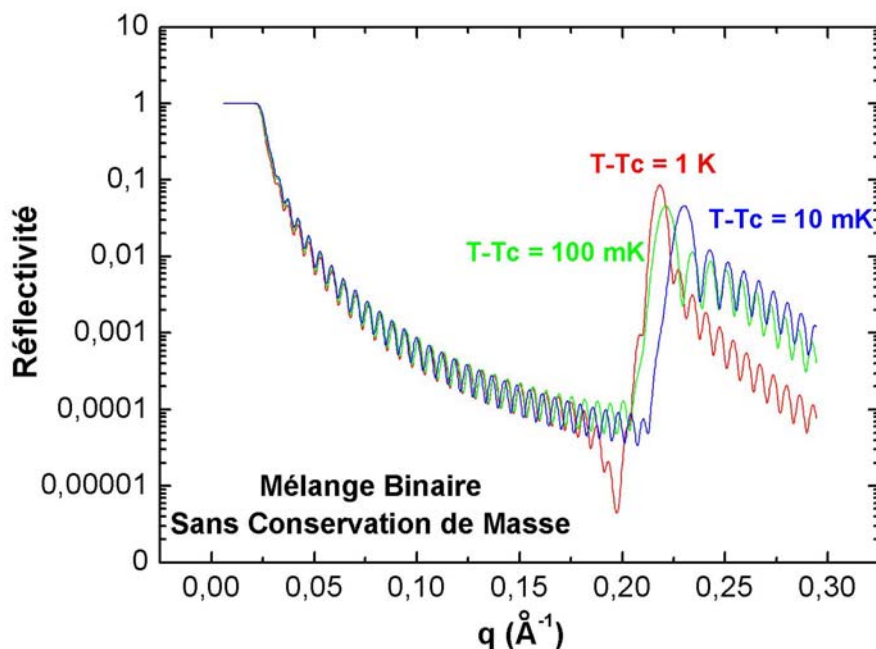


Figure 5.21 – Simulation des profils de réflectivité X pour trois valeurs de l'écart à la température critique (T_c) dans le cas du modèle sans conservation de masse. Film de 100 nanomètres divisé en 1000 couches homogènes. Il s'agit d'une simulation, les valeurs de température ne correspondent pas forcément aux valeurs réelles;

5.5 Expériences d'optique

Dans cette partie on va décrire les expériences de microscopie optique qui ont été réalisées sur les films suspendus du mélange critique. Les échantillons du mélange critique ont été préparés comme films libres suspendus tirés dans la phase SmA (proche de la phase nématique) avec des épaisseurs typiques de l'ordre du micron et tailles de 10 mm par 10mm. Un cadre tire-film (*Figure 5.22*), spécifiquement développé pour l'effet, a été fabriqué au CRPP. Le cadre a été mis dans une platine de chauffage.

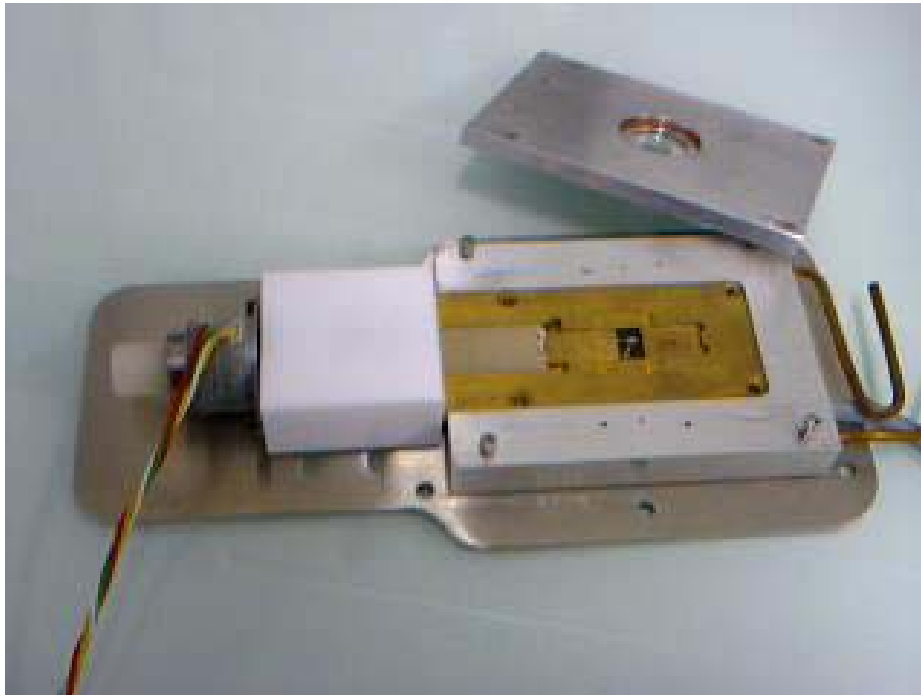


Figure 5.22 – Photo du cadre tire-film et platine de chauffage;

Un microscope optique polarisant Olympus BX51, équipé d'une caméra a été utilisé. La caméra, ainsi que le contrôleur de température étaient dirigés par ordinateur. On remarque que, dans les expériences de microscopie optique le plan du film est dans le plan horizontal.

Les expériences réalisées en géométrie de transmission consistent à prendre des photos au fur et à mesure qu'on faisait un balayage en température dès la phase SmA homogène, à haute température jusqu'à la zone de coexistence SmA-SmA, au-dessous de la température critique. Les photos qui suivent ont été prises avec un objectif x10 (taille réelle $\approx 0.85 \times 0.85 \text{ mm}^2$), entre polariseur et analyseur presque croisés. Ensuite sont décrits les résultats fondamentaux obtenus.

La température de l'échantillon a été abaissée, à une vitesse de $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ par minute, de 60.0°C à 51.0°C . Dans la zone monophasique, à haute température, les photos de microscope présentent une texture homogène, comme le montre la photo de la *Figure 5.23*, prise à $T=59.8^\circ\text{C}$.

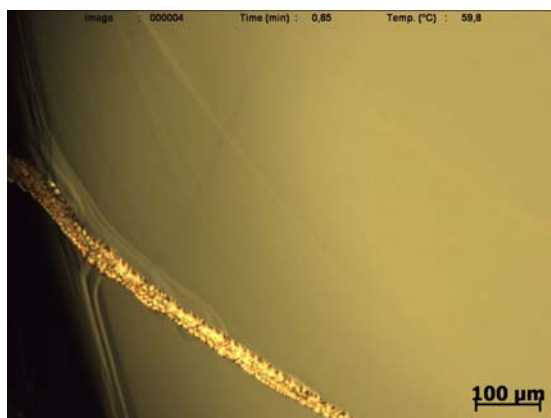


Figure 5.23 – Texture Homogène à $T=59.8^{\circ}\text{C}$, au dessus de T_c ;

La texture du film reste à peu près inchangé jusqu'au moment où, au-dessous de la température critique, à $T=51.0^{\circ}\text{C}$, la séparation de phases se produit, (Figure 5.24, gauche). Après deux heures de stabilisation à cette température le film a repris une texture presque homogène, (Figure 5.24, droite).

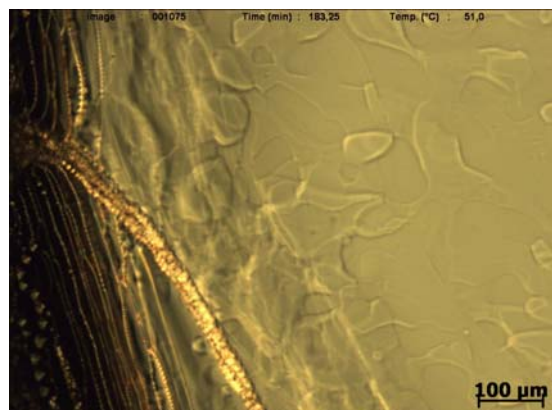
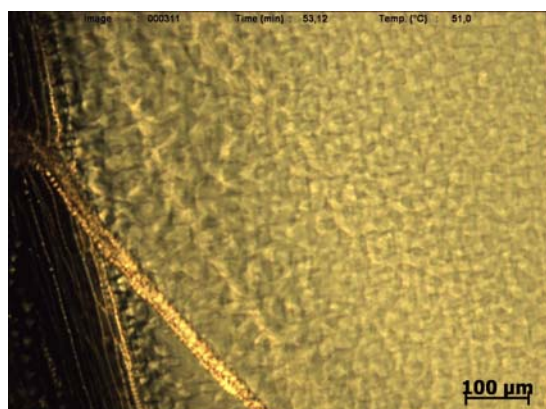


Figure 5.24 – $T=51.0^{\circ}\text{C}$. Gauche : Séparation de phases. Droite : Texture presque homogène après 2h00 de stabilisation;

Une autre trempe, à la même vitesse, a été faite jusqu'à $T=50.0^{\circ}\text{C}$. Le même phénomène a été observé. En diminuant encore la température de 2°C , à 0.2°C par minute, jusqu'à 48.0°C , la nucléation a été observée (Figure 5.25, gauche), mais, cette fois, même après plus de 3 heures de stabilisation, la texture du film est restée stable (Figure 5.25, droite).

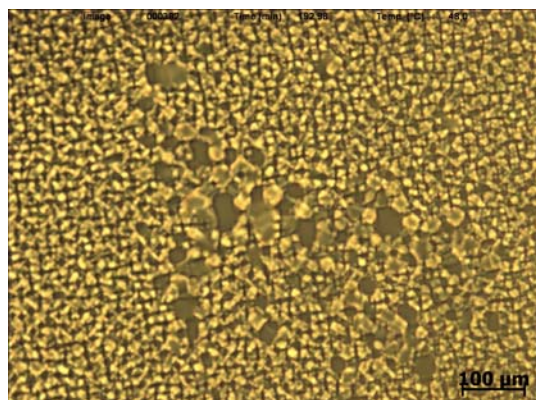
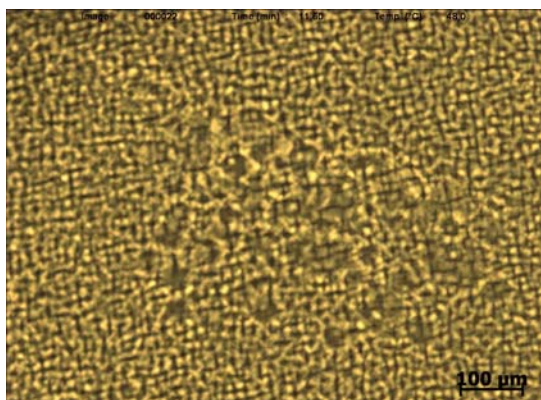


Figure 5.25 – $T=48^{\circ}\text{C}$. Gauche : Séparation de phases. Droite : Texture stable après plus de 3h00 de stabilisation;

5.6 Expériences de Réflectivité de Rayons X

Dans cette partie sont décrites les expériences de réflectivité réalisées sur des échantillons en géométrie de film suspendu. D'abord, le dispositif expérimental, la résolution et les échantillons sont présentés. Ensuite les résultats obtenus sur les produits purs et sur le mélange critique (56.6 % en masse de F_4H_4 dans du 100CB) sont détaillés.

5.6.1 Dispositif Expérimental

Le dispositif de diffraction X utilisé a été développé au Centre de Recherche Paul Pascal en 1989-90. Ce dispositif peut être utilisé dans deux configurations : une configuration de moyenne résolution et l'autre de haute résolution. La *Figure 5.26* présente le schéma du dispositif dans la configuration de moyenne résolution.

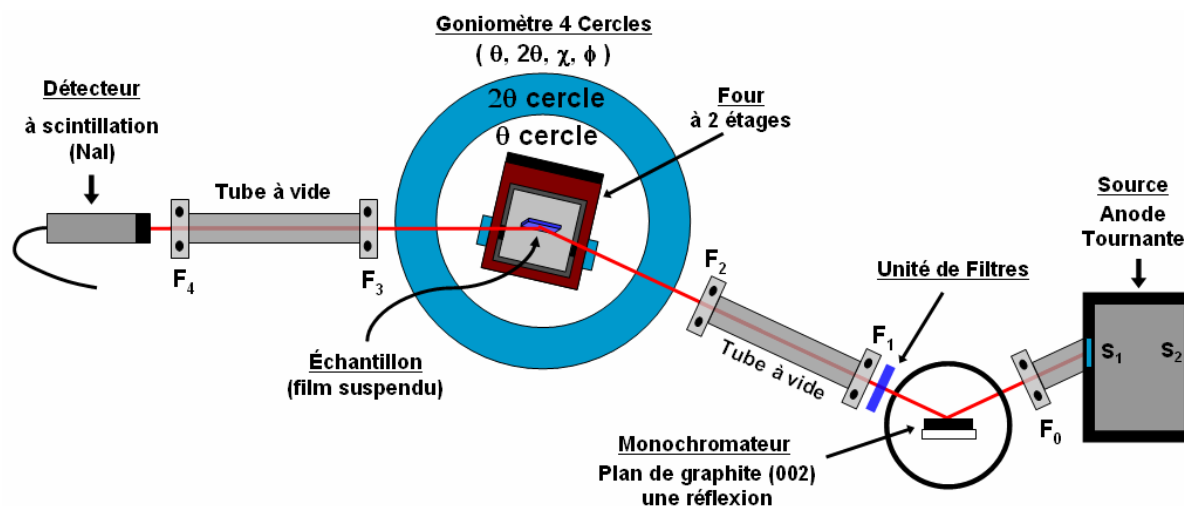


Figure 5.26 – Dispositif de diffraction de rayons X dans la configuration moyenne résolution;

Le générateur de rayons X est à anode tournante de cuivre qui supporte une puissance maximale de 18 kW. Un goniomètre de 4 cercles (θ et 2θ ont des axes de rotation verticaux et χ a un axe de rotation horizontal) permet d'orienter les échantillons par rapport au faisceau incident et d'explorer toutes les directions de l'espace réciproque. Le monochromateur, constitué d'un cristal de graphite (réflexion [002]), placé à la sortie de la source de rayons X, après la fente F_0 , permet de sélectionner le doublet K_α du cuivre ($\lambda_{K\alpha}=1.54 \text{ \AA}$, $E_{K\alpha}=8.1 \text{ keV}$). Une succession de fentes x, y (F_1 à F_4) permet de fixer la résolution (de l'ordre de 10^{-3} \AA^{-1}) et la taille du faisceau. L'intensité diffusée est collectée par un compteur basé sur un scintillateur de NaI. Les deux tubes à vide placés avant et après le four à deux étages qui contient l'échantillon permettent de réduire l'absorption par l'air (à cette énergie on peut gagner un facteur trois sur l'intensité récoltée). Presque tout le dispositif est contrôlé par ordinateur à travers le logiciel SPEC.

La configuration de haute résolution est obtenue par l'association d'un monochromateur et d'un analyseur de Germanium. Cependant, dans tout ce travail, le dispositif a été utilisé uniquement dans la configuration de moyenne résolution.

En collaboration avec Maurizio Nobili et Philippe Dieudonné, une partie des expériences ont été menées au LCVN (Laboratoire Colloïdes Verres et Nanomatériaux) à Montpellier, dans un dispositif de diffraction équivalent à ce du CRPP.

5.6.2 Résolution expérimentale

La résolution expérimentale est définie à partir du réglage du faisceau de rayons X. Le contrôle des fentes F_0 à F_4 , de la translation du monochromateur et du goniomètre est fait manuellement. Les moteurs de rotation θ , 2θ , ϕ et χ , le moteur de translation de l'échantillon et l'unité de filtres peuvent être contrôlés par l'ordinateur à l'aide du logiciel SPEC.

La résolution obtenue dépend du réglage des fentes : un compromis est toujours à ajuster entre résolution et flux du faisceau. Ainsi, la taille du faisceau de rayons X étant fixée à 0.1 mm (horizontal) x 2 mm (vertical) par la fente F_2 avant l'échantillon, la résolution correspondante dans le plan horizontal, est estimée à $\approx 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à partir du profil du faisceau direct (*Figure 5.27*, gauche), signal collecté par le scintillateur de NaI fixé au bras 2θ . L'épaisseur maximale de l'échantillon mesurable par détection des courbes de Kiessig est, pour cette résolution, de 2760 Å. Dans ces conditions, pendant le balayage de l'angle d'incidence ($1.3^\circ < \theta_i < 1.8^\circ$) d'un profil de réflectivité, la taille horizontale de l'empreinte du faisceau sur l'échantillon varie d'environ 3mm à 5mm.

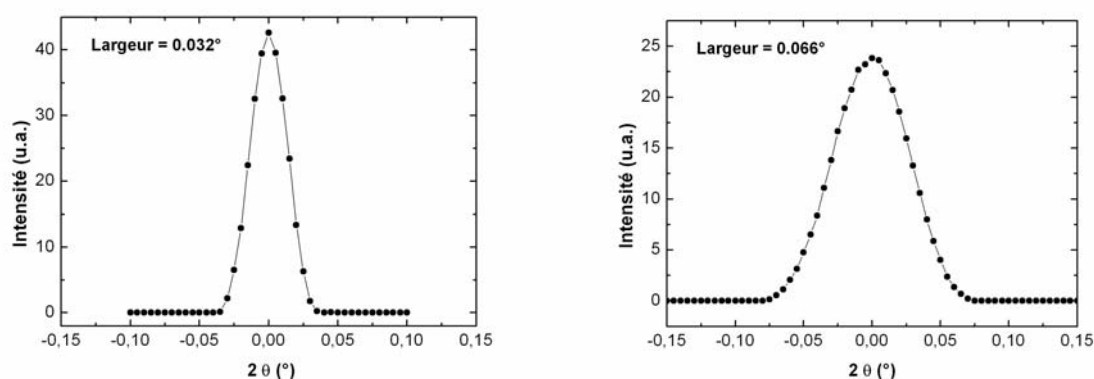


Figure 5.27 – Profils de faisceaux directs. Gauche : expériences au CRPP (Résolution $\approx 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, épaisseur de film maximale détectée : 2760 Å). Droite : expériences à Montpellier (Résolution $\approx 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, épaisseur de film maximale détectée : 1330 Å);

Le profil de résolution présenté sur la *Figure 5.27* à droite a été obtenu à partir du réglage du diffractomètre au LCVN à Montpellier avant la première série d'expériences réussies sur le mélange critique. La résolution correspondante à ce profil est estimée à $\approx 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Le dispositif ne peut pas, ainsi, mesurer des épaisseurs de film plus grandes que 1340 Å. Pour les expériences à Montpellier notre objectif était d'étudier les films épais, d'environ 1 µm. La résolution nécessaire pour détecter les courbes de Kiessig correspondantes à telles épaisseurs (meilleur que $5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$) aurait pu être atteinte par un montage réglé en haute résolution mais l'intensité obtenue aurait été beaucoup trop faible.

5.6.3 Echantillons

De nombreux échantillons différents ont été analysés. D'abord les profils de réflectivité des produits purs, F_4H_4 et 10OCB ont été collectés. Ensuite plusieurs échantillons à la concentration critique (56.6 % en masse de F_4H_4 dans du 10OCB) ont été étudiés. Dans ce chapitre sont décrits les résultats obtenus dans des séries d'expériences de diffraction X réalisées sur quatre échantillons de mélange critique : Echantillon 1, expériences réalisées à Montpellier et échantillons 2, 3 et 4, expériences réalisées au CRPP à Bordeaux.

Les échantillons ont été préparés comme films libres suspendus tirés dans la phase SmA (proche de la phase nématique) avec des épaisseurs qui pouvaient aller des dizaines de nanomètres jusqu'au micron.

Pour étudier le profil de concentration perpendiculaire à la surface du film suspendu le diffractomètre a été utilisé en géométrie de réflectivité. Les profils de réflectivité résultent d'un balayage θ , 2θ . Il faut remarquer que, parce que l'axe de rotation θ et 2θ du goniomètre est vertical le plan du film est aussi vertical.

Dans les séries d'expériences présentées dans ce travail deux tire films différents ont été utilisés : à Montpellier, un tire film constitué de deux mâchoires métalliques dont une mobile (taille de 5mm de largeur par 25mm de longueur) et au CRPP le tire film était constitué d'une plaque métallique avec un trou (taille de 5mm de largeur par 12mm de longueur) sur lequel le cristal liquide était étiré avec une lamelle de verre. Aucune différence qualitative a été observée dans les résultats obtenus avec les deux tire films différents.

Les échantillons ont été introduits dans un four à deux étages (20 mK de résolution) sous atmosphère d'hélium afin d'éviter la dégradation chimique de l'échantillon à haute température ainsi que la diffusion par l'air.

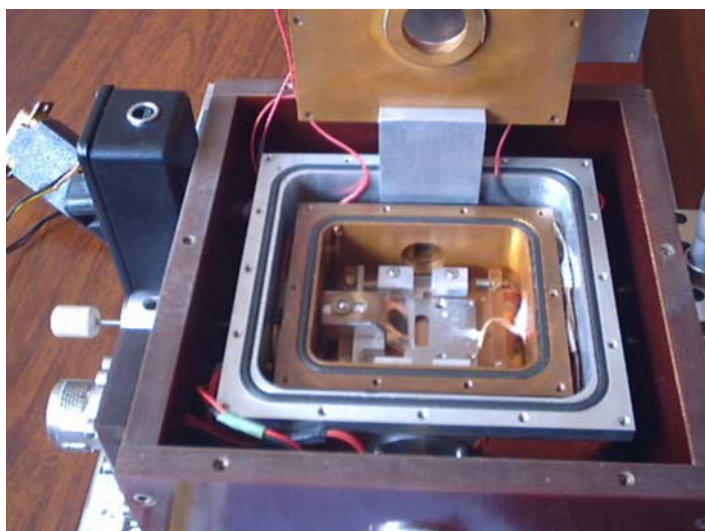


Figure 5.28 – Photo du cadre tire-film avec la lamelle de verre dans le four;

5.6.4 Réflectivité X - F₄H₄ Pur

La Figure 5.29 présente les profils de réflectivité de deux films suspendus de F₄H₄ pur de différentes épaisseurs à la température de T=65°C, dans la phase SmA. Dans le profil de gauche le film épais présente un pic de Bragg, à la position $q \approx 0.256 \text{ \AA}^{-1}$, dévoilant une épaisseur de couches de 24.5 Å. Les courbes de Kiessig obtenues sur un film plus mince (profil de droite) révèlent une épaisseur de film d'environ 276 Å correspondant à 11 couches smectiques. Malgré plusieurs essais, il s'est avéré impossible d'obtenir un profil de réflectivité qui présentait à la fois le pic de Bragg et les courbes de Kiessig.

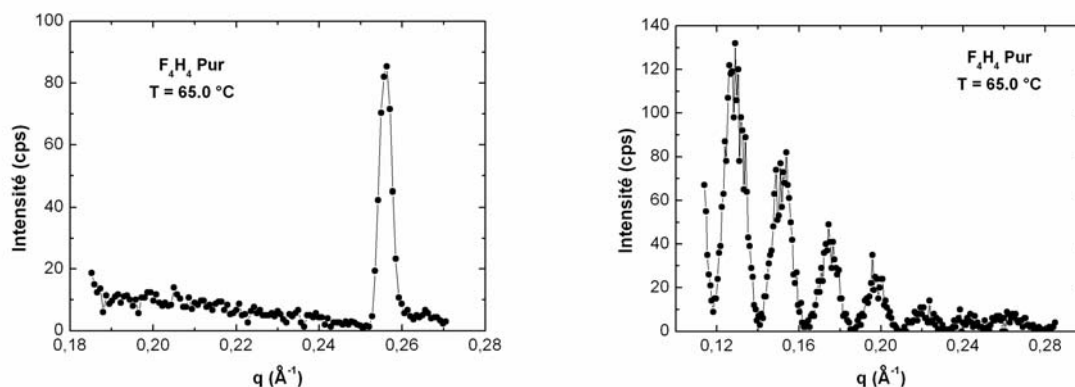


Figure 5.29 – Profil de réflectivité de deux films suspendus de F₄H₄ pur à T=65°C. A gauche, le pic de Bragg à $q \approx 0.256 \text{ \AA}^{-1}$ dévoile une épaisseur de couches de 24.5 Å. A droite, les courbes de Kiessig révèlent une épaisseur de film d'environ 276 Å correspondant à 11 couches smectiques. Epaisseur maximale détectée à cette résolution : 1330 Å;

5.6.5 Réflectivité X - 10OCB Pur

La Figure 5.30 présente un profil de réflectivité d'un film de 10OCB pur à la température de T=65°C. Le pic de Bragg, à la position $q \approx 0.180 \text{ \AA}^{-1}$, correspond à une épaisseur de couches de 34.8 Å pendant que les courbes de Kiessig révèlent une épaisseur de film d'environ 931 Å correspondant à 27 couches smectiques.

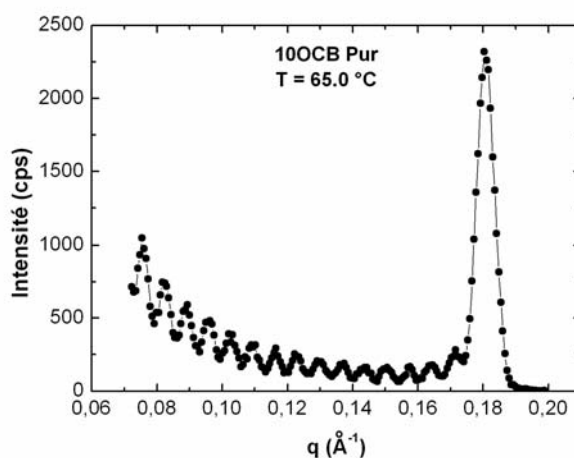


Figure 5.30 – Profil de réflectivité d'un film suspendu de 10OCB pur à T=65°. Le pic de Bragg à $q \approx 0.180 \text{ \AA}^{-1}$ dévoile une épaisseur de couches de 34.8 Å. Les franges de Kiessig révèlent une épaisseur de film d'environ 931 Å correspondant à 27 couches smectiques. Epaisseur maximale détectée à cette résolution : 1330 Å;

5.6.6 Réflectivité X - Mélange Critique

Dans cette partie sont décrits les résultats obtenus dans des séries d'expériences de réflectivité X réalisées sur quatre échantillons de mélange critique (56.6 % en masse de F_4H_4 dans du 10OCB) en géométrie de film suspendu. La première série d'expériences, a été réalisée à Montpellier en juin 2005 sur des films suspendus épais (d'épaisseurs de l'ordre du micron). Les questions levées par les résultats obtenus dans cette série ont mis en évidence l'importance de mesurer l'épaisseur des films, sur les profils de diffraction grâce aux franges de Kiessig. Ainsi, dans les trois séries d'expériences suivantes, réalisées au CRPP en Février et Mars 2006, des films plus minces ont été étudiés (à la résolution de $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ des épaisseurs jusqu'à 2800 \AA peuvent être mesurées).

De façon à déterminer la dépendance en température du mélange critique en géométrie de film suspendu, des profils de réflectivité ont été collectés à différentes températures. Ainsi, l'échantillon a été progressivement refroidi de la phase SmA homogène à haute température jusqu'à la coexistence de deux phases SmA au dessous de la température critique de séparation de phases ($T_c \approx 51.7^\circ\text{C}$, pour des échantillons massifs [5.11]).

a) Phase SmA homogène

Sur la *Figure 5.31* est présenté un profil de réflectivité d'un film suspendu de mélange critique (56.6 % en masse de F_4H_4 dans du 10OCB) dans la phase SmA homogène, au dessus de la température critique, à $T=54.2^\circ\text{C}$. Un seul pic de Bragg, associé à la périodicité électronique du mélange homogène, est observé à $q \approx 0.230 \text{ \AA}^{-1}$, ($d_{\text{couche}} = 27.3 \text{ \AA}$) entre les positions des pics de Bragg des produits purs ($q_{10OCB} \approx 0.180 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_{F_4H_4} \approx 0.256 \text{ \AA}^{-1}$), comme attendu. Les courbes de Kiessig nous renseignent sur l'épaisseur du film, d'environ 800 \AA , correspondant à 30 couches.

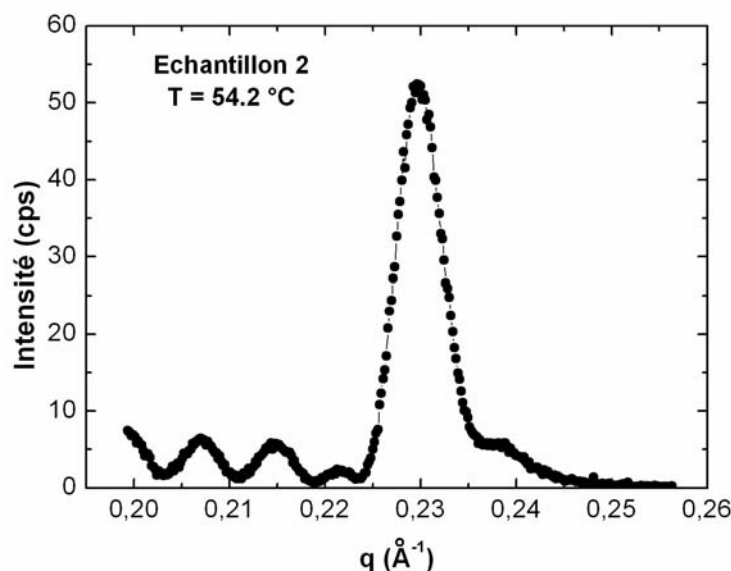


Figure 5.31 – Profil de réflectivité d'un film suspendu de mélange critique (Echantillon 2) dans la phase SmA homogène, au-dessus de la température critique ($T_c \approx 51.7^\circ\text{C}$) à $T=54.2^\circ\text{C}$. Un seul pic de Bragg est observé à $q \approx 0.230 \text{ \AA}^{-1}$ entre les positions des pics de Bragg des deux produits purs ($q_{10OCB} \approx 0.180 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_{F_4H_4} \approx 0.256 \text{ \AA}^{-1}$). L'épaisseur de couches associé à ce profil est de 27.3 \AA et l'épaisseur du film est d'environ 800 \AA ;

b) Coexistence de phases SmA-SmA

Des profils semblables au précédent sont obtenus jusqu'à la température critique de séparation de phases. Au dessous de la température critique, peu après le changement de température, certains profils de réflectivité présentent une évolution caractéristique d'une séparation de phases, comme le montre le profil de la *Figure 5.32* collecté à $T=49.8^\circ\text{C}$, bien dans la zone de coexistence de phases SmA-SmA. On observe un dédoublement ou évolution du pic observé précédemment. Les deux pics observés correspondent aux périodicités électroniques de deux phases, une (pic à gauche) plus riche en 10OCB et l'autre (pic à droite) plus riche en F_4H_4 . L'épaisseur du film d'environ 800 Å est restée constante.

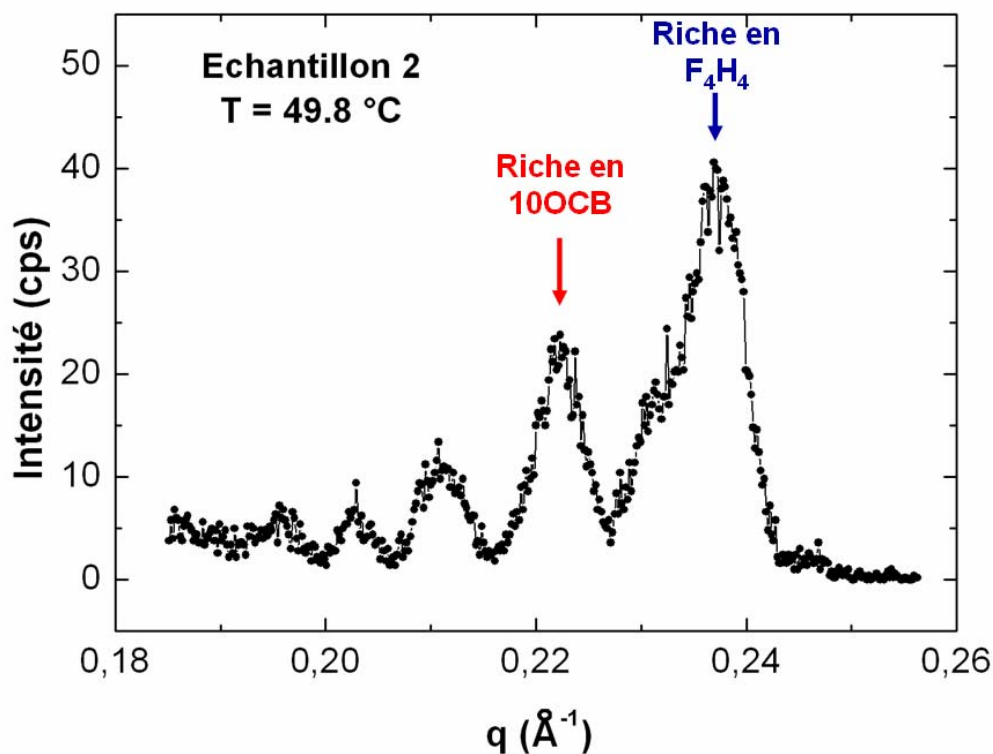


Figure 5.32 – Profil de réflectivité de l'échantillon 2 dans la zone de coexistence de phases SmA, au dessous de la température critique ($T_c \approx 51.66^\circ\text{C}$) à $T=49.8^\circ\text{C}$;

c) Evolution temporelle

Pendant le balayage en température l'échantillon restait plusieurs heures (minimum 6 heures) à chaque température pour collecter les profils de réflectivité. Au lieu de collecter un seul profil de longue durée, plusieurs profils de durée plus courte (environ une demi heure) ont été collectés à chaque température. Cette procédure présente deux avantages : d'une part elle permet d'étudier l'évolution des profils au cours du temps et, d'autre part, elle minimise les problèmes liés aux fréquents défauts de fonctionnement du dispositif expérimental. Sur la *Figure 5.33* est présentée l'évolution au cours du temps du profil précédent, à $T=49.8^\circ\text{C}$. Le pic à gauche, correspondant à la phase plus riche en 10OCB diminue d'intensité, lentement, jusqu'à sa disparition plus de 5 heures après le changement de température. De l'autre côté, le pic à droite plus riche en F_4H_4 monte en intensité. Il faut remarquer que l'épaisseur du film reste constante, à environ 800 Å.

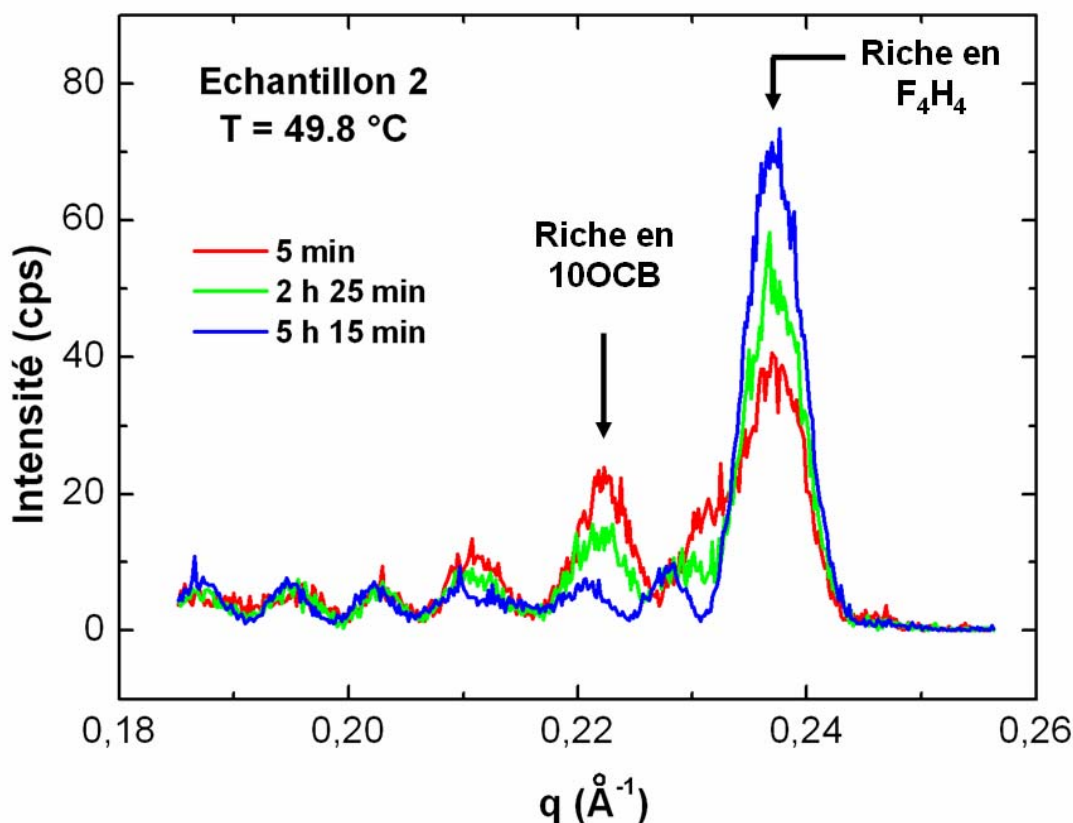


Figure 5.33 – Profils de réflectivité de l'échantillon 2 dans la zone de coexistence de phases *SmA*, collectés au cours du temps après le changement de température à $T=49.8^{\circ}\text{C}$;

On a constaté que le dédoublement des pics n'était pas présent sur tous les profils au dessous de la température de transition. Ceci est naturellement lié aux cinétiques lentes décrites ci-dessus : un profil obtenu à une température donnée dépend en effet de l'histoire thermique de l'échantillon (refroidissement brutal ou par paliers) ainsi que de l'épaisseur du film initial. Les expériences suivantes tentent d'éclaircir ces comportements.

d) Pics de Bragg stationnaires

Sur la *Figure 5.34* est présentée la position des pics stationnaires, après le temps de stabilisation nécessaire (normalement, moins de 6 heures), en fonction de la descente en température. On observe que, au dessus de la température de séparation la position des pics reste à peu près constante. Contrairement au comportement en volume (Gorria, [5.11]) on n'observe qu'une seule branche de vecteurs d'onde dans la zone attendue de séparation. La localisation d'un point critique (correspondant à dq/dT infinie) est donc rendue difficile. Tout au plus peut on repérer le point où la pente dq/dT est maximale, aux alentours de 53°C , c'est-à-dire à une température supérieure à ($T_c \approx 51.6^{\circ}\text{C}$). Le diagramme de phases en géométrie de film suspendu est visiblement différent de celui obtenu en capillaire par P. Gorria [5.11].

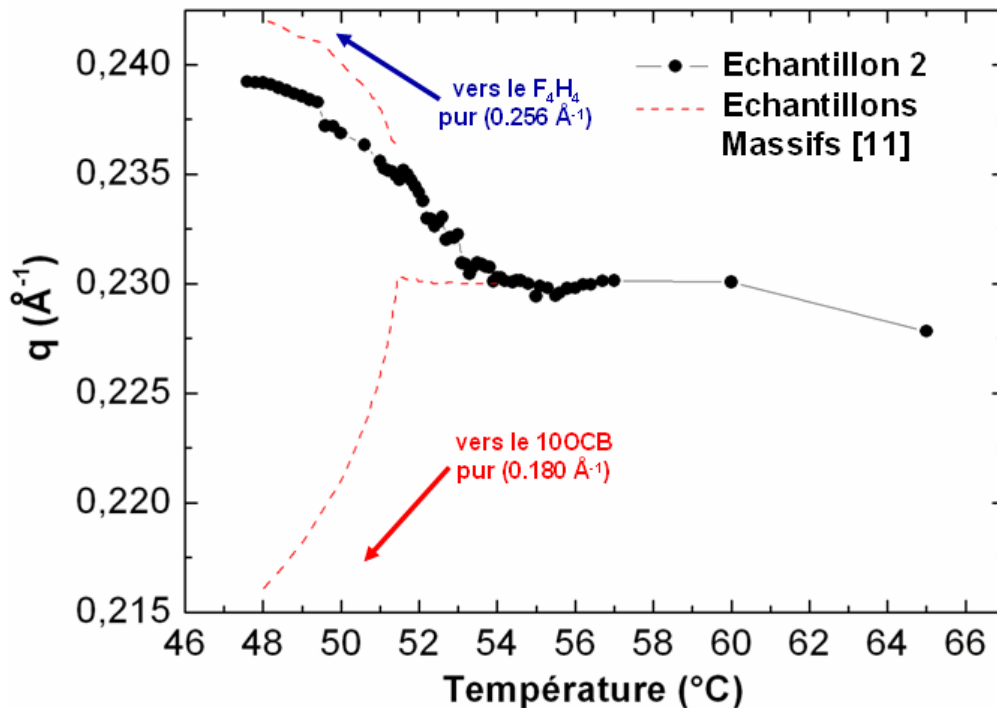


Figure 5.34 – Dépendance de la position des pics de Bragg en fonction de la descente en température (Echantillon 2). La ligne pointillée représente les résultats obtenus par P. Gorria [5.11] pour des échantillons massifs. La position des pics de Bragg de chaque produit pur est $q_{10OCB} \approx 0.180 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_{F_4H_4} \approx 0.256 \text{ \AA}^{-1}$;

La dépendance de la largeur des pics en fonction de la température est présentée sur la Figure 5.35. Au fur et à mesure qu'on s'approche du point de pente dq/dT maximale, en diminuant la température, la largeur des pics de Bragg augmente de façon significative, passe par un maximum et redescend dans la zone de séparation de phase.

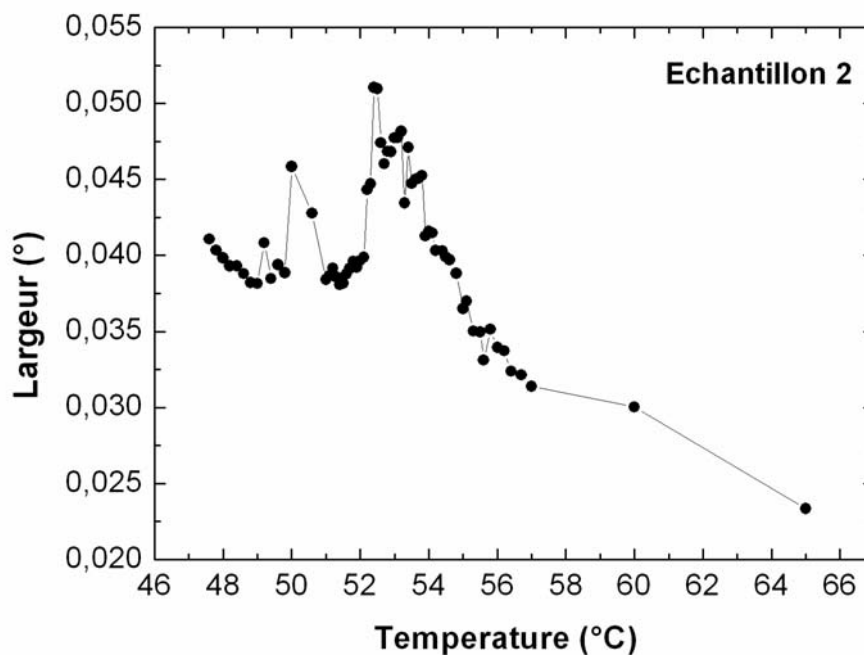


Figure 5.35 – Dépendance de la largeur des pics de Bragg en fonction de la descente en température (Echantillon 2);

e) Epaisseur du film

L'épaisseur du film mesurée à chaque point de la descente en température est présentée sur la *Figure 5.36* pour deux échantillons différents (Echantillon 2 et 3). On observe que, au-dessus de la température de transition les expériences sur l'échantillon 2 ont dévoilé un important amincissement du film pendant que l'épaisseur est restée à peu près constante dans les expériences sur l'échantillon 3. Au-dessous de la température de transition, l'épaisseur du film reste toujours constante (dans la barre d'erreur de $\pm 80 \text{ \AA}$).

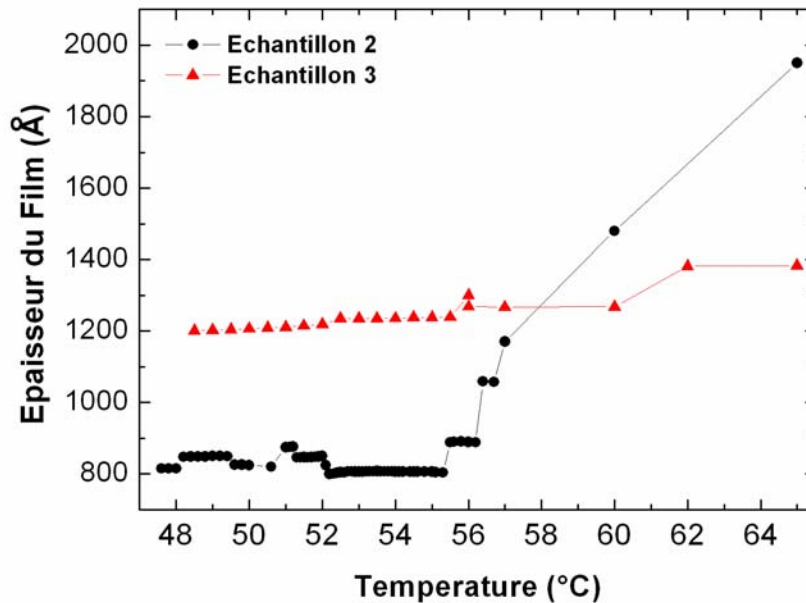


Figure 5.36 – Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la descente en température. (Echantillon 2 et 3). La précision sur l'épaisseur du film (barre d'erreur) est de $\pm 80 \text{ \AA}$;

f) Profil vertical

Ainsi, la disparition du pic correspondant au produit riche en 10OCB se produit sans diminution de l'épaisseur du film. Cela démontre l'existence d'un échange de matériau entre le film et le ménisque (réservoir) qui se passe forcément par diffusion dans le plan du film,. Toutefois, un profil de concentration pourrait aussi exister dans le plan du film. Pour vérifier cette hypothèse des profils de réflectivité ont été collectés à plusieurs positions de l'empreinte du faisceau sur le film, *Figure 5.37*.

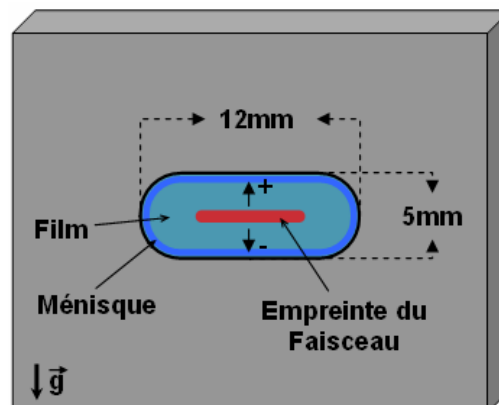


Figure 5.37 – Représentation de l'empreinte du faisceau sur le film;

De façon à améliorer la résolution des profils verticaux obtenus, la taille verticale du faisceau a été fixée à 1mm dans la série d'expériences sur l'échantillon 4 au lieu de 2mm dans la série d'expériences sur l'échantillon 3. La *Figure 5.38* présente la position des pics stationnaires observés à différentes positions verticales de l'empreinte du faisceau sur le film pour deux échantillons à températures différentes (échantillon 3 à $T=48.5^\circ\text{C}$ et échantillon 4 à $T=65.0^\circ\text{C}$). On observe que, en dessous de la température critique, à $T=48.5^\circ\text{C}$, l'échantillon 3 présente, en effet, un profil de concentration dans le plan du film selon la direction verticale. Proche des bords, en haut et en bas, il existe une coexistence de phases : deux pics sont observés, un, à petit vecteur d'onde, plus riche en 10OCB et l'autre, à grand vecteur d'onde, plus riche en F_4H_4 . Au milieu du film, seul le pic correspondant à la phase riche en F_4H_4 est observé. On remarque que le profil n'est pas symétrique par rapport au milieu du film : d'une part la zone de coexistence de phases est plus large en bas qu'en haut, d'autre part la position des pics semble se décaler dans le sens des q plus grands du haut vers le bas, correspondant à un enrichissement en F_4H_4 . Dans la phase SmA homogène à haute température ($T=65.0^\circ\text{C}$, échantillon 4) un seul pic est observé tout au long de la hauteur du film. Le décalage de la position des pics vers les q plus grands du haut vers le bas semble être présent, même si moins évident. Cet effet pourrait être dû à la gravité sachant que le produit F_4H_4 est environ 40% plus dense que le 10OCB. A part ça le profil de concentration au long du film est constant. La fenêtre de hauteur du film pour laquelle on a des données sur la position du pic de Bragg est plus petite pour l'échantillon 4 que pour l'échantillon 3 parce que une différente taille verticale de faisceau a été utilisé dans les deux cas.

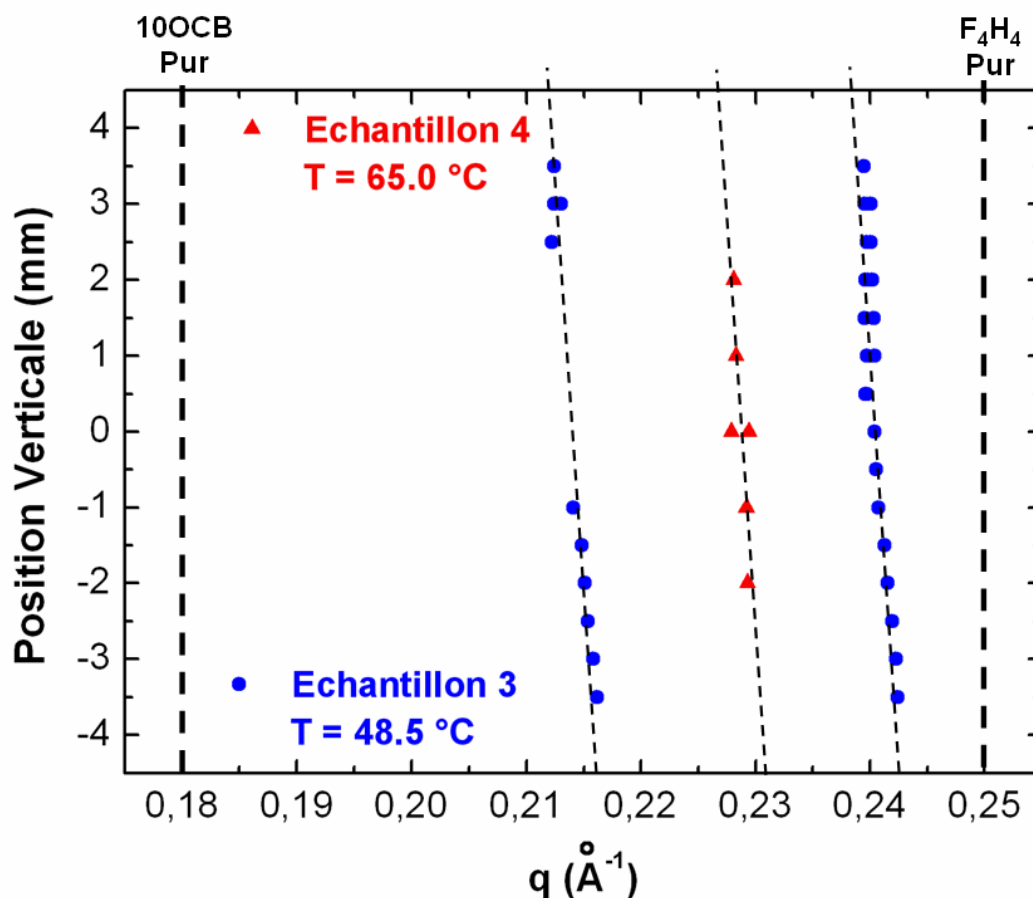


Figure 5.38 – Position de la zone de film analysée versus position des pics de diffraction stationnaires à $T=48.5^\circ\text{C}$ (Echantillon 3) et $T=65.0^\circ\text{C}$ (Echantillon 4);

Sur la *Figure 5.39* est présentée l'épaisseur du film en fonction de la position verticale de l'empreinte du faisceau sur le film pour l'échantillon 3 à $T=48.5^{\circ}\text{C}$ et, aussi, pour l'échantillon 4 à $T=65.0^{\circ}\text{C}$. L'épaisseur semble rester constante au long de la hauteur du film. Proche des bords, d'une part l'épaisseur et de l'autre la courbure du ménisque va empêcher la détection des courbes de Kiessig qui nous renseignent sur l'épaisseur du film. Pour certaines positions de l'empreinte du faisceau plusieurs spectres ont été accumulés à la même température. La légère différence d'épaisseur observée est contenue dans la barre d'erreur (estimée à $\pm 80 \text{ \AA}$).

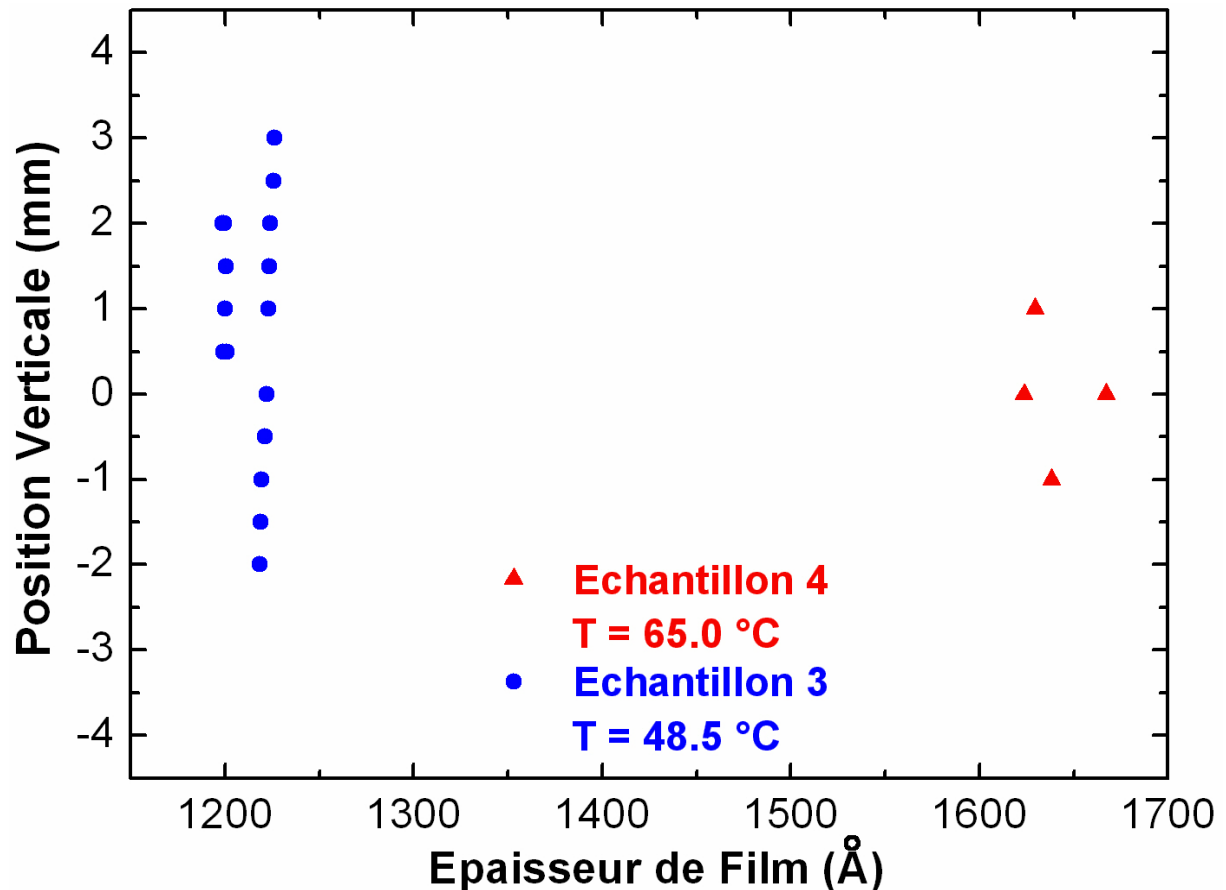


Figure 5.39 – Relation entre la position de la zone de film analysée et l'épaisseur de film à $T= 48.5^{\circ}\text{C}$ (échantillon 3) et $T = 65.0^{\circ}\text{C}$ (échantillon 4). L'épaisseur est calculée à partir de la périodicité des courbes de Kiessig. La précision sur l'épaisseur du film (barre d'erreur) est de $\pm 80 \text{ \AA}$;

Pour analyser la proportion respective de chaque phase au long de la direction verticale dans le plan du film le rapport entre les intensités des pics correspondants à la phase riche en 10OCB et la phase riche en F_4H_4 a été calculé et représenté sur la *Figure 5.40*. Dans le film, seul le pic correspondant à la phase riche en F_4H_4 existe, donc le rapport est nul. Proche des bords le rapport semble augmenter du bas vers le haut (peut être à cause de la gravité).

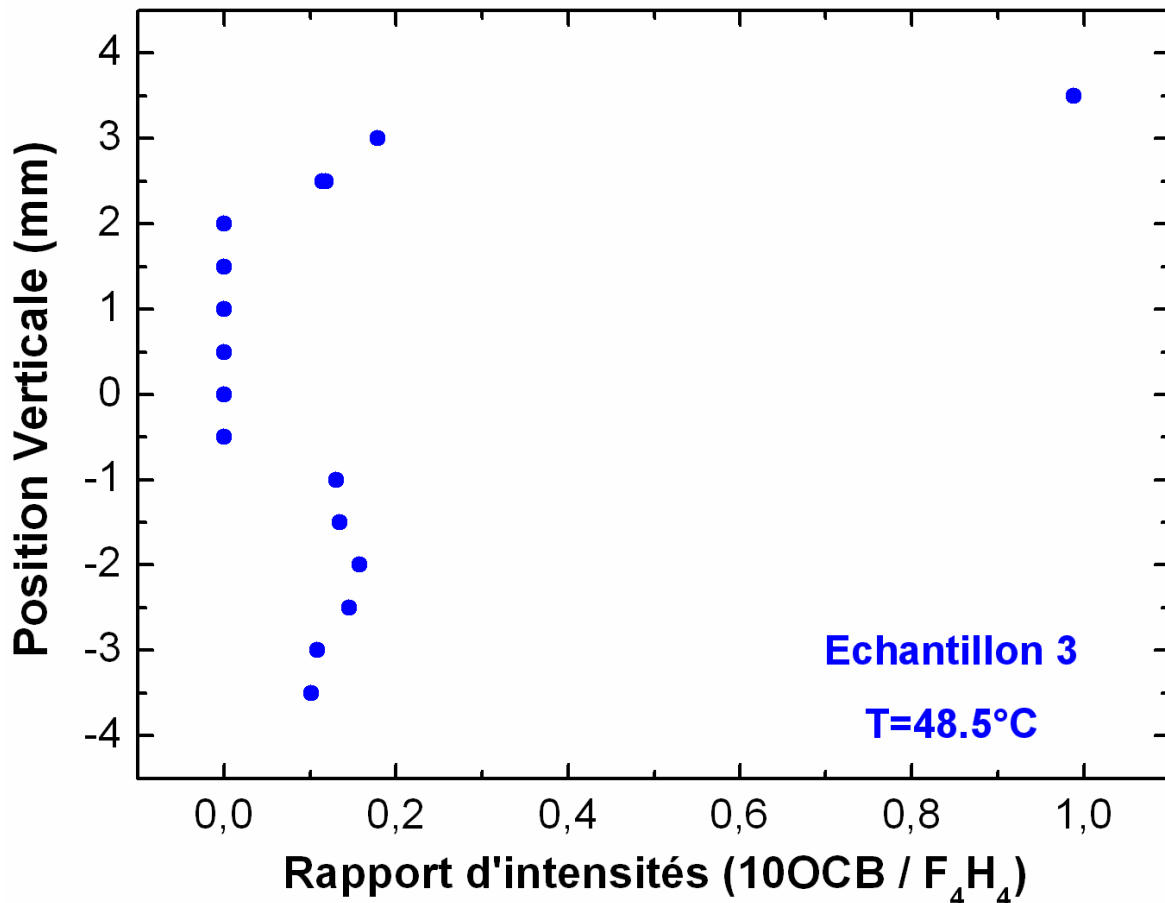


Figure 5.40 – Rapport d'intensités des pics 10OCB / F₄H₄ en fonction de la position de la zone de film analysée à T=48.5°C (échantillon 3);

g) Films épais (expériences à Montpellier)

Les résultats des expériences à Montpellier sur des films suspendus plus épais (épaisseur d'environ 1 μm) sont en accord avec les résultats obtenus pour les films plus minces (environ 100 nm). La phase homogène, à haute température, ainsi que la séparation de phases au-dessous de T_c suivie d'une évolution des profils de réflectivité ont été observées. L'absence de courbes de Kiessig sur les profils de réflectivité expérimentaux n'a pas permis la collection d'information sur l'épaisseur des films (dont on connaît juste l'ordre de grandeur).

5.7 Discussion

Dans cette partie on va discuter les résultats obtenus dans les expériences de réflectivité et son rapport avec les résultats prévus par le modèle du profil de concentration selon la direction perpendiculaire au plan du film. Les résultats des expériences de microscopie optique et diffusion de lumière seront aussi discutés.

5.7.1 Microscopie Optique

La séparation de phases sur des films suspendus du mélange critique a été observée dans les expériences de microscopie optique. L'existence d'une température de mouillage au dessous de T_c , comme proposé par Cahn pour les mélanges binaires de fluides isotropes (voir chapitre 1), est compatible avec les observations réalisées dans la zone biphasique. Les figures 5.24 montrent une séparation de phase transitoire (ce qui indique qu'on est au dessous de T_c) suivie d'une disparition des gouttes après 2h (ce qui est compatible avec le mouillage total puisque les gouttes sont instables). Les figures 5.25 montrent au contraire une séparation avec des gouttes stables : il n'y a donc pas de mouillage total. Ceci suggère l'existence d'une température de mouillage telle que $48^\circ\text{C} < T_w < 50^\circ\text{C}$. Ainsi, assez proche du point critique et au-dessus de la température de mouillage (T_w) le F_4H_4 mouille complètement l'interface avec l'air (Figure 5.41, à gauche). La texture observée au microscope est presque homogène. Au dessous de T_w le F_4H_4 mouille partiellement l'interface avec l'air (Figure 5.41, à droite). La texture observée au microscope présente des petites gouttes stables. Il faut remarquer que, sous le microscope, le plan du film suspendu est horizontal. Il est donc raisonnable que les résultats des expériences de microscopie et de réflectivité (où le plan du film est vertical) soient différents, surtout parce qu'on soupçonne un effet non-négligeable dû à la gravité.

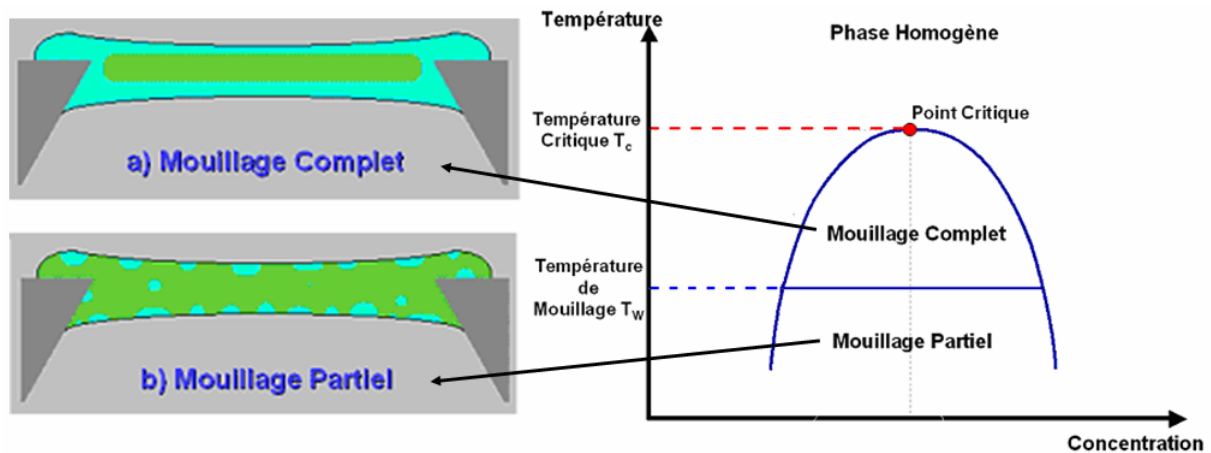


Figure 5.41 – Représentation schématique du mouillage dans le film.

a) $T_w < T < T_c$: Mouillage complet. b) $T < T_w$: Mouillage partiel;

5.7.2 Réflectivité de Rayons X

L'observation d'un seul pic à haute température ainsi que l'observation de deux pics au-dessous de la température critique est compatible avec le passage de la phase SmA homogène à la coexistence de phases.

La diminution graduelle de l'intensité du pic correspondant à la phase riche en 10OCB, accompagnée au même temps d'un gain d'intensité du pic correspondant à la phase riche en F₄H₄, suggère qu'il y a un échange de matière entre le film (qui s'enrichit en F₄H₄) et le ménisque. Cette idée est renforcée par le fait que, au-dessous de la température critique, l'épaisseur du film reste constante. Le temps de stabilisation des profils de réflectivité X expérimentaux (environ 5 heures) est compatible avec l'ordre de grandeur du coefficient d'autodiffusion D des molécules selon la direction parallèle au plan des couches d'un smectique ($D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, mesuré dans la phase SmA du MHPOBC [5.34]) soit $t_{\text{diff}} \approx L^2/D \approx 10^4 \text{ s}$ en considérant une diffusion sur des distances de l'ordre du millimètre.

Au-dessus de la température critique des expériences sur deux échantillons d'épaisseurs initiales différents ont produit des résultats différents concernant la dépendance de l'épaisseur du film en fonction de la température : dans l'une (échantillon 2, figure 5.36) l'épaisseur du film a diminué considérablement en s'approchant de la température critique. Dans l'autre (échantillon 3, figure 5.36) l'épaisseur du film est restée à peu près constante.

L'observation d'un amincissement du film est attendue au voisinage de la démixtion critique. En effet celle-ci s'accompagne d'un affaiblissement de la constante élastique de compression des couches (B) qui tend précisément vers 0 au point critique [5.10,5.35]. Il a été montré d'autre part que l'équilibre mécanique d'un film smectique suspendu résultait d'une mise en compression des couches sous l'effet de la pression de Laplace imposée par la courbure du ménisque. L'amincissement couche par couche observé classiquement en chauffant au dessus de la température T_{NA} résulte de la rupture progressive de cet équilibre par diminution de B dans les couches centrales du film qui, ne pouvant plus résister à la dépression, se trouvent aspirées par le ménisque [5.36, 5.37]. Cette rupture d'équilibre doit se produire de la même façon dans le cas où la constante élastique B diminue par approche du point critique de démixtion. En revanche, au dessous de la température critique, B augmente à nouveau dans les phases smectiques et l'amincissement cesse. Cette interprétation tout à fait qualitative du comportement de l'échantillon 2 repose sur l'existence de la condition de criticalité dans le film soumis à l'influence de ses surfaces. Il est montré dans la référence [5.28] que cette condition de criticalité est fortement modifiée dans un film mince où elle devient dépendante de la profondeur z dans le film. Elle peut en particulier disparaître si l'apport de F₄H₄ par diffusion éloigne le film de la concentration critique. Cette disparition de la criticalité pourrait expliquer l'absence d'amincissement dans l'échantillon 3, plus mince que 2 dans son état initial.

Si les observations reportées ici sont qualitativement en accord avec le modèles de gradient de concentration [5.1, 5.28] et de paramètre d'ordre smectique [5.25] il pourrait aussi s'agir d'une simple stabilisation de l'épaisseur du film, indépendante de la température. Plus d'expériences doivent être réalisées pour éclairer cette question.

Les profils de réflectivité collectés, en balayant la position verticale de l'empreinte du faisceau sur plusieurs zones du film, ont permis de vérifier l'existence d'un gradient de concentration dans le plan du film selon la direction verticale. Deux cas peuvent se produire :

1. Au-dessus de la température critique, un seul pic est observé tout au long du film, correspondant à la phase SmA homogène.
2. Au-dessous de la température critique, dans la zone de coexistence (en « bulk ») un gradient de concentration verticale existe. Proche des bords, deux pics sont observés, correspondant aux phases riche en 10OCB et riche en F_4H_4 . Au centre seulement le pic correspondant à la phase riche en F_4H_4 est observé.

Les profils verticaux, au-dessous de la température critique présentent une dissymétrie par rapport au centre du film, possiblement due à l'effet de la gravité. La dissymétrie verticale de la concentration peut être séparée en deux composantes :

1. Il existe, tout au long du film, un enrichissement graduel du film en F_4H_4 (plus dense que le 10OCB), du haut vers le bas (*Figure 5.38*). Le même phénomène, bien que plus faible, semble aussi se produire au-dessus de la température critique.
2. La région de coexistence de phases est plus grande du côté du bord inférieur.

Ces résultats indiquent que, en géométrie de film mince suspendu, au-dessous de la température critique, un gradient de concentration existe dans la direction perpendiculaire au plan du film mais aussi dans le plan du film, selon la direction verticale. Le rôle de la gravité dans ce gradient vertical pourrait être testé en pivotant la géométrie de l'expérience de réflectivité sur des films suspendus horizontaux. Il faudrait pour cela utiliser un goniomètre avec un axe de rotation θ horizontal comme c'est d'ailleurs le cas sur ligne synchrotron.

5.8 Conclusion

La physique du comportement d'un film smectique suspendu d'un mélange binaire au voisinage d'un point critique est un problème extrêmement complexe. Sa modélisation en théorie de champ moyen (qui constitue le guide de notre étude) comprend a priori trois parties :

$$\mathbf{H}_{\text{Film}}[m, \psi] = \mathbf{H}_{\text{Mélange binaire}}[m] + \mathbf{H}_{\text{Smectique}}[\psi] + \mathbf{H}_{\text{Couplage}}[m, \psi] \quad (5.54)$$

Le grand potentiel thermodynamique \mathbf{H}_{film} comprend une partie $\mathbf{H}_{\text{Mélange binaire}}$ introduite par différents auteurs sous différentes formes pour la description de mélanges critiques au voisinage d'interfaces (*cf.* [5.1] ou [5.28] notamment). Une seconde partie $\mathbf{H}_{\text{smectique}}$ décrit le comportement du paramètre d'ordre smectique Ψ dans un film smectique suspendu (*cf.* [5.37] par exemple). Enfin, un troisième terme $\mathbf{H}_{\text{Couplage}}$ couple nécessairement les deux paramètres d'ordre ainsi définis.

Notre première approximation a consisté à oublier le terme de couplage et la partie smectique. Cette simplification se justifie par le fait que notre étude se place au voisinage du point critique de démixtion où m est critique mais pas Ψ (qui est lui-même critique à plus haute température à la transition N-SmA). Nous estimons ainsi que le comportement du paramètre d'ordre smectique est simplement asservi au comportement critique de m et que l'effet des termes 2 et 3 de (5.54) n'est que de renormaliser les coefficients phénoménologiques du grand potentiel $\mathbf{H}_{\text{Mélange binaire}}$. Les relations (5.46) et (5.47) qui déduisent simplement le paramètre d'ordre smectique de la concentration résultent de cette approximation. Cette approche nous permet d'autre part d'interpréter nos expériences de microscopie optique avec l'approche de Cahn en oubliant le paramètre d'ordre smectique.

Notre seconde approximation a consisté à limiter nos calculs de profils de concentration au régime supercritique (c'est-à-dire n'atteignant pas la zone de séparation de phase). Cette première approche est naturellement insuffisante puisqu'elle ne décrit ni le régime de mouillage total ($T_c > T > T_w$) ni a fortiori le régime de mouillage partiel ($T < T_w$). Elle est cependant instructive et permet un premier niveau de compréhension des phénomènes observés.

De la même façon, les résultats expérimentaux obtenus sont loin d'être complets au moment de la rédaction de ce travail. Ils donnent malgré tout une première indication sur le comportement physique des films binaires.

Les expériences de microscopie optique ont mis en évidence l'existence d'une transition de mouillage, en dessous de la température critique, compatible avec la théorie de Cahn [5.1] pour les mélanges binaires isotropes. S'il est expérimentalement simple, ce point est tout particulièrement important pour valider l'existence de phénomènes de mouillage non triviaux et par suite la pertinence de la physique que nous décrivons.

La réflectivité de rayons X a révélé beaucoup d'informations sur les films suspendus de mélange critique, confirmant son statut d'outil indiqué pour étudier ce genre de système. La

phase SmA homogène, à haute température, ainsi que la coexistence de phases, au-dessous de la température critique, ont été observées. La séparation de phases déclenche la diffusion de produit riche en 10OCB du film vers le ménisque et de produit riche en F₄H₄ dans le sens inverse. A l'équilibre un gradient de concentration existe dans le plan du film (probablement dû à la gravité) et selon la direction perpendiculaire aux couches smectiques.

Notre géométrie expérimentale place le film étudié en contact avec un ménisque de volume très supérieur jouant ainsi le rôle de réservoir de matière fixant le potentiel chimique des espèces dans le film. Pour des temps longs devant les temps de diffusion des espèces, cet équilibre thermodynamique doit être atteint. Un régime différent contrôlé par la conservation des espèces a été observé à temps court.

Enfin, un amincissement progressif du film en approchant le point critique a été observé. Il est tentant de le relier à la diminution de la constante élastique de compression des couches B(T,μ) associée à la criticalité du mélange binaire. Malheureusement, cet effet n'a pas pu être confirmé pour des raisons techniques. Il est sans doute souhaitable de vérifier ce point. Si l'approche critique est bien à l'origine de l'amincissement du film, la loi de variation de l'épaisseur en fonction de la température peut fournir une mesure de l'exposant critique contrôlant la variation de B(T,μ).

Le Tableau 5.1 présente un résumé des phénomènes et objectifs attendus pour le mélange binaire en géométrie de film suspendu.

Phénomène/Objectif attendu	Phénomène observé
Optique, apparition de gouttes, compatible avec transition de mouillage total (Cahn)	Oui
Diffusion – temps court / long	Oui
Renforcement du mélange en F ₄ H ₄	Oui
Variation d'épaisseur du film (amincissement critique)	Oui mais non confirmé (plus d'expériences nécessaires)
Mesure du profil de concentration par ajustement des profils de réflectivité	non

Tableau 5.1 – Résumé des phénomènes attendus dans le mélange binaire;

L'analyse fine des profils de densité électronique par réflectivité des rayons X n'a pas été possible dans ce travail. Cette analyse reste évidemment nécessaire pour permettre une comparaison fiable avec les modèles.

Il serait également intéressant de dissymétriser les deux faces des films (i.e. une face « air » mouillant préférentiellement le F₄H₄ et une face « substrat » mouillant préférentiellement le 10OCB). Outre d'intéressantes propriétés nouvelles [5.38] ce film dissymétrique serait un moyen de réaliser une forte ségrégation des deux composants sous une épaisseur nanométrique. Ce type de ségrégation entre des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons est requis pour la fabrication de cellules photovoltaïques organiques à cristaux liquides. La ségrégation se ferait ici spontanément sous l'effet combiné de la démixtion et du mouillage.

5.9 Bibliographie

- [5.1] J. W. Cahn, Critical Point Wetting, *J. Chem. Phys.*, Vol. **66**, N° 8, 1977
- [5.2] D. Beysens, Les Houches 1988 – Liquids at interfaces, Course 10, Study of wetting and adsorption phenomena at fluid and fluid mixture interfaces, Elsevier Science Publishers, 1990
- [5.3] M. Schlossman, X.-L. Wu et C. Franck, Order-parameter profile at long distances in an adsorbed binary liquid mixture near criticality, *Phys. Rev. B*, Vol **31**, n°3, 1985
- [5.4] L. Peliti et S. Leibler, Strong adsorption in critical binary mixtures, *J. Phys. C*, **16**, 1983, p2635-2640
- [5.5] B. Widom, Noncritical interface near a critical end point, *J. Chem. Phys.* Vol **67**, n° 3, 1977, p872-880
- [5.6] M. Fisher et P.-G. de Gennes, Phénomènes aux parois dans un mélange binaire critique, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. **287**, 1978, p207-209
- [5.7] P.-G. de Gennes, Suspensions colloïdales dans un mélange binaire critique, *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. **292**, 1981, p701-704
- [5.8] W. Prange, T. Kurbjuhn, M. Tolan et W. Press, The structure of hexane / perfluorohexane thin liquid films, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 2001, p4957-4972
- [5.9] W. Prange, W. Press, M. Tolan et C. Gutt, Phase behaviour of n-hexane/perfluoro-n-hexane binary thin wetting films, *Eur. Phys. J. E*, **15**, 2004, p13-17
- [5.10] Y. Park, T. C. Lubensky, P. Barois et J. Prost, New critical point in smectic liquid crystals, *Phys. Rev. A* **37**, 1988, p2197
- [5.11] P. Gorria, Thèse, Non idéalité des mélanges binaires de mésogènes fluorés et non fluorés en phase smectique A : formulation de systèmes incompatibles et études à l'approche d'un point critique, Université Bordeaux I, n° 1602, 1997
- [5.12] P. Gorria, P. Barois, H. T. Nguyen, G. Sigaud, L. Navailles, C. W. Garland et H. Haga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol **330**, 1999, p175-182
- [5.13] A. Doat, Stage de DEA sous direction de P. Barois, Approche du point critique de démixtion de cristaux liquides par diffraction X sur film libre, ENSCPB, 2000
- [5.14] C. Coulon, S. Boiteux et P. Segonds, Cours de physique – Thermodynamique, DUNOD, 1997
- [5.15] P. M. Chaikin et T. C. Lubensky, Principles of condensed matter physics, Cambridge University Press, 1995
- [5.16] P. Ehrenfest, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **36**, 1933, p153

-
- [5.17] N. Boccara, *Symétries brisées*, Hermann, 1976
- [5.18] P. Papon et J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann, 1990
- [5.19] P.G. de Gennes et J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Second Edition, Clarendon Press – Oxford, 1993
- [5.20] W. F. Smith, *Principles of Materials Science and Engineering*, Third International Edition, McGraw-Hill, 1996
- [5.21] E. Bertrand, Thèse, *Transitions de mouillage des alcanes sur l'eau : rôle des interactions entre interfaces*, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2000
- [5.22] L. G. Parrat, Surface studies of solids by total reflection of X-Rays, *Phys. Rev.*, **95**, n°2, 1954, p359-369
- [5.23] R. Berry, S. Rice et J. Ross, *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, 1980
- [5.24] E. Kreyszig, *Advanced Engineering Mathematics*, 8th edition, John Wiley & Sons, 1999
- [5.25] P.-G. de Gennes, Interactions between solid surfaces in a presmectic fluid, *Langmuir* **6**, 1990, p1448-1450
- [5.26] L. Moreau, P. Richetti, et P. Barois, Direct Measurement of the Interaction between Two Ordering Surfaces Confining a Presmectic Film, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1994, p3556-3559
- [5.27] W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii et A. N. Shalaginov, Structure and fluctuations of smectic membranes, *Rev. Mod. Phys.*, Vol **75**, N° 1, 2003, p181-235
- [5.28] H. Nakanishi et M. Fisher, Critical point shifts in films, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1983, p3279-3293
- [5.29] H. Sagan, *Introduction to the Calculus of Variations*, Dover Publications, 1992
- [5.30] H. R. Keymeulen, W. H. de Jeu, J. T. Slattery et M. Veum, How do Smectic liquid crystals of different molecular length mix in thin films ?, *Eur. Phys. J. E* **9**, 2002, p443-446
- [5.31] V. M. Kaganer, S. Diele, B. I. Ostrovskii et W. Haase, *Mol. Mater.* **9**, 1997, p59
- [5.32] F. Abelès, *Annales de Physique*, **5**, 1950, p596
- [5.33] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th expanded edition, Cambridge University Press, 1999
- [5.34] O. Oishi et S. Miyajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol **71**, N° 10, 2002
- [5.35] J. Prost, J. Pommier, J.C. Rouillon, J.P.. Marcerou, P. Barois, M. Benzekri, A. Babeau et H.T. Nguyen, *Phys. Rev. B* **42**, 1990, 2521

-
- [5.36] P. Oswald et P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides*, Tome 2, GB Science Publishers, 2002
- [5.37] F. Picano, R. Holyst et P. Oswald, Coupling between meniscus and smectic-*A* Circular and catenoid profiles, films: induced stress, and dislocation dynamics, *Phys. Rev. E.* **62**, 2000, p3747-3757
- [5.38] M. Müller, K. Binder et E. V. Albano, Finite size effects on the phase diagram of a binary mixture confined between competing walls, *Physica A*, **279**, 2000, p188-194

Conclusion générale

Ce travail a porté sur des études structurales de cristaux liquides smectiques en géométrie de film mince. L'intérêt des films minces est de profiter de la tension superficielle pour préparer des échantillons parfaitement alignés optiquement voire auto-structurés. Cet alignement est essentiel pour les études structurales. Deux techniques particulières ont été mises en oeuvre :

- la réflectivité de rayons X (chapitre 5, technique courante) ;
- la diffraction résonante (chapitres 3 et 4). Celle-ci est bien adaptée à l'étude des structures de basse dimensionnalité (CL) présentant des réflexions interdites (phases chirales par exemple). L'analyse de la polarisation du faisceau diffracté (chapitre 4) a été utilisée avec succès pour la première fois dans la matière molle ;

La technique de diffraction résonante de rayons X a été appliquée avec succès pour caractériser directement la structure des sous phases antiferroélectriques du MHPOBC (cristal liquide historique qui ne possède pas d'atome résonant) en rajoutant une petite pourcentage d'une sonde résonante (chapitre 3). Cette étude a permis de caractériser pour la première fois les structures microscopiques des phases smectiques ferroélectriques I et II de MHPOBC. Celles-ci sont compatibles avec les structures hélicoïdales distordues de périodicité de base à 3 et 4 couches respectivement. De plus, et en accord avec ces modèles, des pics non résonants ont été observés dans la phase ferri-I du MHPOBC pur pour la première fois (à notre connaissance). Cette observation très importante confirme l'existence de la distorsion de la structure hélicoïdale « à trois couches ».

La combinaison de la technique de diffraction résonante avec l'analyse de polarisation du faisceau diffracté a permis d'étudier la structure de la phase B_2 de molécules à cœur courbe (chapitre 4) à un niveau jamais atteint jusqu'ici. En particulier l'impressionnante dépendance de l'angle de polarisation en fonction de la rotation azimutal de l'échantillon a été caractérisée. Quatre structures avaient été proposées auparavant pour la phase B_2 . D'après le modèle développé, la structure Antiferro-Synclinique est la seule compatible avec les résultats expérimentaux dans le composé étudié. Cependant d'autres structures (dans d'autres composés) ou mélanges des structures ne sont pas à exclure.

Un mélange binaire très original présentant un point critique de démixtion $SmA-SmA$ a été étudié en géométrie de film mince suspendu (chapitre 5). Les expériences de diffraction en géométrie de réflectivité X ont permis de mettre en évidence une cinétique de démixtion ainsi que des profils de concentration avec des gradients dans les directions perpendiculaire et parallèle au plan du film. Les simulations du profil de concentration selon la normale au plan du film issues d'un modèle simplifié sont qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux. Au dessous du point critique des expériences de microscopie optique ont mis en évidence un phénomène compatible avec la théorie de mouillage partiel/total de Cahn pour des mélanges binaires isotropes.

Finalement ce travail ne constitue en aucune façon un achèvement et de nombreux efforts restent à faire à plusieurs niveaux. Les études de diffraction résonante, entreprises depuis une dizaine d'années, sont bien maîtrisées et progressent encore. Il serait intéressant d'étendre l'application de la technique à de nouveaux systèmes (par mélanges avec une sonde résonante), à d'autres phases bananes (et notamment le produit chloré mentionné au chapitre 4) ou à des systèmes biologiques avec résonance du phosphore. L'étude des films de mélange binaire smectique est incontestablement très incomplète. La compréhension de leur comportement demandera des études expérimentales supplémentaires en réflectivité des rayons X, microscopie optique, diffusion de lumière ou ellipsométrie.

Résumé

Ce mémoire présente trois études structurales de cristaux liquides smectiques par réflectivité et diffraction résonante des rayons X. Il est divisé en cinq chapitres. Dans le premier une succincte introduction aux cristaux liquides est faite. On présente en particulier les phases smectiques qui font objet de nos études. Le second chapitre est consacré aux techniques expérimentales de rayons X utilisées dans les travaux réalisés. Les trois derniers chapitres présentent les travaux dans lesquelles on peut diviser cette thèse. Le chapitre trois démontre, sur des films suspendus de MHPOBC (cristal liquide historique possédant les sous phases antiferroélectriques), la possibilité d'extension de la technique de diffraction résonante des rayons X aux cristaux liquides sans atome résonant. Dans le quatrième chapitre la structure de la phase cristal liquide B₂ de molécules à cœur courbé (ou bananes) est élucidée en utilisant la diffraction résonante des rayons X avec analyse de polarisation du faisceau diffracté. Un modèle de la polarisation du faisceau résonant diffracté par quatre différentes structures proposées pour la phase B₂ est développé dans ce chapitre. Dans le cinquième chapitre un mélange binaire smectique présentant un point critique de démixtion très original est étudié par réflectivité X et microscopie optique. Un gradient de concentration selon la direction perpendiculaire au plan du film semble être mis en évidence par la géométrie de film suspendu. Les résultats d'un modèle simplifié du système sont compatibles avec cette interprétation.

Mots clé

Diffraction de rayons X, Diffraction résonante, Smectiques, Phase B₂, Mélange binaire, Point critique

Summary

This memory presents three structural studies of smectic Liquid Crystals by reflectivity and resonant diffraction of X-rays. It is divided in five chapters. In the first a short introduction to Liquid Crystals is given. In particular, the smectic phases that are the object of this study are presented. The second chapter is consecrated to the X-ray experimental techniques that were used in this work. The three last chapters present the works on which this thesis can be divided. Chapter three demonstrates on free-standing films of MHPOBC (historic liquid crystal that possesses the antiferroelectric subphases) the possibility to extend the technique of resonant X-ray diffraction to liquid crystals without resonant element. In the fourth chapter the structure of the B₂ liquid crystal phase of bent-core molecules (or banana molecules) is elucidated by using resonant X-ray diffraction combined with polarization analysis of the diffracted beam. A model of the polarization of the resonant beam diffracted by four different structures proposed for the B₂ phase is developed in this chapter. In the fifth chapter a smectic binary mixture presenting a very original critical point of phase separation is studied by X-ray reflectivity and optical microscopy. A concentration gradient in the direction perpendicular to the plane of the film seems to be induced by the free-standing film geometry. The results of a simplified model of the system are compatible with this interpretation.

Key words

X-Ray diffraction, Resonant diffraction, Smectic, B₂ phase, Binary mixture, Critical point