

# THÈSE EN COTUTELLE



Préparée entre



**L'UNIVERSITÉ DE TUNIS ET L'UNIVERSITÉ DE  
BORDEAUX.I**

Présentée à la  
**FACULTÉ DES SCIENCES DE TUNIS**

Par  
**Mounir MANAI**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR**

Spécialité  
**PHYSIQUE**

---

**Etude des propriétés électriques et optiques de cristaux liquides  
présentant  
des phases smectiques chirales et les phases frustrées SmQ et L.**

---

**Soutenue le : 06 Mars 2006**

**Après avis de :**

M. Hassen MAAREF, Professeur, FSM Monastir, Rapporteur  
M. Philippe MARTINOT-LAGARDE, Professeur Emérite, Université Paris Sud, Rapporteur

**Devant la commission d'examen formée de :**

M. Taieb LILI, Professeur, FST Tunis, Président  
M. Abdelhafidh GHARBI, Professeur, FST Tunis, Encadreur  
M. Gilles SIGAUD, Professeur, Université Bordeaux1, Examineur  
M. Hassen MAAREF, Professeur, FSM Monastir, Rapporteur  
M. Huu Tinh NGUYEN, Directeur de Recherche Emérite, CRPP-CNRS Bordeaux, Invité  
M. Jean-Paul MARCEROU, Directeur de Recherche, CRPP-CNRS Bordeaux, Encadreur  
M. Philippe MARTINOT-LAGARDE, Professeur Emérite, Université Paris Sud, Rapporteur



## **Remerciements**

*Ce travail de recherche est le fruit d'une convention en cotutelle entre l'Université de Tunis et l'Université de Bordeaux<sup>1</sup>. La présente étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Molle (LPMM) à la Faculté des Sciences de Tunis du côté Tunisien et au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux (CRPP-CNRS) du côté Français.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Abdelhafidh GHARBI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a donné l'opportunité d'effectuer ce travail, de ses conseils scientifiques tout au long de la thèse, sa grande disponibilité, ces encouragements et de la confiance qu'il m'a accordée.*

*Je remercie vivement mon codirecteur de thèse, Monsieur Jean-Paul MARCEROU, Directeur de Recherche au CRPP-CNRS, d'avoir assuré la codirection de ce travail, et de m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, je tiens également à le remercier de sa gentillesse et sa grande disponibilité. Le partage de l'ensemble de ses connaissances m'a toujours permis de travailler dans les meilleures conditions.*

*Je tiens particulièrement à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Huu Tinh NGUYEN, Directeur de Recherche Emérite au CRPP-CNRS, des produits qu'il nous a synthétisés, de son investissement sans compter dans ce sujet et de ses qualités humaines.*

*Je tiens à remercier, Monsieur Taieb LILI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, d'avoir participé à ce jury, en tant que président.*

*Je remercie vivement Monsieur Hassen MAAREF, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir et Monsieur Philippe MARTINOT-LAGARDE, Professeur Emérite à l'Université Paris Sud, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur Gilles SIGAUD, Professeur, à l'Université Bordeaux<sup>1</sup>, d'avoir accepté de participer au jury de thèse.*

*Je n'oublierais jamais Monsieur Jean-Claude ROUILLON (Bill) pour son aide très précieuse à l'étude électro-optique et pour ses qualités humaines. Que son âme repose en paix.*

*Merci également à Sahbi ESSID mon coéquipier du groupe électro-optique de son soutien et des discussions scientifiques qu'on a échangé durant la préparation de nos thèses, merci à Mademoiselle Olfa AYACHI de sa générosité et de son aide technique et administratif et merci à tous les collègues du laboratoire (LPMM).*

*Je remercie tous les membres de la Faculté des Sciences de Tunis (FST), du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux (CRPP) et de l'institut préparatoire aux études d'ingénieur de Tunis (IPEIT) enseignants, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.*

*Merci également à tous mes amis qui m'ont soutenu et merci à Madame Marie Claude pour sa sympathie et d'avoir rendu agréables mes séjours à Bordeaux en me permettant de découvrir les Landes le bassin d'Arcachon et les frontières de l'Espagne.*

.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*A l'âme de mon frère regretté Taoufik*

*A mes parents et à mes sœurs*

*A ma femme qui sans ses sacrifices et sans ses encouragements je n'aurais jamais pu effectuer ce travail*

*A mes enfants Yosr, Ghazi, Hend et Nour qu'ils trouvent ici les fruits de l'endurance et de la volonté*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>1 Généralités sur les cristaux liquides</b>	<b>5</b>
1.1 Structure des phases calamitiques . . . . .	8
1.1.1 Phases non chirales . . . . .	8
1.1.2 Phases chirales . . . . .	11
1.2 Les modèles . . . . .	22
1.3 Phases frustrées . . . . .	23
1.3.1 Introduction . . . . .	23
1.3.2 Frustrations dues à la chiralité . . . . .	25
1.3.3 Ordre orientationnel frustré . . . . .	26
1.3.4 Ordre smectique frustré . . . . .	27
1.4 Les phases SmQ et L . . . . .	29
<b>Bibliographie</b>	<b>32</b>
<b>2 Les dispositifs expérimentaux et les techniques de mesures</b>	<b>39</b>
2.1 Microscopie optique en lumière polarisée : . . . . .	41
2.2 Analyse enthalpique différentielle (AED ) : . . . . .	42
2.3 Mesures électro-optiques : . . . . .	43
2.3.1 Introduction . . . . .	43
2.3.2 Mesure de la polarisation P et du temps de réponse électrique : . . . . .	46
2.3.3 Mesure de l'angle de tilt : . . . . .	48
2.4 Conoscopie : . . . . .	50
2.4.1 Principe de la conoscopie : . . . . .	50
2.4.2 Dispositif expérimental : . . . . .	53
2.5 Pouvoir rotatoire optique (PRO ) . . . . .	55
2.5.1 Principe du pouvoir rotatoire optique : . . . . .	55
2.5.2 Dispositif expérimental : . . . . .	57
2.6 Mesures diélectriques : . . . . .	60
2.6.1 Propriétés diélectriques . . . . .	60

2.6.2	Dispositif expérimental et principe de mesure : . . . . .	64
<b>Bibliographie</b>		<b>66</b>
<b>3</b>	<b>Etude de la série CnF3</b>	<b>67</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Résultats expérimentaux et discussion . . . . .	70
3.2.1	Analyse enthalpique différentielle (AED) et microscope optique polarisant (MOP) : . . . . .	70
3.2.2	Conoscopie sous champ . . . . .	70
3.2.3	Etude de la biréfringence . . . . .	75
3.2.4	Etude électro-optique : . . . . .	76
3.3	Diagramme de phase Champ-Température du composé C10F3 : . . . . .	86
3.3.1	Polarisation spontanée et polarisation induite. . . . .	86
3.3.2	Nécessité du diagramme de phase (E,T). . . . .	88
3.3.3	Etude d'un composé smectique chiral . . . . .	89
3.4	Conclusion : . . . . .	103
<b>Bibliographie</b>		<b>106</b>
<b>4</b>	<b>Etude des phases L et SmQ</b>	<b>109</b>
4.1	Synthèse et caractérisation . . . . .	111
4.2	Résultats et discussions : . . . . .	113
4.2.1	PRO dans la phase L et biréfringence dans la phase SmQ . . . . .	113
4.2.2	Electro-optique dans la phase SmC* <sub>A</sub> . . . . .	122
4.3	Conclusion : . . . . .	126
<b>Bibliographie</b>		<b>128</b>
<b>5</b>	<b>Propagation de la lumière dans les phases smectiques chirales SmC* et SmC*<sub>A</sub></b>	<b>130</b>
5.1	<b>Tenseurs diélectriques du milieu</b> . . . . .	133
5.1.1	Phase SmC* . . . . .	135
5.1.2	Phase SmC* <sub>A</sub> . . . . .	137
5.2	Equations d'onde et modes propres de propagation . . . . .	139
5.2.1	Equations de Maxwell : . . . . .	139
5.2.2	Modes propres de propagation . . . . .	140
5.3	<b>Conclusion et perspectives</b> : . . . . .	149
<b>Bibliographie</b>		<b>151</b>
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	152
	<b>Annexe</b> . . . . .	157

## Introduction générale

Un matériau "cristal liquide" dans un état mésomorphe, possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un cristal solide, au niveau mécanique et des symétries. C'est en 1888 que le botaniste F. Reinitzer a mis en évidence l'état cristal liquide. Le physicien O. Lehman remarqua par la suite que la phase était optiquement anisotrope, cette anisotropie résulte de la forme allongée des molécules qui s'orientent parallèlement. Par la suite il fut établi que les cristaux liquides possédaient aussi d'autres anisotropies, électriques, magnétiques,... En 1922, G. Friedel donna une classification des phases ainsi découvertes basée sur les différences de structure ou de texture.

La plupart des molécules impliquées dans ces phases sont constituées de deux noyaux benzéniques -ou plus- liés rigidement entre eux avec, en outre des chaînes alkyl ou alkoxy en position para. La présence d'un carbone asymétrique dans l'une de ces chaînes rend la molécule chirale provoquant ainsi une perte de symétrie et donc des conséquences importantes sur les propriétés électriques et optiques des phases et enrichit considérablement le polymorphisme. Les chimistes sont capables, en modifiant la structure moléculaire d'un composé, d'en faire varier de façon spectaculaire les propriétés qui dépendent directement de la forme et des dimensions de la molécule, aussi bien que son moment dipolaire permanent et sa polarisabilité.

Ce travail est consacré à l'étude expérimentale physique de composés synthétisés par H. T. Nguyen au CRPP, le plan de ce travail se décompose comme suit :

-Le premier chapitre est destiné à situer le contexte de ce mémoire par l'intermédiaire de rappels bibliographiques sur les travaux réalisés, à ce jour, sur ces mésophases.

-Le deuxième chapitre décrira les différentes techniques expérimentales et les principes de mesures utilisées le long de ce travail.

-Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique et de la position du fluor sur le noyau benzénique près de la chaîne chirale, sur les propriétés électriques et optiques des composés étudiés. Nous établirons également le diagramme de phase complet champ-température (E,T) sur un composé sélectionné de la série étudiée en se basant sur les résultats diélectriques, optiques, électro-optiques et sur le comportement du mode mou à basse fréquence.

- Le quatrième chapitre traitera de l'étude de l'influence de la longueur du cœur rigide de la molécule et de la chiralité sur la séquence de phases ainsi que sur leurs propriétés électriques et optiques, notamment les phases frustrées L, SmQ et la phase smectique  $\text{SmC}^*_A$ .

- Enfin dans le cinquième chapitre, nous étudierons la propagation de la lumière le long de l'axe de l'hélice dans les phases smectiques chirales  $\text{SmC}^*$  et  $\text{SmC}^*_A$ . A cet effet nous introduisons une nouvelle base tensorielle pour la décomposition du tenseur diélectrique. Ce qui nous permettra de retrouver les deux modes possibles de propagation de la lumière dans les conditions envisagées.

# Chapitre 1

## Généralités sur les cristaux liquides



Un cristal liquide est un état de la matière intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide. Contrairement aux solides où la distribution des molécules présente un ordre orientationnel et positionnel à longue portée, les phases des cristaux liquides sont caractérisées par une réduction au niveau de cet ordre. Les cristaux liquides que nous avons étudiés appartiennent au groupe calamitique c'est à dire des molécules en forme allongée ressemblant à des bâtonnets et présentant une forte anisotropie géométrique. La molécule est formée par une partie rigide constituée par des noyaux aromatiques (2 ou plus) liés par groupement central (bifonctionnel ou hétérocycle) assurant la rigidité de la molécule. Les parties terminales (chaînes alkyle, alcoyle, acyle...) augmentent la polarisabilité de la molécule. Les différentes phases sont identifiées par leurs symétries moyennes, qui sont reflétées par les propriétés macroscopiques.

Chaque mésophase correspond à un arrangement moléculaire caractéristique, ces mésophases sont alors classées suivant les ordres de position des centres de masse et les orientations des molécules de cristal liquide. La direction moyenne où pointent les grands axes des molécules définit le directeur  $\vec{n}$ .

Dans ce paragraphe, nous décrivons succinctement les mésophases calamitiques les plus connues et les plus communément rencontrées lors de nos études.

## 1.1 Structure des phases calamitiques

### 1.1.1 Phases non chirales

La phase nématique (N) :

Cette mésophase a une symétrie plus faible qu'un liquide isotrope puisqu'elle possède un ordre orientationnel à grande distance, les molécules sont en moyenne parallèles entre elles et au directeur  $\vec{n}$ . Les deux orientations possibles ( $-\vec{n}$ ,  $+\vec{n}$ ) sont indiscernables car statistiquement équivalentes. Mais les positions des centres de masse des molécules y sont distribuées aléatoirement (FIG. 1.1).

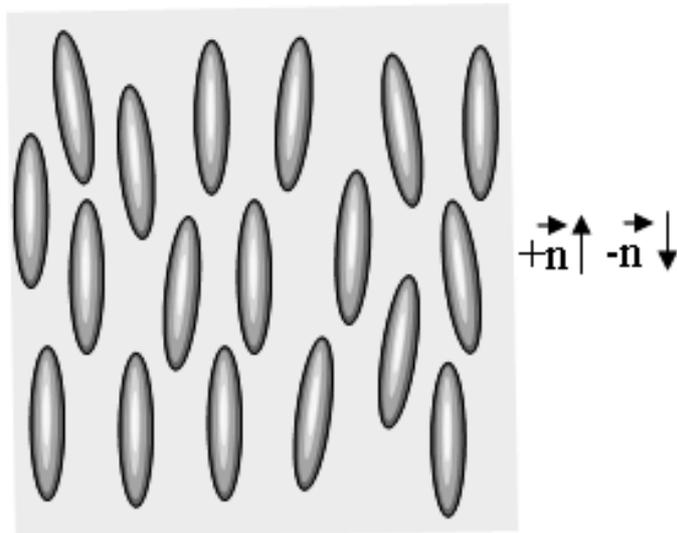


FIG. 1.1: Représentation schématique de la phase N.

## Les phases smectiques A et C :

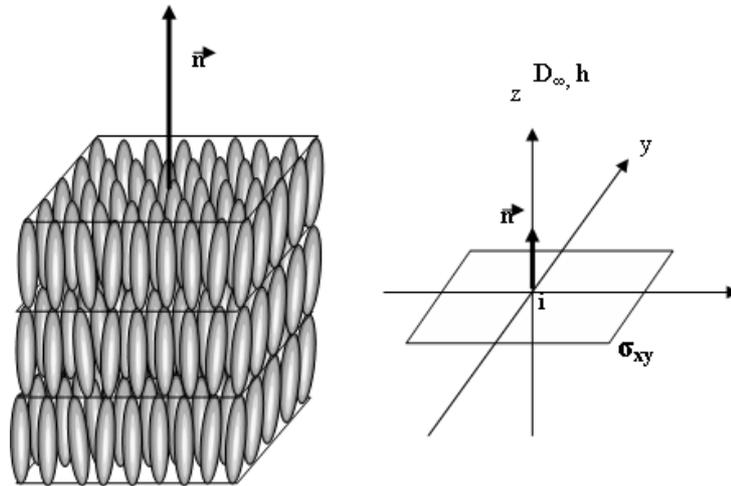


FIG. 1.2: Représentation schématique de la phase  $SmA$ .

### Phase smectique A (SmA)

La phase smectique A (SmA) est la plus simple de toutes les phases smectiques (FIG. 1.2), elle présente une modulation périodique de la densité volumique de masse parallèlement au directeur possédant ainsi une structure lamellaire (en couches) c'est à dire un ordre de position quasi-longue distance définissant ainsi des plans parallèles et équidistants. Les couches forment un liquide à deux dimensions dû au désordre de position. A l'agitation thermique près, les molécules sont perpendiculaires aux couches smectiques, d'un point de vue optique cette phase est uniaxe et appartient

au groupe de symétrie  $D_\infty$ .

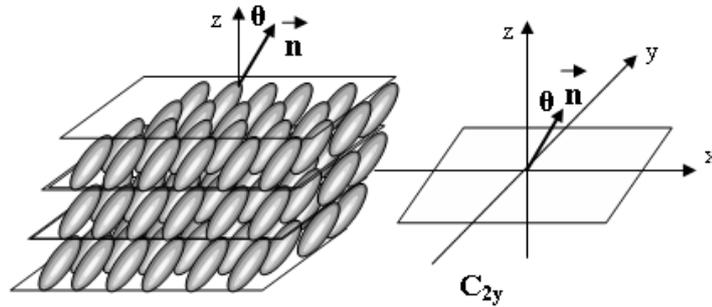


FIG. 1.3: *Représentation schématique de la phase SmC.*

### Phase smectique C (SmC)

La phase SmC apparaît à plus basse température et présente une structure lamellaire, mais contrairement à la phase SmA, les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches d'un angle  $\theta$  (appelé angle de tilt) ce qui entraîne la diminution de l'épaisseur  $d$  des couches ( $d = l \cdot \cos\theta$ ) où  $l$  est la longueur d'une molécule. Cette phase appartient au groupe de symétrie  $C_{2h}$  dont les éléments de symétrie sont : un plan de symétrie  $\sigma_{zx}$  contenant les grands axes moléculaires, un axe d'ordre 2 ( $C_{2y}$ ) perpendiculaire à ce plan et un centre d'inversion  $i$  (FIG. 1.3). De ce fait cette phase est biaxe.

### Phase smectique anticlinique ( $SmC_A$ )

C'est une phase smectique dans laquelle les molécules sont inclinées d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale aux couches (type  $SmC$ ), mais cet angle est opposé d'une couche à une l'autre (FIG. 1.4). Cette phase appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$  et elle est biaxe.

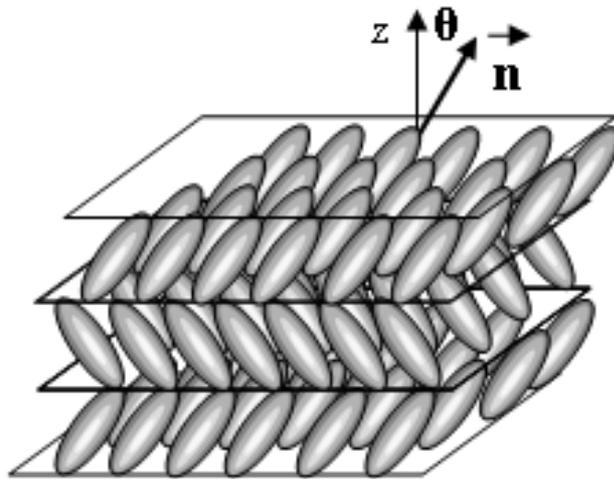


FIG. 1.4: Représentation schématique de la phase  $SmC_A$ .

#### 1.1.2 Phases chirales

L'introduction dans la molécule d'un centre chiral, le plus souvent un carbone asymétrique, engendre une torsion au niveau des structures nématiques et dans certaines phases smectiques (la phase  $SmA$  est inchangée).

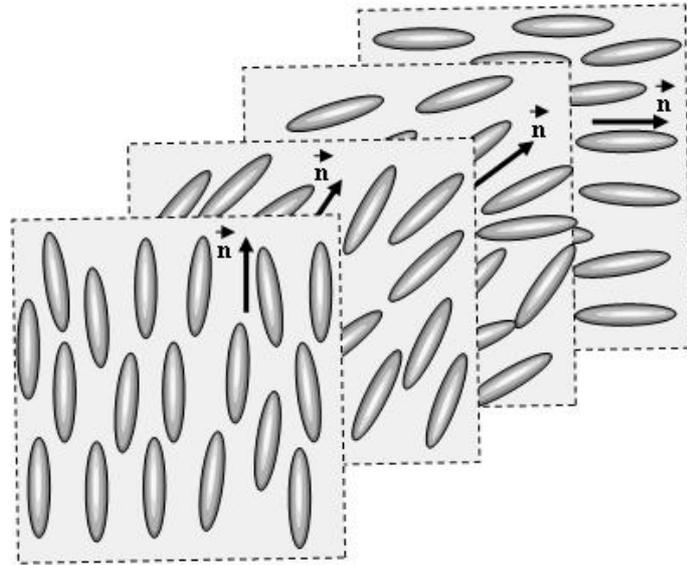


FIG. 1.5: *Représentation schématique de la phase  $N^*$ .*

### La phase cholestérique ( $N^*$ )

C'est une variante de la phase nématique avec une structure hélicoïdale, cette structure peut être schématisée par un empilement de plans fictifs parallèles ayant une organisation nématique qui tournent continûment autour d'un axe orthogonal aux plans (FIG. 1.5).

### Phases smectiques chirales

#### Phases $SmC^*$

Si la molécule est chirale la structure de la phase  $SmC$  est modifiée, on obtient la phase  $SmC^*$ , il y a brisure de la symétrie de la phase  $SmC$ , la phase  $SmC^*$  appartient

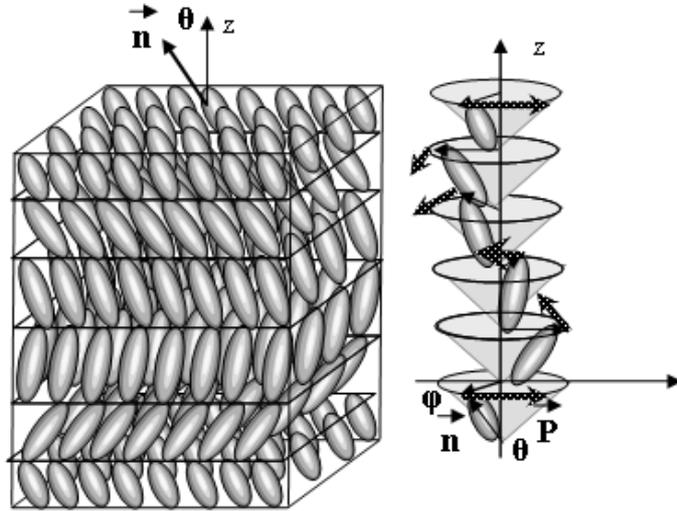


FIG. 1.6: Représentation schématique de la phase  $SmC^*$ .

alors au groupe  $C_2$  et elle est faiblement biaxe : axe de symétrie d'ordre 2 suivant  $y$  (situé dans le plan des couches et orthogonal au plan formé par le directeur et la normale aux couches), en outre cette chiralité engendre une polarisation spontanée macroscopique (à une échelle supérieure à la couche) non nulle suivant cet axe.

Par ailleurs la chiralité génère une structure hélicoïdale d'axe normal aux couches, dans laquelle le directeur décrit un mouvement de précession sur un cône de demi-angle au sommet  $\theta$  selon lequel l'angle azimutal  $\phi$  tourne continûment (FIG. 1.6). Par conséquent cette structure entraîne la polarisation dans sa rotation. On parle alors d'héliélectricité [1]. Le déroulement de l'hélice permet au matériau de présenter sa polarisation macroscopique c'est dans ce cas que la phase est dite ferroélectrique. Il y a un couplage linéaire entre la polarisation et l'angle de tilt, les effets ferroélectriques

du SmC\* ont été étudiées pour la première fois par Meyer en 1975. A l'échelle macroscopique la modulation hélicoïdale se traduit par une figure conoscopique uni-axe résultant d'un moyennage de l'indice de réfraction. Quand un champ électrique extérieur est appliqué dans une direction parallèle aux couches smectiques, le couplage linéaire entre le champ électrique et la polarisation détruit la modulation hélicoïdale, les molécules s'alignent en moyenne dans un plan perpendiculaire à la direction du champ électrique, à partir d'un champ seuil l'hélice est supprimée et on obtient une structure smectique biaxe homogène uniformément polarisée. La découverte de la ferroélectricité dans les cristaux liquides n'était pas accidentelle mais résulte d'une brillante conjoncture basée sur des arguments de symétrie (R.B. Meyer, 1975). En effet la polarisation  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$  est un vecteur polaire. Pour qu'il existe une polarisation spontanée il faut que  $\vec{P}$  reste invariant par les opérations de symétrie permises par la structure étudiée. Pour cela considérons le cas d'un film formé de quelques couches smectiques. Etant donnés les ordres de grandeurs suivants  $\frac{d}{p} = 10^{-2}$  où  $d$  est l'épaisseur des couches et  $p$  est le pas de l'hélice, on peut considérer que la précession et la variation de la polarisation sont lentes à l'échelle moléculaire. La structure est alors pratiquement homogène ce qui permet de considérer la symétrie globale du système au lieu de la symétrie locale. Les tables 1.a et 1.b présentent les arrangements des molécules dans la phase achirale SmC (groupe de symétrie ponctuelle  $C_2$ ) et la phase chirale SmC\* (groupe de symétrie ponctuelle  $C_{2h}$ ), dans les deux cas une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe y est permise. Sous cette transformation, le

vecteur polarisation  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$  se transforme en  $(-P_x, P_y, -P_z)$ . Puisque ces deux expressions sont identiques, il en résulte une polarisation dans la direction de l'axe y d'ordre 2 :  $\vec{P} = (0, P_y, 0)$ . Dans la phase non chirale SmC (mais pas dans la phase chirale SmC\*), le plan xz est un miroir ce qui transforme la polarisation  $\vec{P} = (0, P_y, 0)$  en  $(0, -P_y, 0)$  (table 1.b). Comme les deux expressions sont égales,  $\vec{P}$  doit être nulle et la ferroélectricité n'est pas permise dans la phase achirale SmC. Au contraire en l'absence de miroir dans la phase chirale SmC\* la ferroélectricité est permise par symétrie. La polarisation spontanée dans cette dernière phase pointe dans la direction de l'axe y, c'est à dire perpendiculairement au plan formé par la normale au couches et le directeur.

SmC	SmC*
$C_{2y}$	$C_{2y}$
$(P_x, P_y, P_z) = (-P_x, P_y, -P_z)$	$(P_x, P_y, P_z) = (-P_x, P_y, -P_z)$
↓	↓
$\vec{P} = (0, P_y, 0)$	$\vec{P} = (0, P_y, 0)$

Table 1.a. Effet d'une rotation de 180° sur la polarisation dans les phases smectiques chirales et non chirales.

SmC	SmC*
$m_{xz}$	La réflexion n'est pas permise
$(0, P_y, 0) = (0, -P_y, 0)$	à cause de la chiralité
↓	↓
$\vec{P} = (0, 0, 0)$	$\vec{P} = (0, P_y, 0)$

Table 1.b. Effet de la réflexion dans le plan xz

Il est important de mentionner que le terme ferroélectrique attribué à la phase

SmC\* est impropre. Par contraste avec les cristaux solides ferroélectriques, la ferroélectricité dans la phase SmC\* est due au couplage linéaire entre la polarisation et l'angle de tilt, le terme héliélectrique est plutôt plus approprié. L'angle de tilt est le paramètre d'ordre primaire qui gouverne la transition et la polarisation est le paramètre d'ordre secondaire. Signalons que la polarisation dans les cristaux liquides est 10 à 1000 fois plus faible que celle dans les solides ferroélectriques. Par exemple le composé TGC (triglycine sulfate) a une polarisation de l'ordre de  $2,8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  qui est 3 fois plus grande que celle du cristal liquide record. A cause de l'agitation thermique, la polarisation est une fraction de ce qu'on aurait obtenu par sommation des moments dipolaires individuels des molécules.

### **Phase smectique anticlinique (SmC<sub>A</sub>)**

Le premier cristal liquide anticlinique (SmO ou SmCA ) a été synthétisé à Orsay en 1983, en 1989 Chandani et al. réalisent l'existence de l'ordre anticlinique dans le composé (MHPOBC). Galerne et Liebert (1989) ont désigné cette phase par smectique O, qui plus tard a été reconnue (Heppke et al.[14], Takanishi et al. [15], Cladis et Brand [58] comme étant la phase smectique anticlinique (SmC\*<sub>A</sub> ). Cette phase présente un ordre de type liquide dans les couches et les molécules sont inclinées d'un certain angle par rapport à la normale mais le sens de leur inclinaison est opposé entre deux couches adjacentes formant ainsi une structure en chevron. Deux couches voisines  $i$  et  $i+1$  forment alors une cellule élémentaire anticlinique. Du fait de la chiralité, la direction

du tilt précesse autour de la normale aux couches smectiques. Ce qui provoque une légère déviation de l'angle d'alternance ( $180^\circ$ ) du tilt entre deux couches successives induisant ainsi une structure hélicoïdale, formée par deux hélices de type celles du  $\text{SmC}^*$  emboîtées. Il est à noter que le terme anticlinique attribué à cette phase est plus approprié que le terme antiferroélectrique par analogie abusive à la physique des solides. La période de l'hélice est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du visible élargie.

Cette phase présente un comportement particulier par rapport aux autres. Sous un champ électrique suffisamment élevé elle transite vers une phase ferroélectrique ayant une polarisation  $P$ , quand on coupe le champ on observe la transition inverse vers la phase initiale de polarisation nulle d'où l'appellation antiferroélectrique. Chandani et al. [2, 3] ont observé un phénomène de tristabilité sous champ pour le composé (MHPOBC) et ont attribué l'origine de cette tristabilité à une transition d'une phase antiferroélectrique vers un des deux états (+/-) de la phase ferroélectrique induite par le champ. (FIG. 1.7).

Pour comprendre l'origine de l'antiferroélectricité, il est important de connaître les deux sortes de polarisations électriques permanentes que la symétrie de ces phases autorise :

- Une polarisation volumique macroscopique  $\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i$  ( $V$  est définie à l'échelle mésoscopique : quelques dizaines de couches smectiques). Parmi les phases smectiques chirales inclinées, seules les phases  $\text{SmC}^*$  et  $\text{SmC}^*_{\text{Ferril}}$  possèdent cette

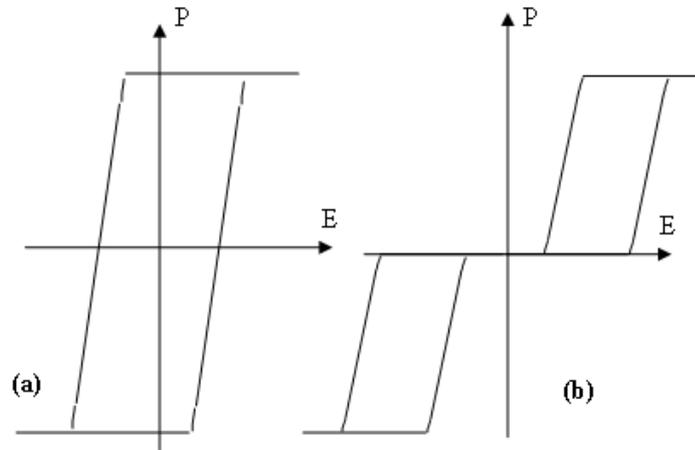


FIG. 1.7: (a) Comportement bistable de la phase  $SmC^*$  et (b) tristable de la phase  $SmC^*_A$  sous champ électrique.

polarisation.

- Une autre densité volumique de polarisation modulée selon  $z$  :  $\vec{p}(z) = \frac{1}{v} \sum \vec{p}_i(z)$ , qui est la somme pondérée des dipôles moléculaires contenus dans le volume  $v$  à la coordonnée  $z$ . Ce volume microscopique (de l'ordre de l'angström<sup>3</sup>) est le même que celui dans lequel on définit la densité massique qui est modulée selon  $z$  avec une période égale à l'épaisseur  $d$  des couches. La symétrie peut autoriser la présence d'une ou plusieurs distributions antiferroélectriques de  $\vec{p}(z)$  dans toute phase smectique polaire. Il suffit pour cela qu'une (ou plusieurs) des composantes de  $\vec{p}(z)$  ait une période qui soit un multiple entier de l'épaisseur des couches et une valeur moyenne nulle sur cette période. Dans ce contexte, dans la phase  $SmA_1$ ,  $\vec{p}(z)$  est normale aux couches, périodique de période  $d$  (épaisseur de la couche) et de valeur moyenne nulle. La phase anticlinique non chirale  $SmC_A$  possède deux polarisations antiferroélectriques, une

dans la direction  $z$  de période  $d$  et l'autre dans la direction  $x$ , projection de la direction de la molécule dans le plan de la couche de période  $2d$ . La phase anticlinique  $SmC^*_A$  a trois polarisations antiferroélectriques, les deux premières sont celles du  $SmC_A$  et la troisième dans la direction restante  $y$  a la période  $2d$  (FIG. 1.8) [4, 5]. Lorsqu'un voltage suffisamment élevé est appliqué dans cette direction  $y$ , on transite vers la phase ferroélectrique  $SmC^*$  ayant une polarisation volumique  $P$  suivant la direction  $y$  et deux polarisations antiferroélectriques dans les directions  $x$  et  $z$  de période  $d$ .

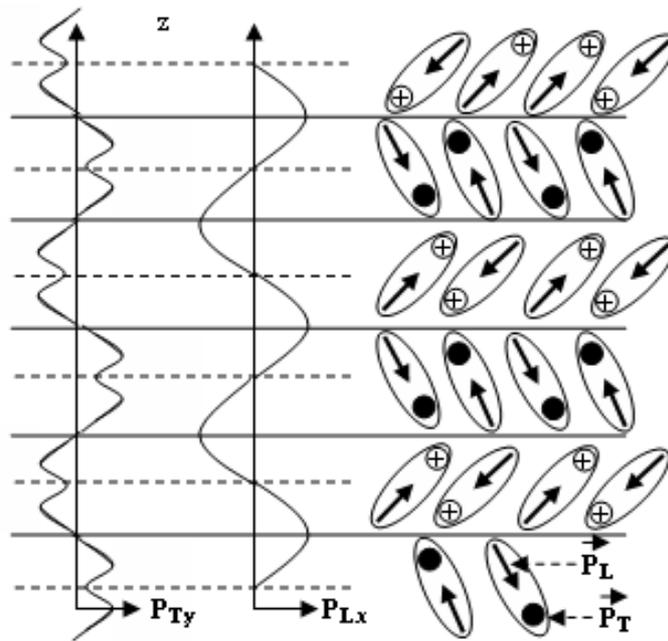


FIG. 1.8: Représentation schématique de Clark [6] de quelques couches de  $SmC^*_A$  en volume.

On peut retrouver intuitivement ce résultat, suivant le raisonnement de Clark [6], en schématisant les molécules comme portant un dipôle transverse et un dipôle

longitudinal non centrés. Les deux densités de polarisation transverses  $P_T(z)$  et longitudinale  $P_L(z)$  d'un monodomaine de  $\text{SmC}^*_A$  avec la normale aux couches selon  $z$  peuvent être caractérisées en terme de densités spatiales de leurs composantes, respectivement  $P_T(z)$  et  $P_L(z)$ , obtenues en moyennant les moments dipolaires des molécules à travers les différentes fluctuations d'orientation, de translation et de rotation. Sur cette dernière figure sont représentées des variations possibles de  $P_T(z)$  et  $P_L(z)$  qui doivent nécessairement refléter les éléments de symétrie du volume, en particulier, elles doivent être périodiques à moyenne nulle. Dans cette phase,  $P_T(z)$  ( $P_L(z)$ ) doit être symétrique (antisymétrique) par rapport au centre de la couche (conséquence de l'axe de symétrie  $C_{2y}$ ) et antisymétrique (symétrique) au niveau des interfaces entre les couches (conséquence du changement de signe de l'angle de tilt dans deux couches successives). La densité de polarisation intégrée sur tout le volume est nulle pour toutes les composantes. La polarisation est donc nulle et la phase est paraélectrique.

### **Les sous-phases $\text{SmC}^*_\alpha$ et ferri ( $\text{SmC}^*_{Fi}$ )**

L'étude du composé MHPOBC (optiquement pur à 98%) à montré l'existence des sous-phases :

- $\text{SmC}^*_\alpha$  entre les phases SmA et  $\text{SmC}^*$
- ferriélectrique  $\text{SmC}^*_{Fi1}$  entre les phases  $\text{SmC}^*$  et  $\text{SmC}^*_A$  .

Différentes techniques ont été utilisées pour l'identification de ces sous-phases telles que les mesures thermiques, les observations microscopiques, les mesures diélectriques

[7] et la diffraction des rayons X [8].

D'autres techniques sont également utilisées, comme l'ellipsométrie [9] et l'observation des films libres smectiques, suspendus, soumis à un gradient de température [10]. Les études conoscopiques réalisées par Isosaki et al. [11] ont montré un comportement uniaxe en absence de champ électrique et un comportement biaxe quand un champ électrique est appliqué. Différents diagrammes de phase ont été élaborés : diagramme des composés binaires (T-x) [12] et le diagramme de phase champ-température (E-T) [13]. Différentes phases sont ainsi étudiées.

Les comportements de ces phases peuvent être interprétés comme le résultat de la compétition entre l'ordre smectique et la chiralité. En résumé, expérimentalement, les caractéristiques suivantes sont connues pour la phase  $\text{SmC}^*_\alpha$  :

- (i) C'est une phase tiltée [14, 15].
- (ii) La structure est périodique avec un pas très court [16, 17].
- (iii) La transition  $\text{SmA-SmC}^*_\alpha$  serait de second ordre et proche du point tricritique [16, 18].

Des mesures de réflexion sélective et de pouvoir rotatoire [19, 20, 21] ont permis d'explorer la structure hélicoïdale des phases ferriélectriques dont le pas est plus grand que dans les phases  $\text{SmC}^*$  et  $\text{SmC}^*_A$  et de montrer que le sens de rotation de l'hélice s'inverse à la transition entre les phases  $\text{SmC}^*_{Fi2}$  et  $\text{SmC}^*_{Fi1}$ .

Des expériences de diffraction résonante des rayons X [22, 23, 24] ont montré des périodes de deux, trois et quatre couches respectivement pour les phases  $\text{SmC}^*_A$ ,

$\text{SmC}^*_{Fi1}$  et  $\text{SmC}^*_{Fi2}$ , ainsi qu'une période incommensurable variant de 5 à 8 couches pour la phase  $\text{SmC}^*_\alpha$ .

## 1.2 Les modèles

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la succession des différentes mésophases rencontrées dans les cristaux liquides smectiques inclinés. Pour l'histoire nous citons : le modèle de Orihara, Ishibashi et Zeks, le modèle de l'escalier de diable, le modèle de Lorman, le modèle de Madhusudana et le modèle de Wang et Taylor. Mais tous ces modèles souffrent d'insuffisances. Actuellement le plus abouti est le clock modèle modifié. Dans ce modèle l'angle azimuthal  $\phi$  peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et  $2\pi$  avec des incréments finis (et non constants, différents de  $\frac{2\pi}{n}$ )  $\Delta\phi_i$  de couche en couche. Ces incréments sont ainsi répétés jusqu'à l'accomplissement d'un tour complet (d'où le nom de "clock modèle") conduisant à la formation d'une sorte d'hélice microscopique. La symétrie serait uniaxiale si  $\Delta\phi_i = \frac{2\pi}{n}$  avec l'impossibilité de mesurer un quelconque pouvoir rotatoire optique (PRO).

Actuellement les phases ferriélectriques  $\text{SmC}^*_{Fi1}$  et  $\text{SmC}^*_{Fi2}$  s'expliquent par le modèle suivant (dessin (FIG. 1.9) vue de dessus de la maille élémentaire à l'échelle microscopique) :

Ces deux phases possèdent respectivement une période de 3 et 4 couches. Dans le premier cas, l'incrément de l'angle azimuthal d'une couche à la suivante est différente de  $120^\circ$  tandis que dans le second cas, elle est différente de  $90^\circ$ . Ceci est une

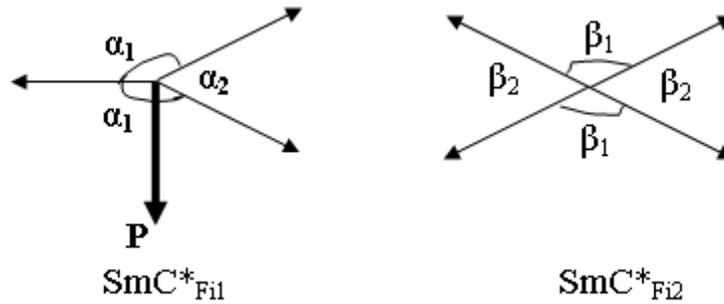


FIG. 1.9: Structure des phases  $SmC^*_{Fi1}$  et  $SmC^*_{Fi2}$ .

condition nécessaire pour l'obtention d'un pouvoir rotatoire non nul. Par ailleurs, la phase  $SmC^*_{Fi1}$  possède une polarisation spontanée incompatible avec le clock modèle original alors que la phase  $SmC^*_{Fi2}$  n'en a pas.

Les résultats de PRO nécessitent une symétrie anisotrope dans le plan des couches pour pouvoir être expliqués, ce qui est incompatible avec le clock modèle “pur” (à symétrie de révolution autour de la normale aux couches) d'où la nécessité de certaines améliorations (un clock modèle distordu) pour qu'il puisse expliquer à la fois les mesures de PRO, de diffraction résonante des rayons X et de conoscopie sous champ.

## 1.3 Phases frustrées

### 1.3.1 Introduction

Les molécules chirales peuvent induire une grande variété de mésophases autres que la phase  $SmC^*$ . Les exemples les plus connus sont les phases cholestériques.

La chiralité tend à favoriser une torsion macroscopique engendrant une compétition avec l'ordre smectique. L'introduction d'un centre chiral dans les mésogènes offre la possibilité de modifier l'organisation du directeur. De ce fait les propriétés des mésophases sont modifiées [25]. Dans ce contexte, la chiralité favorise une torsion macroscopique dans l'orientation des molécules. De plus le centre chiral transforme l'ordre orientationnel local uniforme en un ordre twisté. Cet ordre orientationnel local conduit à la phase cholestérique bien connue se substituant ainsi à la phase nématique d'origine.

Dans la phase SmC, comme il a été mentionné dans les paragraphes précédents, la chiralité induit une structure hélicoïdale conduisant à la phase SmC\*. En 1989 d'autres phases smectiques hélicoïdales sont découvertes comme les phases ferriélectriques SmC\*<sub>Fi</sub>, SmC\*<sub>A</sub> et SmC\*<sub>α</sub> [26] dans lesquelles les couches smectiques sont encore planes et infinies. Cependant il y a une compétition entre le twist qui est favorisé par la chiralité d'une part et l'ordre smectique qui tend à distribuer l'organisation en couches d'autre part. Par exemple dans la phase SmA le twist, comme pour les cholestériques, n'est pas compatible avec la structure en couche. Par contre, pour une chiralité suffisamment élevée, le twist prédomine l'organisation smectique conduisant aux systèmes frustrés ayant des structures complexes [27] comme le TGB [28], les phases smectiques bleues [29], NL\* [30], SmQ [31] et la phase-L [32] qui présentent différentes échelles d'ordre. Comme il a été rapporté auparavant, deux paramètres ont une influence cruciale [33, 34] :

(i) **La longueur l du cœur de la molécule** : La tendance est : quand l augmente la température de transition ( $T_{NI}$ ), à laquelle l'ordre orientationnel apparaît, augmente jusqu'à 200° C ou plus pour quelques composés.  $T_{NI}$  est la température à laquelle le paramètre de l'ordre orientationnel  $Q_{ij}$  [35] préférerait condenser. Il doit être gardé dans l'esprit que par diminution de la température à partir de  $T_{NI}$ , il y a une séquence de températures virtuelles de transition pour l'apparition des mésophases ordonnées (smectiques, smectiques inclinées, TGB ...). Suivant leurs propriétés microscopiques, ces phases peuvent condenser ou resteront virtuelles.

(ii) **La chiralité du système** : La tendance semble être la suivante : l'augmentation suffisamment importante de la chiralité retarde l'apparition et le développement des mésophases à des températures plus basses. Elles sont remplacées par une phase liquide présentant un ordre à courte portée dénommée phase  $L^*$  [36]. L'ordre est à la fois de type chiral et smectique [32]. Cette phase a la même symétrie que la phase liquide à haute température mais n'est pas séparée de cette dernière par une transition de phase de premier ordre, nous sommes dans un régime supercritique. Le changement continu de l'isotrope à la phase L peut être détecté par une augmentation lente de la réponse dans les expériences en AED et dans l'activité optique [32].

### 1.3.2 Frustrations dues à la chiralité

Habituellement les mésophases présentent un degré d'organisation intermédiaire entre le liquide (pas d'ordre orientationnel ni positionnel) et le solide ordonné. Cet

ordre est développé ordinairement sur une longue portée, i.e. l'orientation dans un nématique et l'organisation en couches dans une phase smectique. Quand la chiralité prend place, elle peut induire une précession de l'orientation sans détruire l'ordre local comme dans un cholestérique ou dans un smectique C\*. Dans d'autres cas, comme dans certains composés (que nous étudierons au chapitre IV), l'ordre est empêché d'être uniforme sur une longue portée, soit par une contrainte de rester à courte portée comme dans la phase bleue BPIII [38] ou la phase-L [32] ou par le développement d'une infinité de défauts comme dans les phases bleues BPI et BPII [38, 39, 40], TGB [28] ou la phase SmQ [29].

### 1.3.3 Ordre orientationnel frustré

Quand la température ( $T_{NA}$ ), qui correspond au début de l'apparition de l'ordre smectique, est bien inférieure à  $T_{NI}$  ou n'existe pas, une orientation hélicoïdale tend à se développer dans la région de la transition près de la température  $T_{NI}$ . Si le pas est grand (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), une transition directe de l'isotrope au cholestérique se produit. Pour les pas plus courts [41], les phases bleues apparaissent où l'hélice tend à se développer dans les directions normales au directeur local. Ce qui conduit au cylindre à double torsion qui ne peut pas occuper l'espace entier [42]. Il se développe probablement des groupes cybotactiques de dimensions finies dans les phases BPIII et une "collection" de défauts dans les phases bleues BPI et BPII [38]. Ensuite après quelques dixièmes de degrés, la phase cholestérique avec une unique direction

hélicoïdale préférée s'établit.

Il a été montré [38, 39] que le composé hautement chiral (S, S-MBBPC) évolue de façon continue de la phase BPIII à la phase isotrope, le mélange de S, S-MBBPC et son composé racémique a été étudié [40] par calorimétrie à haute résolution capable de déterminer les chaleurs latentes et par les mesures de l'activité optique [40, 43]. La transition de phase BPIII-Iso est de premier ordre à basse chiralité, évolue vers un point critique ( $X_c = 0,45$ ) à haute chiralité et vers un comportement supercritique à très haute chiralité pour ( $X > 0,50$ ). Ceci a été modélisé par Lubensky et Stark [43] et par Anisimov et al.[44].

La chiralité est mesurée par un coefficient  $\kappa$  dans l'énergie libre :

$$\Delta F = \kappa \epsilon_{ijk} Q_{il} \nabla_j Q_{kl} \quad (1.1)$$

$\kappa$  est lié linéairement à la concentration X et est inversement proportionnel au pas du cholestérique [35].

### 1.3.4 Ordre smectique frustré

En 1988 Renn et Lubensky [28, 48] ont prévu théoriquement la structure de la phase TGB, phase intermédiaire entre la phase smectique et la phase cholestérique associée à la limite de supraconducteur type II. Ils ont développé l'analogie de De Gennes [46] entre les supraconducteurs et les paramètres d'ordre smectiques.

D'une part, en augmentant l'induction magnétique appliquée  $\vec{H}$  à température

suffisamment basse, on obtient les supraconducteurs de type I (expulsion des lignes du champ magnétique), de type II (avec un réseau régulier de lignes de vortex), les liquides de vortex et finalement le conducteur normal.

D'autre part dans les cristaux liquides chiraux on obtient, lorsqu'on augmente la chiralité  $\kappa$ , les phases smectiques planes, les phases torsadées à joints de grain TGB [28, 47, 48, 49] (permettant la torsion dans les joints de grain), puis la phase NL\* [50] (une phase choléstérique avec un ordre smectique local [51]) et finalement la phase choléstérique.

Les phases torsadées à joints de grains (TGB) apparaissent toujours comme un réseau de dislocations vis. En particulier, elles se manifestent près du point triple N\*/SmA/ SmC\* [28, 45]. Le champ du directeur a une structure hélicoïdale semblable à la phase choléstérique. Les expériences en rayons-X indiquent une structure en couches comme dans la phase smectique [52]. La chiralité du système est cruciale pour la formation des phases TGB ; en effet dans les systèmes mixtes composés du mélange (chiral-racémique), la concentration du composé chiral doit dépasser une valeur critique pour induire la structure du TGB [53].

La phase NL\* a été mise en évidence par des études structurales et calorimétriques à haute résolution [50, 54]. Navailles et al.[55] ont utilisé la diffusion synchrotron sur des échantillons orientés et ont trouvé que la phase TGBA s'organise comme un tas de blocs réguliers de SmA qui ont été perdus dans la région intermédiaire, bien que l'ordre smectique soit encore fort.

Dans ce cas aussi le paramètre principal lié à la chiralité est le coefficient  $\kappa$  intervenant dans l'expression de l'énergie libre et c'est l'équivalent de l'induction magnétique externe  $\vec{H}$  dans l'analogie supraconducteur. Les variations de ce paramètre sont capables de transformer la transition de phase isotrope-BPIII du premier ordre en une transition supercritique, elles peuvent aussi transformer une phase smectique chirale en TGB puis en phase NL\* et enfin en phase cholestérique. La synthèse de molécules avec un long cœur rigide et des chaînes chirales aux deux extrémités, conduit à l'apparition de deux nouvelles phases frustrées.

## 1.4 Les phases SmQ et L

### Phase SmQ

Etant donné l'existence des phases TGBA et TGBC, il est permis de se demander si les phases anticliniques TGBC<sub>A</sub> peuvent exister. Un système a été proposé [56] qui est proche du TGBC où l'arrangement local synclinique a été remplacé par l'anticlinique. D'autre part, en 1983 des études structurales [29] ont donné l'évidence de deux nouvelles mésophases qui étaient dénommées SmO et SmQ. Une d'elles, la SmO, a été finalement identifiée à la phase anticlinique SmC<sub>A</sub> [57]. Par conséquent, aujourd'hui la phase SmO est dénommée comme "SmC<sub>A</sub>", avec une inclinaison alternée, et peut être obtenue avec des composés racémiques [29, 58]. Cependant, la deuxième phase, SmQ, apparaît dans les composés chiraux. Les études en rayons-X menées par Levelut

et al.[59] ont mis en évidence l'existence d'au moins quatre structures différentes de la phase SmQ dans des composés différents, qui doivent être considérées comme "cristaux de défauts". En contraste avec les phases TGB conventionnelles, ils montrent un réseau à trois dimensions de dislocations. La diffusion des rayons-X montre de nombreuses tâches intenses de Bragg indiquant de grandes modulations de la densité avec des symétries 3D et des fluctuations "liquides". Les quatre structures identifiées T\*I, T\* II, T\* III et H\* sont décrites par les groupes d'espace I422 (pour T\*I), I4<sub>1</sub>22 [60, 61] (pour T\* II), P4<sub>1</sub>22 (pour T\* III) et P6<sub>2</sub>22 (pour H\*), respectivement. Les constantes du réseau de ces structures sont de l'ordre de 6,5 à 13 nm.

### Phase L

Dans plusieurs composés présentant une transition directe de la phase isotrope à une phase smectique [37], un pic diffus est vu souvent par analyse enthalpique différentielle (AED) dans le domaine isotrope. Des expériences récentes [32, 34, 62] ont révélé aussi de tels effets dans les cristaux liquides anticliniques. Les auteurs rapportent clairement la corrélation entre la "bosse" observée dans les courbes de l'AED et l'augmentation de l'activité optique en approchant la phase smectique. Comme il a été remarqué par Goodby et al. [37], ceci peut suggérer une autre "transformation de phase" dans l'intervalle de température du liquide, c'est à dire ce qu'on appelle conversion isotrope-liquide isotrope. Ils introduisent le terme "phase L", en référence avec la région du diagramme de phase comme "un liquide anisotrope".

La synthèse de nouvelles molécules avec un cœur allongé et avec une haute chiralité conduit, la plupart du temps, à une séquence de phases impliquant les deux phases L et SmQ ou bien SmC\*<sub>A</sub>, avec l'exception notée dans la référence [36], où une séquence complète des BP au TGB et aux phases smectiques ensemble avec les phases SmQ et L sont obtenues pour un composé particulier. Nous rapporterons et nous étudierons, au chapitre IV, des exemples qui démontrent cette tendance.

# Bibliographie

- [1] H. R. Brand, P. E. Cladis, P. L. Finn, *Phys. Rev. A*, **31**, 361 (1985).
- [2] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1265 (1989).
- [3] T. Matsumoto, A. Fukuda, M. Johno, T. Yui, S. S. Seomun, M. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2051 (1999).
- [4] D. R. Link, J.E. MacLennan, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 2237.
- [5] K. Miyachi, J. Matsushima, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Phys. Rev. E*, **1995**, 52, R2153.
- [6] D. R. Link, J. E. MacLennan, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2237.
- [7] K. Hiraoka, A. Taguchi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L103 (1990).
- [8] A. Ikeda, Y. Takanishi, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L97 (1993).
- [9] Ch. Bahr and D. Fliegner, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1842 (1993).

- [10] K. Itoh, M. Kabe, K. Miyachi, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *J. Mater. Chem.* **7**, 407 (1997).
- [11] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1435 (1992).
- [12] T. Isozaki, H. Takezoe, A. Fukuda, Y. Suzuki, I. Kawamura, *J. Mater. Chem.* **4**, 237 (1994).
- [13] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Phys. Rev. B* **48**, 13439 (1993).
- [14] Y. Takanishi, H. Takezoe, M. Johno, T. Yui, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4605 (1993).
- [15] P. Cladis, H. R. Brand, *Liq. Cryst.* **14**, 1327(1993).
- [16] M. Skarabot, M. Cepic, B. Zeks, R. Blinc, G. Heppke, A.V. Kityk, I. Musevic, *Phys. Rev. E* **58**, 575(1998).
- [17] V. Laux, N. Isaert, H. T. Nguyen, P. Cluseau, C. Destrade, *Ferroelectrics* **179**, 25(1996).
- [18] K. Ema, M. Kanai, H. Yao, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **61**, 1585(2000).
- [19] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1265 (1989).

- [20] J. Philip, J. R. Lalanne, J. P. Marcerou, G. Sigaud. Phys. Rev. E. **52**, 1846 (1995).
- [21] F. Beaubois, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, Eur. Phys. J. E, **3**, 273 (2000).
- [22] P. Mach, R. Pindak, A. M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, C. C. Huang, L. Furenlid, Phys. Rev. Lett., **81**, 1015 (1998).
- [23] 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, L. Furenlid, Phys. Rev. E., **60**, 6793 (1999).
- [24] A. J. Seed, M. Hird, P. Styring, H. F. Gleeson, J. T. Mills, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **299**, 19(1997).
- [25] J. Billard, J. Chim. Phys. 80 (1983) 127.
- [26] A.D.L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa, A. Hshi, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1261.
- [27] R.D. Kamien, J.V. Selinger, J. Phys. : Condens. Matter 13(2001) R1.
- [28] S.R. Renn, T.C. Lubensky, Phys. Rev. A 38 (1988) 2132.
- [29] A.M. Levelut, C. Germain, P. Keller, L. Liébert, J. Billard, J. Phys. (France) 44 (1983) 623.
- [30] M.H. Li, V. Laux, H.T. Nguyen, G. Sigaud, P. Barois, N. Isaert, Liq. Cryst. 23 (1997) 389.

- [31] C. Ybert, L. Navailles, B. Pansu, F. Rieutord, H.T. Nguyen, P. Barois, *Europhys. Lett.* 63 (2003) 840.
- [32] J.P. Marcerou, R. Farhi, J.C. Rouillon, H.T. Nguyen, *Eur. Phys. J. E* 3 (2000) 29.
- [33] H.T. Nguyen, A. Babeau, J.C. Rouillon, G. Sigaud, N. Isaert, F. Bougrioua, *Ferroelectrics* 179 (1996) 33.
- [34] V. Faye, J.C. Rouillon, H.T. Nguyen, V. Laux, N. Isaert, *Liq. Cryst.* 24 (1998) 747.
- [35] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, second ed., Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [36] H.T. Nguyen, N. Ismaili, N. Isaert, M.F. Achard, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2060.
- [37] J.W. Goodby, D.A. Dunmur, P. Collings, *Liq. Cryst.* 19 (1995) 703.
- [38] Z. Kutnjak, C.W. Garland, J.L. Passmore, P.J. Collings, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4859.
- [39] J.B. Becker, P.J. Collings, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 265 (1995) 163.
- [40] Z. Kutnjak, C.W. Garland, C.G. Schatz, P.J. Collings, C.J. Booth, J.W. Goodby, *Phys. Rev. E* 53 (1996) 1955.
- [41] H. Grebel, M. Hornreich, S. Shtrikman, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 1114.
- [42] M. Hornreich, M. Kugler, S. Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1404.

- [43] T.C. Lubensky, H. Stark, *Phys. Rev. E* 53 (1996) 714.
- [44] M.A. Anisimov, V.A. Agayan, P.J. Collings, *Phys. Rev. E* 57 (1998) 582.
- [45] T.C. Lubensky, S.R. Renn, *Phys. Rev. E* 41 (1990) 4392.
- [46] P.G. de Gennes, *Solid State Commun.* 10 (1972) 753.
- [47] [23] C.C. Huang, D.S. Lin, J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, *Phys. Rev. A* 40 (1989) 4153.
- [48] J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J.S. Patel, *Nature* 337 (1989) 449.
- [49] H.T. Nguyen, A. Bouchta, L. Navailles, P. Barois, N. Isaert, R.J. Twieg, A. Maaroufi, C. Destrade, *J. Phys. II (France)* 2 (1992) 1989.
- [50] R.D. Kamien, T.C. Lubensky, *J. Phys. I (France)* 3 (1993) 2131.
- [51] J.P. Marcerou, *J. Phys. II* 4 (1994) 751.
- [52] G. Srager, R. Pindak, M.A. Waugh, J.W. Goodby, J.S. Patel, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 1545.
- [53] A.J. Slaney, J.W. Goodby, *Liq. Cryst.* 9 (1991) 849.
- [54] L. Navailles, C.W. Garland, H.T. Nguyen, *J. Phys. II (France)* 6 (1996) 1243.
- [55] L. Navailles, B. Pansu, L. Gorre-Talini, H.T. Nguyen, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 4168.
- [56] J.G. Meier, P. Rudquist, A.S. Petrenko, J.W. Goodby, S.T. Lagerwall, *Liq. Cryst.* 29 (2002) 179.

- [57] A.D.L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1265.
- [58] G. Heppke, P. Kleineberg, D. Löttsch, S. Méry, R. Shashidar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 231 (1993) 257.
- [59] A.M. Levelut, E. Hallouin, D. Bennemann, G. Heppke, D. Löttsch, *J. Phys. II (France)* 7 (1997) 981.
- [60] B. Pansu, *Pramana* 61 (2003) 285.
- [61] B. Pansu, Y. Nastyshyn, M. Impéror-Clerc, M. Veber, H.T. Nguyen, *Eur. J. Phys. E* 15 (2004) 225.
- [62] G.M. Baretto, P.J. Collings, D. Bennemann, D. Löttsch, G. Heppke, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 629.



## **Chapitre 2**

# **Les dispositifs expérimentaux et les techniques de mesures**



## 2.1 Microscopie optique en lumière polarisée :

Les mésophases étudiées sont en général des cristaux liquides biréfringents : entre polariseur et analyseur croisés, l'image transmise n'est pas éteinte et présente des domaines d'orientation uniforme, reliés les uns aux autres par des défauts (disclinaisons ou disinclinaisons) liés à la structure de la mésophase. L'analyse en température de ces textures donne une première indication sur la nature des mésophases d'un composé.

Le mode opératoire consiste à introduire par capillarité le matériau à étudier entre une lame et une lamelle couvre-objet, que l'on dispose à l'intérieur d'un four (Mettler FP52) régulé thermiquement (Mettler FP5). L'ensemble est placé entre analyseur et polariseur croisés dans le champ d'un microscope Zeiss Ortholux. On détecte la clarification (transition à l'état liquide) par passage à un état éteint. De même, les transitions pour lesquelles les défauts changent d'aspect sont localisées. Dans d'autres techniques l'observation de grands monodomains est nécessaire. Pour cela, il faut induire une orientation privilégiée des molécules. Deux géométries sont alors utilisées : planaire (FIG. 2.1) ou homéotrope (FIG. 2.2).



FIG. 2.1: *Géométrie planaire*

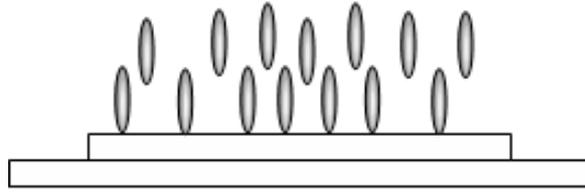


FIG. 2.2: *Géométrie homéotrope.*

## 2.2 Analyse enthalpique différentielle (AED) :

Cette technique est basée sur la détection des variations d'enthalpie des transitions. Bien qu'elle ne nous renseigne pas sur la nature des phases, elle constitue un complément essentiel à l'observation microscopique car un changement de texture ne correspond pas forcément à une transition de phase et une transition de phase peut passer inaperçue à l'observation microscopique.

Le dispositif utilisé est un appareil de type DSC 7 de Perkin Elmer. Le montage expérimental comporte deux capsules identiques, l'une contenant l'échantillon, l'autre vide, soumises à une variation de température fonction linéaire du temps ( $T - T_0 = a(t - t_0)$ ). Le dispositif mesure la différence de puissance  $\Delta P$  qu'il faut fournir à l'un et à l'autre pour être maintenus à égale température. Lors d'une transition de phase, l'échantillon nécessite une puissance proportionnelle à l'énergie échangée. Pour une transition de premier ordre, le thermogramme présente un pic dont la surface représente l'énergie de transition :

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

où  $T_1$  et  $T_2$  correspondent au début du pic et à la récupération de la ligne de base ( $t_1$  et  $t_2$  sont les instants correspondants).

Puisque la largeur du pic est conditionnée par la vitesse de balayage, pour des transitions faiblement du premier ordre ( $\Delta H_{tr}$  faible), il est nécessaire d'imposer un balayage (chauffage ou refroidissement) relativement rapide ( $>1^\circ C.mn^{-1}$ ).

## 2.3 Mesures électro-optiques :

### 2.3.1 Introduction

Parmi les principaux paramètres physiques qui définissent le comportement électro-optique des cristaux liquides ferroélectriques nous citerons :

L'angle de tilt  $\theta$ , la polarisation spontanée  $\vec{P}$ , le temps de réponse électrique  $\tau_e$ , la viscosité orientationnelle  $\gamma_\phi$ , l'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon$  et l'anisotropie optique  $\Delta n$ .

Une des caractéristiques importantes des cristaux liquides ferroélectriques est la valeur de leur polarisation spontanée, qui doit être aussi grande que possible pour réaliser des afficheurs. Nous avons vu dans le premier chapitre que la polarisation tourne avec l'angle azimuthal  $\phi$ , de sorte que dans un échantillon suffisamment épais (d'épaisseur  $e$  très supérieure au pas  $p$  de l'hélice), la valeur moyenne de  $\vec{P}$  est nulle. Par conséquent, pour tirer profit de cette polarisation, il faut dérouler cette hélice de sorte que la polarisation moyenne  $\vec{P}$  soit non nulle. Dans la pratique le

déroulement de l'hélice a lieu par différentes techniques parmi lesquelles nous citerons celle appelée SSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) ou bien avec un champ supérieur au seuil de déroulement de l'hélice .

Le principe de la technique appelée SSFLC inventée par Clark et Lagerwall [1] consiste à introduire par capillarité le cristal liquide ferroélectrique entre deux électrodes en verre recouvertes d'ITO qui sont traitées pour assurer un ancrage planaire fort des molécules. Quand les électrodes sont suffisamment proches ( $e \leq p$ ), le cristal adopte une configuration dite "rangée de livres" (book-shelf) où les plans smectiques sont orthogonaux aux électrodes. Dans ces conditions, les forces d'interaction entre les électrodes et les molécules du cristal liquide sont transmises à travers la structure par les contraintes élastiques provoquant le déroulement de l'hélice. On obtient alors un état ferroélectrique homogène et polarisé où l'angle azimuthal  $\phi$  prend l'une des deux valeurs, 0 ou  $\pi$ , correspondant à des polarisations moyennes opposées (état up / état down) et pouvant être basculés par un champ électrique extérieur. Ces deux états sont énergétiquement équivalents à champ nul. Par conséquent, un voltage appliqué à travers les électrodes de la cellule à cristal liquide produit des basculements de la polarisation  $\vec{P}$ , de l'angle de tilt  $\theta$  et de l'axe optique principal qui est parallèle au directeur  $\vec{n}$  (FIG. 2.3) : le renversement du sens du champ électrique appliqué provoque le basculement d'un état vers l'autre par rotation des molécules d'un angle  $2\theta$  autour de l'axe Oy.

En ne considérant que le couplage entre le champ électrique E et la polarisation

et en négligeant l'effet élastique, le directeur est soumis aux couples :

- Couple ferroélectrique  $\Gamma_f = -P.E. \sin \phi$  .
- Couple viscoélastique  $\Gamma_\nu = \eta \frac{\partial \phi}{\partial t}$  où  $\eta$  est la viscosité rotationnelle.

Le mouvement du directeur est alors décrit par l'équation différentielle :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{1}{\tau_e} \sin \phi = 0 \quad \text{où} \quad \tau_e = \frac{\gamma_\phi}{P.E} \quad (1),$$

est le temps de réponse électrique du cristal : durée correspondant au basculement des molécules entre les deux états Up et Down. Cette grandeur est d'une grande importance pratique notamment pour les modulateurs à cristaux liquides. Elle est déterminée par la mesure du temps au bout duquel la charge de polarisation atteint 50 % de sa valeur maximale.

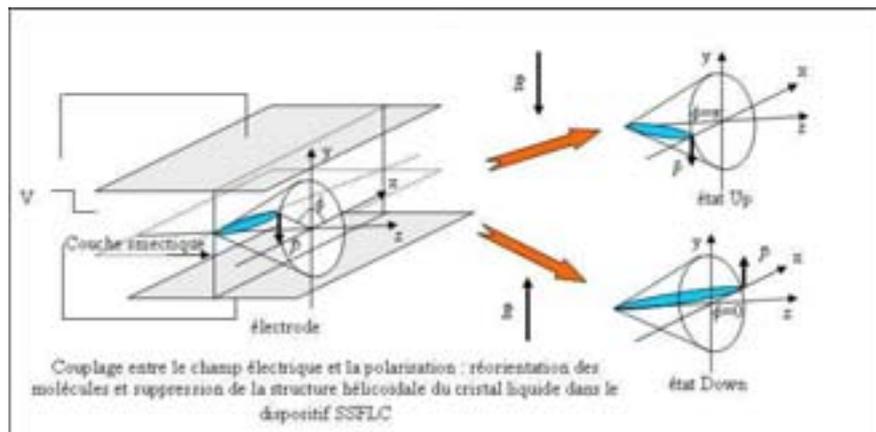


FIG. 2.3: *Dispositif SSFLC*

Bien que l'idée du dispositif SSFLC soit simple, des problèmes sévères sont rencontrés dans les applications réelles. Premièrement, il est clair que le basculement qu'on vient de décrire est bistable. Deuxièmement, la structure du champ du directeur

dans une cellule réelle est loin de la structure simple en “book-shelf”. Des complications, dues à la diminution de l’épaisseur des couches smectiques à la traversée de la transition SmA-SmC\*, apparaissent sous forme de structure en chevron.

### 2.3.2 Mesure de la polarisation $\mathbf{P}$ et du temps de réponse électrique :

Comme il a été avancé précédemment, sous l’effet d’un champ électrique, la cellule planaire à cristal liquide se comporte comme un condensateur. Par conséquent le courant récupéré dans le circuit extérieur est la somme de différentes contributions [2, 3, 4] :

$$i = \int \int_S \vec{j}_{tot} \cdot d\vec{S} \quad (2.1)$$

En prenant pour direction  $y$  la normale aux électrodes ( $d\vec{S} = dS \cdot \vec{u}_y$ ) le courant  $i$  s’écrit :

$$i = \int \int_S J_{tot,y} \cdot dS \text{ où } J_{tot,y} = \vec{j}_{tot} \cdot \vec{u}_y \quad (2.2)$$

Par ailleurs :

$$\vec{j}_{tot} = \text{rot} \vec{H} = \vec{j}_{libre} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} + \vec{P}_S \quad (2.4)$$

soit :

$$J_{tot,y} = \vec{j}_{libre} \cdot \vec{u}_y + \epsilon_0(1 + \chi_\infty) \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot \vec{u}_y + \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \chi}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial t} \cdot \vec{E} \cdot \vec{u}_y + \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \chi}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \vec{E} \cdot \vec{u}_y + \frac{\partial(P_{s,y})}{\partial t} \quad (2.5)$$

avec  $P_{s,y} = P_s \cdot \cos \phi$

Le premier terme correspond à la contribution du courant ionique dû aux impuretés, le second est dû à la contribution diélectrique en l'absence de polarisation, le troisième et le quatrième terme sont dus à la variation de  $\chi$  avec la température et (ou) le champ et peuvent donner une contribution importante à la transition de phase sous champ ou avec la température, ces deux dernières contributions seront étudiées en détail dans le chapitre III.

Le dernier terme englobe deux contributions : une qui est due au retournement de la polarisation avec le champ à  $P_s$  constant ( $P_s \cdot \frac{\partial(\cos \phi)}{\partial t}$ ) et l'autre ( $\cos \phi \cdot \frac{\partial(P_s)}{\partial t}$ ) qui fait intervenir la variation du module de  $P_s$  avec le temps.

Nous appelons courant de polarisation, la dernière contribution (assez souvent rapporté dans la littérature dans les expériences d'électro-optique) :

$$i_P = \iint_S \frac{\partial P_{s,y}}{\partial t} \cdot dS = \frac{dQ_P}{dt}$$
 où  $Q_P$  est la charge de polarisation (retournement de  $\vec{P}_S$  à module constant ou création/annihilation de  $P_S$  suivant Oy).

$$\text{Soit } Q_P = \int_0^{t_\infty} i_P \cdot dt = 2P_S \cdot S$$

Dans la pratique la polarisation  $P_S$  est obtenue par la mesure de l'aire  $A$  ( $A \simeq Q_P = 2 \cdot P_S \cdot S$ ) du pic du courant de polarisation (FIG. 2.4).

Le temps de réponse électrique  $\tau_e$  peut être défini comme la durée au bout de laquelle la moitié des molécules s'alignent suivant la direction du champ. Une manière simple de l'évaluer consiste à mesurer, en voltage carré, la durée séparant l'instant de l'inversion du signe du champ (le début du créneau) et le maximum du pic du courant

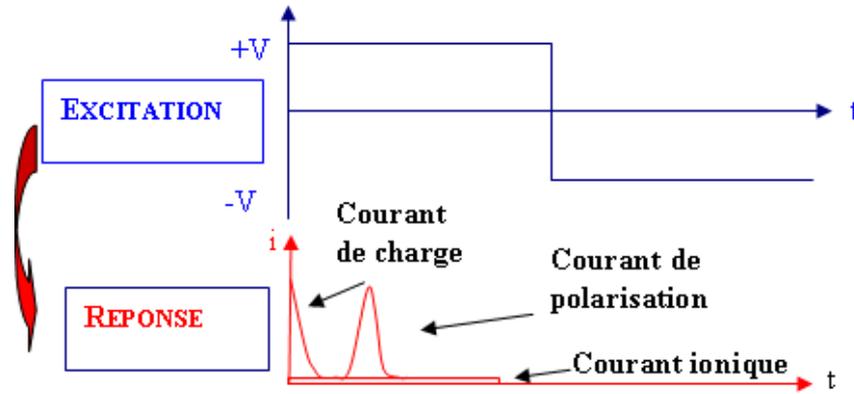


FIG. 2.4: *Courant de polarisation.*

de polarisation [5, 6].

Par ailleurs  $\tau_e$  est proportionnel à  $\gamma_\phi$  et inversement proportionnel au champ  $E$  appliqué et à la polarisation  $P$ , suivant la loi d'échelle :  $(\tau_e \simeq \frac{\gamma_\phi}{P.E})$ .

Le dispositif expérimental utilisé est représenté (FIG. 2.5), il comporte un microscope polarisant, un étage pour la régulation thermique (générateur de courant, multimètre et four) et un étage pour l'excitation et l'acquisition (générateur de signaux, amplificateur, oscilloscope et un PC).

### 2.3.3 Mesure de l'angle de tilt :

Une onde lumineuse incidente monochromatique plane et polarisée rectilignement (suivant la direction du polariseur qui fait un angle  $\alpha$  par rapport à la normale aux couches et qui est croisé avec l'analyseur), se propage dans la cellule cristal liquide

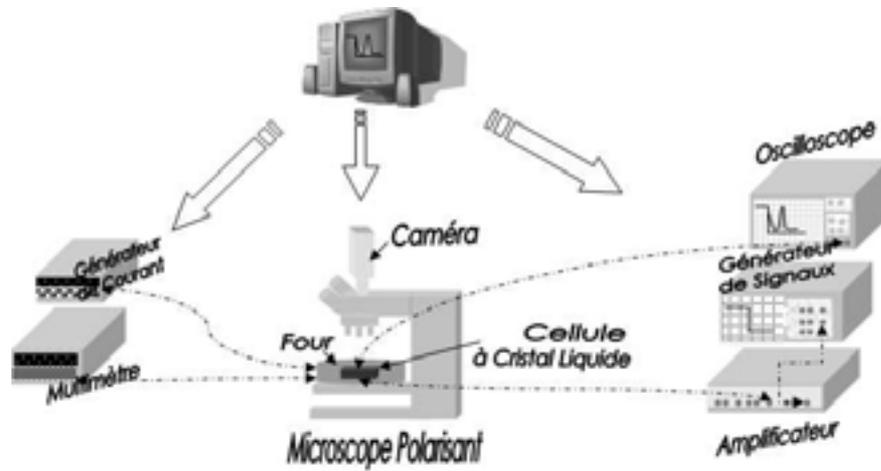


FIG. 2.5: *Dispositif expérimental utilisé pour l'étude électro-optique.*

décrite précédemment, elle est décomposée en deux composantes planes, chacune se propage avec un indice de réfraction différent. A la sortie du cristal ces deux ondes interfèrent et l'intensité lumineuse résultante est :

$$I_{\pm} = I_0 \cdot \sin^2 2(\theta \pm \alpha) \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) \quad \text{où} \quad \Delta\varphi = 2\pi \frac{\Delta n \cdot e}{\lambda}$$

le cristal,  $\Delta n$  la biréfringence du milieu et  $e$  l'épaisseur de la cellule.

Le signe (+) correspond à l'état up alors que le signe (-) est celui de l'état down. Ainsi l'intensité est nulle si  $\alpha = \theta$  au contraire elle est maximale pour  $\alpha = -\theta$ . L'angle de tilt  $\theta$  est alors déterminé en repérant deux positions correspondant à l'extinction de la lumière issue de la cellule placée entre polariseur et analyseur croisés soit pour une rotation mesurée égale à  $2\theta$ . (FIG. 2.6).

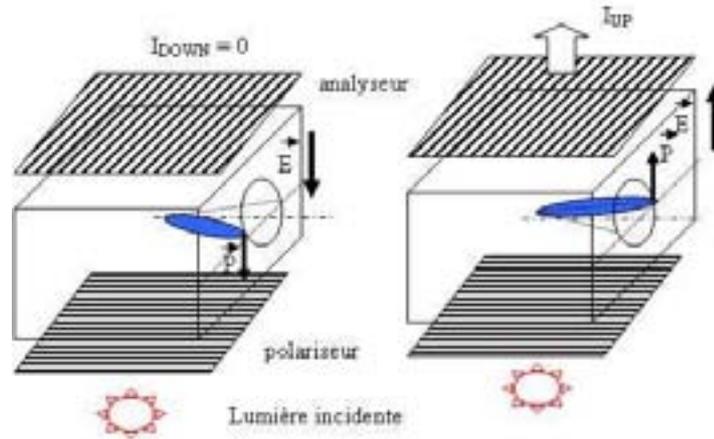


FIG. 2.6: *Etat de sortie d'un faisceau lumineux après la traversée d'un cristal liquide ferroélectrique, soumis à un champ électrique et placé entre polariseur et analyseur croisés.*

## 2.4 Conoscopie :

### 2.4.1 Principe de la conoscopie :

Dans les expériences de conoscopie on observe une figure d'interférence caractéristique des milieux optiquement anisotropes en lumière polarisée et convergente. Une figure conoscopique typique d'un cristal uniaxe éclairé suivant son axe optique est représentée par la figure 2.7.

Les figures conoscopiques uniaxes, sans champ, des différentes phases hélicoïdales et tiltées d'un cristal liquide smectique (comme les phases  $SmC^*$ ,  $SmC^*_{Ferri}$  et  $SmC^*_A$ ) ne changent pas de forme mais les rayons des cercles augmentent quand la température diminue. Ceci s'explique par la moyenne spatiale du tenseur diélectrique dû à la structure hélicoïdale. En effet, en l'absence d'un champ électrique appliqué, la modulation

hélicoïdale est du type onde plane ( $\phi(z) = q.z$ , où  $q = \frac{2\pi}{p}$  est le vecteur d'onde). Observée suivant l'axe Oz de l'hélice, la distribution des molécules paraîtra isotrope. Par conséquent, la moyenne spatiale du tenseur diélectrique  $\underline{\epsilon}$  de cette structure est uniaxe, l'axe optique est suivant l'axe de l'hélice. Dans la phase SmC\* le développement en série de Fourier du tenseur diélectrique  $\underline{\epsilon}(z)$  (dans la limite  $d$  très supérieur à  $p$  où  $d$  : épaisseur de la cellule,  $p$  : pas de l'hélice), s'écrit [7] :

$$\underline{\epsilon}(z) = \bar{\epsilon}\delta_{ij} + \sum_{m=-2}^{m=2} \epsilon_m e^{im\phi} \text{ et sa moyenne est } \langle \underline{\epsilon}(z) \rangle = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

La figure de conoscopie correspondante avec une croix noire et des cercles concentriques est représentée par la figure 2.7.

Par contre ces figures conoscopiques apparaissent différemment quand un champ électrique d.c. (c'est à dire constant) est appliqué parallèlement aux couches smectiques. La figure 2.8 montre une réponse typique, de la figure conoscopique de la phase SmC\*, à un champ électrique d.c. appliqué perpendiculairement à l'axe hélicoïdal. Au début, pour des champs faibles, la figure conoscopique se déforme dans une direction perpendiculaire au champ (pour les phases SmC\* et SmC\*<sub>F<sub>i2</sub></sub>) et suivant la direction du champ pour la phase SmC\*<sub>F<sub>i1</sub></sub>. Ceci indique le début du processus du déroulement de la structure hélicoïdale. Ensuite, sous l'effet d'un champ suffisamment élevé, la figure conoscopique est déplacée dans la direction perpendiculaire au champ pour toutes les phases chirales inclinées.

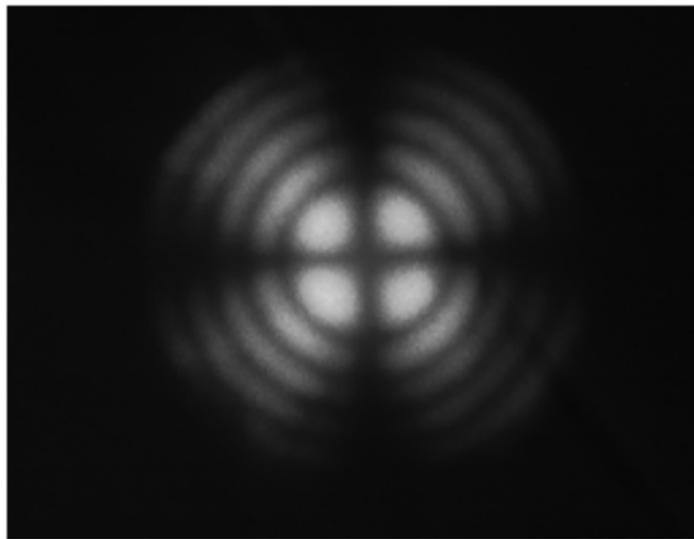


FIG. 2.7: *Figure conoscopique de la phase  $SmC^*$  sans champ. Il y a un seul axe optique dans la direction perpendiculaire au plan de la figure.*

En effet dans un SmC\* ou un ferri1 pour des champs faibles, la structure hélicoïdale est partiellement déroulée, le tenseur diélectrique correspondant peut être considéré approximativement comme uniaxe avec un axe optique incliné dans un plan perpendiculaire au champ, à cause de la tendance des moments dipolaires à suivre le champ. Si le champ est suffisamment fort et que la phase étudiée est ferro ou ferriélectrique, il peut dérouler entièrement l'hélice et la structure devient homogène et biaxe résultant de la biaxialité intrinsèque de la phase, les moments dipolaires sont en moyenne alignés suivant la direction du champ. Dans ce dernier régime, les deux axes optiques sont alignés dans un plan (c'est à dire le plan optique) perpendiculaire en SmC\* (ou parallèle en ferri1) à la direction du champ (voir FIG. 2.8).

### 2.4.2 Dispositif expérimental :

Le dispositif utilisé pour l'étude conoscopique est représenté (FIG. 2.9). Un faisceau laser conique est focalisé près de la surface d'entrée de l'échantillon (cellule homéotrope). Les ondes ordinaire et extraordinaire qui se propagent dans le cristal interfèrent à la sortie de la cellule et présentent une différence de marche optique  $\delta = e.(n''.\cos\theta'' - n_0.\cos\theta_0)$ ,  $e$  est l'épaisseur de la cellule,  $\theta''$  et  $\theta_0$  sont respectivement les angles entre le rayon extraordinaire et ordinaire et l'axe du cône tels que :

$$\sin\theta_{ext} = n_0.\sin\theta_0 = n''.\sin\theta''.$$

La figure d'interférence obtenue est formée, dans le cas d'un échantillon uniaxe, par des cercles concentriques (par symétrie du montage) alternativement sombres

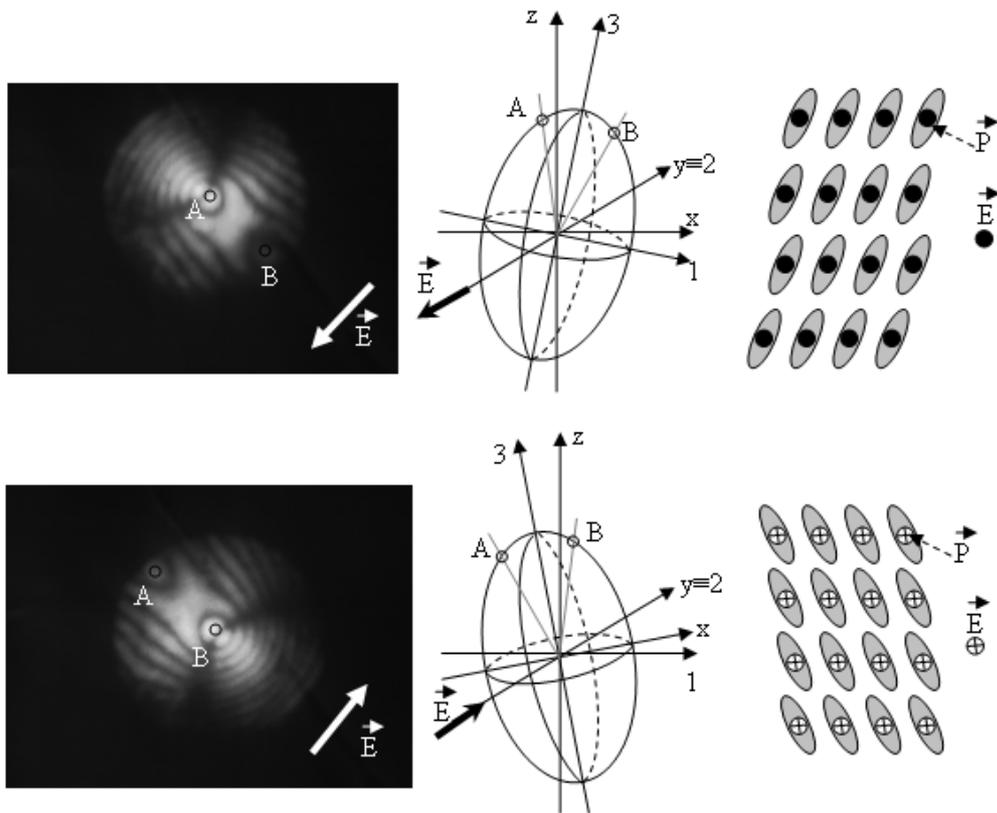


FIG. 2.8: Figures conoscopiques (vues selon l'axe  $z$ ), ellipsoïdes des indices et arrangements moléculaires dans la phase  $SmC^*$  : destruction de la structure hélicoïdale de cette phase sous l'effet d'un champ électrique appliqué suivant l'axe  $Oy$ . Le changement de signe du champ induit un déplacement en sens inverse de la figure conoscopique en accord avec l'existence de polarisation spontanée dans cette phase.

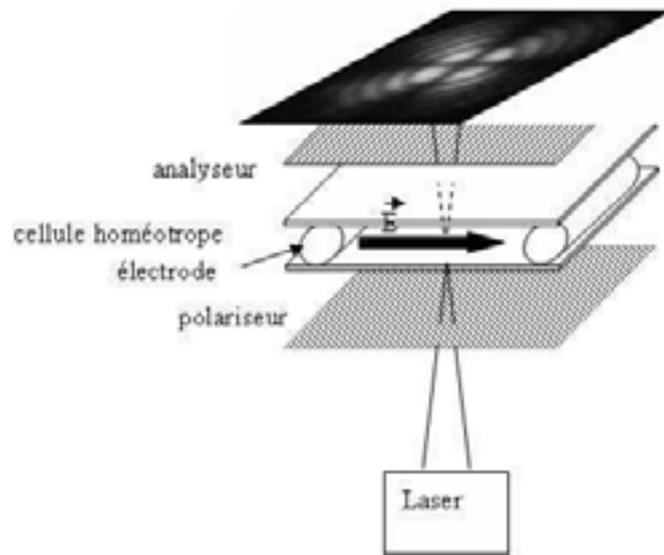


FIG. 2.9: Schéma du montage de conoscopie. Le champ  $\vec{E}$  est à  $45^\circ$  du polariseur. La figure conoscopique est projetée sur une plaque de verre munie d'un papier calque.

et brillants. Sous l'effet d'un champ électrique appliqué dans le plan des couches smectiques et faisant un angle de  $45^\circ$  avec le polariseur, cette figure se déforme en "8" parallèle ou perpendiculaire au champ suivant la phase étudiée.

## 2.5 Pouvoir rotatoire optique (PRO )

### 2.5.1 Principe du pouvoir rotatoire optique :

Lorsqu'une onde lumineuse monochromatique incidente et polarisée rectilignement se propage le long de l'axe hélicoïdal d'une phase smectique chirale, à la sortie du cristal la direction de la polarisation de l'onde tourne d'un angle  $\Psi$  par rapport à celle d'entrée. Cet angle de rotation est de l'ordre de  $100^\circ \cdot \text{mm}^{-1}$  pour un SmC\* de

pas  $p = 1 \mu\text{m}$ . Cet effet de rotation optique ou pouvoir rotatoire optique (PRO) résulte de l'arrangement hélicoïdal des molécules du cristal liquide. La contribution de l'activité optique intrinsèque, qui est due à la chiralité individuelle des molécules, est négligeable.

La théorie de ce pouvoir rotatoire optique a été développée pour la première fois par De Vries (1951) puis généralisée par O. Parodi (1975) en se basant sur la théorie de propagation de la lumière polarisée le long de l'axe hélicoïdal du SmC\* à structure hélicoïdale non perturbée.

L'équation d'onde décrivant la propagation d'une onde lumineuse plane monochromatique se propageant suivant l'axe hélicoïdal (pris ici suivant  $z$ ) est obtenue à partir des équations de Maxwell et compte tenu de :

$\vec{k} = k \cdot \vec{u}_z$  et  $\vec{E}(z, t) = \vec{E}(z) \cdot e^{-i\omega t}$ ,  $\vec{E}(z) = (E_x, E_y, E_z)$  sont respectivement le vecteur d'onde et le champ électrique de l'onde.

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(z) - \underline{\epsilon}(z) \cdot \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \vec{E}(z) = \vec{0}$$

où  $\underline{\epsilon}(z)$  est le tenseur diélectrique du milieu et  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide.

La résolution de cette équation d'onde (voir chapitre.5) donne la formule générale du pouvoir rotatoire optique (ou formule de De Vries) :

$$\rho = -\frac{\pi \tilde{\epsilon}_a^2 \sin^4 \theta p^3}{16 \lambda^2 ((np)^2 - \lambda^2)} \quad (2.6)$$

On distingue différents régimes de propagation :

- Si la longueur d'onde dans milieu  $\left(\frac{\lambda}{n}\right)$  est inférieure au pas  $p$  de l'hélice :

C'est le cas du pouvoir rotatoire classique, une onde lumineuse incidente polarisée linéairement, donne lieu à deux modes formés par deux harmoniques d'espace de polarisations circulaires de sens inverse et de même amplitude, ayant des vitesses de propagation légèrement différentes. On ressort de l'échantillon avec un état de polarisation rectiligne mais tournée d'un angle  $\psi = \rho.e$ , où  $e$  est l'épaisseur de la cellule.

Le pouvoir rotatoire se déduit de la différence entre les vecteurs d'onde.

- Si  $\frac{\lambda}{n} \ll p$  : (limite de Mauguin), le pouvoir rotatoire varie en  $\frac{1}{p}$  ce qui constitue une mesure du pas de l'hélice. La polarisation de la lumière suit l'hélice et ressort en général faiblement elliptique, c'est l'effet "guide d'onde" employé dans les afficheurs à nématique tordu.

- Si  $\frac{\lambda}{n}$  est proche de  $p$ , il existe une bande de réflexion sélective, un mode est totalement réfléchi alors que l'autre mode formé par deux harmoniques d'espace d'amplitude en général différente, est transmis.

## 2.5.2 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental de mesure du pouvoir rotatoire optique (PRO) est décrit ci-après (FIG. 2.10).

Légende : HeNe laser  $\lambda = 632,8$  nm, puissance 1mW. AT : atténuateur motorisé, P : Polariseur de Glan,  $\frac{\lambda}{2}$  and  $\frac{\lambda}{4}$  : lames biréfringentes motorisées, A : analyseur motorisé, PCD : compteur de photon, FC : compteur de fréquence, RCU : unité de contrôle de rotations, MM : multimètre, OCU : four contrôlé, PC : ordinateur.

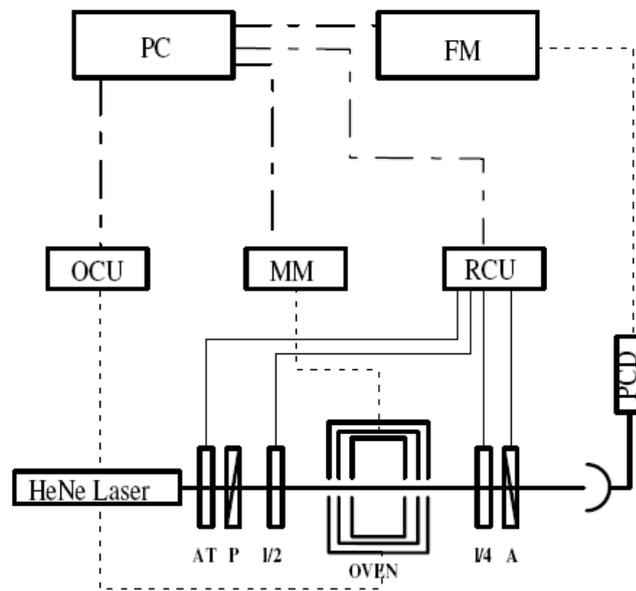


FIG. 2.10: Montage expérimental pour les mesures du pouvoir rotatoire optique (PRO).

La cellule à cristal liquide d'épaisseur 0,1mm ou 2,5 mm est placée dans un four à trois étages dont deux sont destinés au chauffage. La température est contrôlée au millikelvin par un ordinateur. Un faisceau laser He-Ne de longueur d'onde 632,8 nm et de faible puissance (de l'ordre du mW), est utilisé pour éviter tout chauffage supplémentaire de l'échantillon. Un deuxième laser He-Ne de longueur d'onde 543,5 nm est aussi utilisé pour certaines mesures. La polarisation d'entrée est fixée par un prisme polarisant tournant et la polarisation à la sortie de l'échantillon est contrôlée par rotation, d'un angle approprié, de l'analyseur et de la lame quart d'onde. Quand la rotation de la polarisation par l'échantillon est bien compensée, l'intensité de la lumière transmise passe par une valeur minimale, le pouvoir rotatoire optique est ainsi déduit en divisant l'angle mesuré par l'épaisseur de la cellule.

L'intensité du faisceau laser est continûment modulée par un atténuateur AT contrôlé par un ordinateur, permettant ainsi d'avoir un signal de référence tenant compte des fluctuations provenant de l'intensité du laser et du compteur de photons (PCD) couplé au compteur de fréquence (FC). L'analyseur A et la lame quart d'onde  $\frac{\lambda}{4}$  sont montés sur un rotateur Micro-Contrôle étage TM interfacé à un ordinateur. Le pas de rotation est de 0,01 degré.

Le composant à la sortie (l' analyseur ou la lame quart d'onde  $\frac{\lambda}{4}$ ) est d'abord tourné dans la direction où l'intensité diminue, dans le but de détecter une position approximative du minimum de l'intensité. Ensuite une parabole est tracée en prenant cinq mesures ou plus de part et d'autre du minimum et l'étage rotatif tourne vers la

position correspondant à ce minimum. Quand le minimum absolu de l'intensité est atteint, la position angulaire des axes optiques de la lame  $\frac{\lambda}{4}$  donne la direction de polarisation de l'onde à la sortie de l'échantillon alors que l'ellipticité est obtenue à partir de l'angle de rotation de l'analyseur A.

Pour une étude en fonction de la température, cette procédure expérimentale est répétée automatiquement à chaque température à des intervalles de 0,01 à 0,5 K.

## 2.6 Mesures diélectriques :

### 2.6.1 Propriétés diélectriques

Lorsqu'un champ électrique sinusoïdal de faible amplitude  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$  est appliqué dans une direction perpendiculaire à l'axe hélicoïdal d'un composé dans sa phase SmC\*, il interagit avec le cristal liquide suivant deux mécanismes de couplage différents [7] :

(i) Le couplage linéaire entre le champ électrique et la polarisation héliélectrique transverse tend à l'aligner suivant sa direction. Comme résultat, une polarisation à caractère orientationnel apparaît dans la cellule cristal liquide.

(ii) Le couplage quadratique avec l'anisotropie diélectrique  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  du cristal liquide tend à aligner les molécules dans la direction du champ (si  $\Delta\epsilon > 0$ ). La contribution à la densité d'énergie libre est :  $g_{E^2} = -\frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon \cdot (\vec{n} \cdot \vec{E})^2$ . Cette réponse orientationnelle est quadratique, mais la polarisation induite  $P = \chi E$ , reste propor-

tionnelle au champ et à la même fréquence.

### **Dynamique des modes :**

Dans les expériences diélectriques on mesure la réponse linéaire à travers la permittivité diélectrique  $\underline{\epsilon}(\omega)$  du cristal liquide soumis à un champ électrique sinusoïdal et de faible amplitude  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$  à des fréquences pouvant atteindre quelques GHz. Ce qui nous permet de déterminer les propriétés dynamiques du système, qui sont particulièrement intéressantes près des transitions de phase où les dynamiques critiques du système peuvent être observées. La réponse linéaire d'un système à un champ électrique variable dans le temps est formellement analysée en développant l'énergie libre du système hors d'équilibre, en fonction du paramètre d'ordre en incluant les termes de couplage au champ appliqué. Un champ électrique extérieur homogène caractérisé par un vecteur d'onde  $q=0$ , peut exciter les modes ayant le même vecteur d'onde et qui sont polaires.

Dans la phase SmA il y a un seul mode (le mode mou) dû à la fluctuation de l'angle de tilt et dépendant fortement de la température. Dans la phase SmC\* il y a aussi le mode mou et le mode de Goldstone qui est dû à la fluctuation de l'angle azimuthal  $\phi$  faiblement dépendant de la température. Dans les phases smectiques C\* à grand pas, le mode mou se trouve masqué par celui de Goldstone.

L'étude de la partie réelle  $\epsilon_{r\acute{e}}$  et de la partie imaginaire  $\epsilon_{im}$  de  $\underline{\epsilon}$ , en fonction de la fréquence montre trois comportements (FIG. 2.11) :

- à basse fréquence on a comme dans le cas statique :  $\epsilon_{r\acute{e}} = \epsilon_s$  et  $\epsilon_{im} \sim 0$ .

- à haute fréquence, les molécules n'arrivent plus à suivre les oscillations du champ appliqué et  $\underline{\epsilon} = \epsilon_{\text{électronique}} = \epsilon_{\infty}$ .

- aux fréquences intermédiaires la réponse du système présente un déphasage par rapport au champ,  $\epsilon_{im} \neq 0$  et atteint un maximum à la fréquence de relaxation  $f_r = \frac{1}{2\pi\tau}$  où  $\tau$  est le temps de relaxation correspondant.

La situation la plus simple est celle d'un système monodispersif où le modèle de Debye est bien adapté. Cependant, la plupart des situations rencontrées sont de type polydispersif pour lesquelles différents modèles ont été proposés. Dans ce cas l'utilisation du diagramme de Cole-Cole, où  $\epsilon_{im}$  est représentée en fonction de  $\epsilon_r$ , s'avère importante pour l'étude de la dispersion diélectrique afin de déterminer les grandeurs cruciales telles que  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ , la fréquence de relaxation  $f_r$  et le degré de polydispersité  $\beta$ .

L'étude diélectrique que nous avons menée au chapitre III s'intéresse au mode mou à basse fréquence dont la fréquence de relaxation se situe de 10 à 100 kHz. Sous l'effet d'un champ électrique continu (d.c.), il y a une transition entre la phase initiale (à champ nul) et la phase induite ferroélectrique ayant une polarisation "spontanée" (abus de langage courant dans la littérature). Autour de la transition, la constante diélectrique (donc la susceptibilité) dépendent fortement de la température dans ce mode et présentent un maximum à la transition ce qui constitue une bonne méthode pour tracer le diagramme de phase champ-température (E,T) pour le composé étudié.

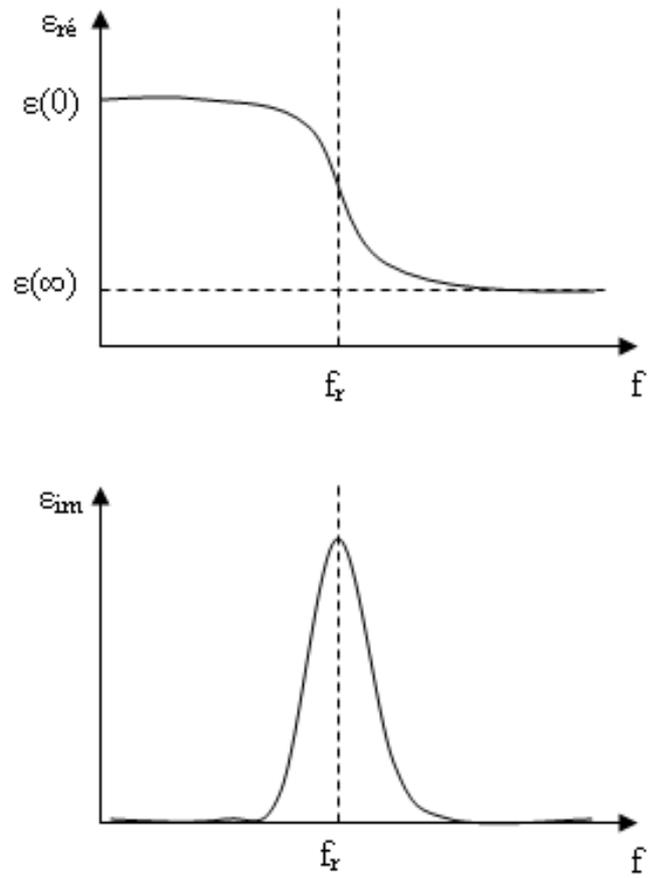


FIG. 2.11: Variation de  $\epsilon_{ré}$  et de  $\epsilon_{im}$  en fonction de la fréquence pour un système monodispersif (relaxation de Debye).

### 2.6.2 Dispositif expérimental et principe de mesure :

La cellule planaire remplie par le cristal liquide est celle décrite précédemment pour les études électro-optiques, elle est caractérisée par son épaisseur  $e$  et par sa surface active  $S$ . Le cristal liquide sous étude est un milieu diélectrique avec perte par conséquent sa permittivité diélectrique relative est complexe :  $\epsilon^* = \epsilon_{ré} - i\epsilon_{im}$  où  $\epsilon_{im}$  est lié à ces pertes. En outre, d'un point de vue électrique, cette cellule est équivalente à une association en parallèle formée par un condensateur de capacité  $C = C_0 \cdot \epsilon_{ré}$  où  $C_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e}$  est la capacité de la cellule à vide et d'une résistance  $R$ ; donc l'admittance de ce système est :

$$Y = G + iB \quad \text{où} \quad G = \frac{1}{R} \quad \text{et} \quad B = \omega \cdot C \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi f.$$
 Le courant complexe dans la cellule est :  $I^* = I_{ré} + iI_{im} = Y \cdot U$ ,  $U$  est la tension aux bornes de la cellule.

Le dispositif expérimental est décrit ci-après (FIG. 2.12).

Nous avons utilisé la détection synchrone (LOCK-IN) pour les études diélectriques. Celle-ci permet une détection à la fréquence de travail et indique les composantes du signal en phase ( $I_{ré}$ ) et en quadrature de phase ( $I_{im}$ ) qui sont directement liées à  $\epsilon_{ré}$  et à  $\epsilon_{im}$ . Le dispositif correspondant est représenté ci-dessous, il comporte principalement un étage de régulation thermique (générateur de courant et multimètre), un microscope polarisant, un oscilloscope et un détecteur synchrone. Nous signalons qu'on a utilisé des cellules planaires ce qui nous permet des mesures de la composante perpendiculaire  $\epsilon_{\perp}$  de la constante diélectrique.

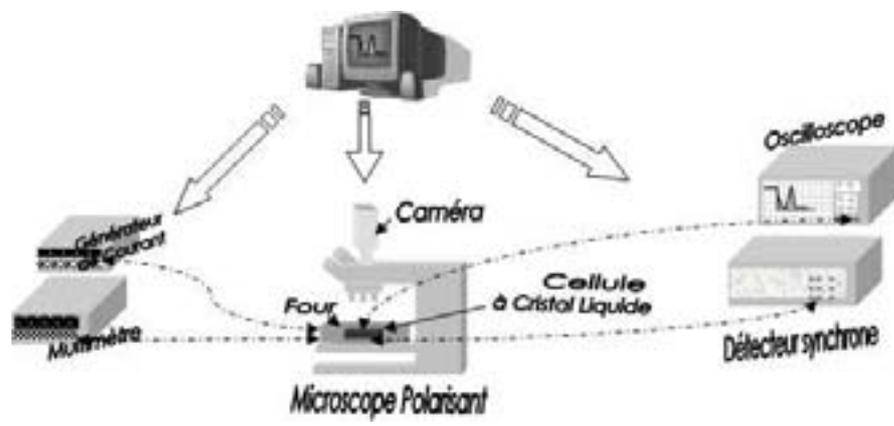


FIG. 2.12: Montage utilisé pour l'étude diélectrique : détection synchrone.

# Bibliographie

- [1] N. Clark, S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics*, **59**, 25 (1984).
- [2] J. M. Galvan, Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux I, n° 2176 (1987).
- [3] P. Martinot-Lagarde, thèse d'état, Université de Paris-Sud (1982).
- [4] P. Simao Carvalho, M. Glogarova, M. R. Chaves, C. Destrade and H. T. Nguyen, *Liq. Cryst.* 1996, Vol. 21, No. 1, 115-119.
- [5] C. Latouche, thèse de l'Université de Bordeaux I, N° 579(1991).
- [6] S. Essid, M. Manai, A. Gharbi, J. P. Marcerou and J. C. Rouillon. *Liq. Cryst.* 2005, Vol.32, No. 3, 307-313.
- [7] I. Musevic, R. Blinc, B. Zeks, *The physics of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals* (World scientific publishing Co. Pte. Ltd, 2000).

## Chapitre 3

### Etude de la série $C_nF_3$



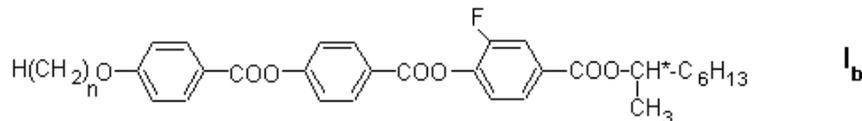
### 3.1 Introduction

Depuis la découverte de "l'antiferroélectricité" dans les cristaux liquides par Chandani et al. [1] en 1989, la phase anticlinique SmC\*A a suscité beaucoup d'attention, surtout pour des fins technologiques (les afficheurs) [1, 2, 3, 4]. Cette découverte a stimulé aussi la recherche pour de nouveaux matériaux. Un grand nombre de composés présentant ces phases a été synthétisé et analysé. Plusieurs composés dérivés de benzoates fluoro-substitués ont été rapportés par différents groupes [5, 6, 7].

Dans une première partie de ce chapitre nous explorons l'influence de la longueur de la chaîne alcoxy ainsi que la substitution du fluor sur le groupement phényle en position 3 près de la chaîne chirale sur la stabilité des mésophases inclinées dans la série Ib de composés (les séries Ia sans fluor et Ic ; l'homologue où le fluor est passé en position 2 ; ont été étudiées par ailleurs [6] respectivement [8]).

On désignera la série Ib par C<sub>n</sub>F3 où n = 7 → 12.

Dans une seconde partie nous combinons tous les résultats obtenus (optiques, diélectriques, électro-optiques) afin d'établir le diagramme de phase champ-température (E,T) sur un composé choisi (C10F3).



## 3.2 Résultats expérimentaux et discussion

### 3.2.1 Analyse enthalpique différentielle (AED) et microscope optique polarisant (MOP) :

Les études complémentaires par analyse enthalpique différentielle (AED) et par microscope optique polarisant (MOP) nous ont fourni les premières informations nécessaires mais pas suffisantes sur les séquences des mésophases présentes dans cette série. A ce stade il y a un doute sur la nature de certaines transitions. Le tableau (FIG. 3.1) résume les séquences de phases de la série sous étude, résultant de ces deux techniques. Les difficultés rencontrées, par ces deux méthodes, pour distinguer certaines transitions rendaient nécessaire l'utilisation d'autres techniques complémentaires de caractérisation que nous allons développer tout au long de ce chapitre. Nous signalons que vu les différents thermomètres utilisés dans les différents montages il y a un décalage de l'ordre de  $1^\circ \text{C}$  entre certaines mesures.

### 3.2.2 Conoscopie sous champ

#### Observations conoscopiques :

Les techniques et le principe de mesure sont décrits dans le chapitre II. L'étude a été menée sur une cellule en configuration homéotrope d'épaisseur  $100\mu\text{m}$  avec des espaceurs métallisés séparés de 2 mm entre lesquels un champ électrique est appliqué (parallèlement aux couches smectiques). Le champ est un signal carré de fréquence

n	Cr	SmC* <sub>F11</sub>	SmC* <sub>F12</sub>	SmC*	SmC* <sub>a</sub>	SmA	I
7	• 73.8 <i>34</i>	—	—	—	—	• 112.8	• <i>4.4</i>
8	• 67.7 <i>42</i>	—	—	—	—	• 113	• <i>4.8</i>
9	• 72.7 <i>46</i>	—	—	—	(• 63)	• 110	• <i>4.6</i>
10	• 68 <i>45.4</i>	—	(• 61)	—	• 70 <i>0.06</i>	• 108	• <i>4.5</i>
11	• 66 <i>48.6</i>	—	• 72	• 81	• 81.7 <i>0.18</i>	• 103.8	• <i>4.3</i>
12	• 64 <i>43.5</i>	(• 56)	• 71	• 88.5	• 89 <i>0.19</i>	• 106	• <i>4.5</i>

FIG. 3.1: Températures de transition ( $^{\circ}$  C) et enthalpies (en caractère italique et exprimées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de la série  $C_nF_3$  ( $n : 7 \rightarrow 12$ ). La signification des symboles utilisés dans ce tableau est la suivante : Cr : phase cristalline, I : phase isotrope, — : la phase n'existe pas, • : la phase existe, (•) : transition monotrope.

$f = 0,1Hz$  (pour limiter l'effet ionique). Cette étude nous permet d'identifier principalement les phases ferriélectriques ( $SmC^*_{F_i}$  1 et 2 ) et la phase  $SmC^*$ .

Nous présentons les résultats obtenus sur le composé  $C12F3$  qui est le plus riche en mésophases comparé aux autres composés de la série  $CnF3$ . L'étude est réalisée avec et sans champ appliqué, en descente puis en montée avec la température. A champ nul, les images dans chaque phase sont celles d'une structure uniaxe à cause de la structure hélicoïdale. Sous l'effet d'un champ électrique appliqué on obtient une succession de figures conoscopiques typique de chaque phase.

### Phase $SmC^*$ :

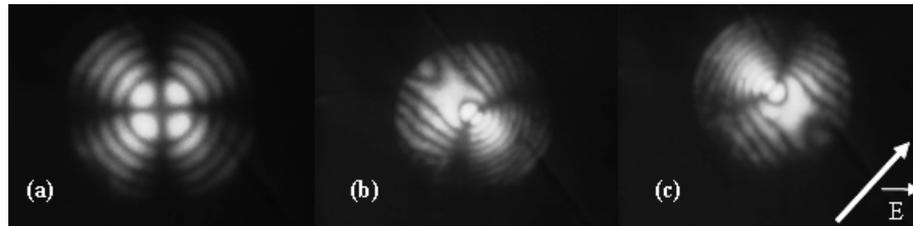


FIG. 3.2: *Figures conoscopiques du composé  $C12F3$  dans la phase  $SmC^*$ ,  $T=75^\circ C$ . (a) sans champ, (b) à  $+V= 150V$  et (c) à  $-V=-150V$ .  $f=0,1Hz$ .*

A champ nul, l'image conoscopique de la phase  $SmC^*$  est uniaxe (FIG. 3.2.a) à cause de sa structure hélicoïdale. Soumise à un champ électrique de faible amplitude (faible perturbation), le centre de la figure conoscopique se déplace. A partir de quelques dizaines de volts, l'hélice est déroulée et l'alignement des molécules est biaxe comme dans un  $SmC$  aligné. Par conséquent la figure uniaxe due à la structure

hélicoïdale sans champ se transforme en une figure biaxe (FIG. 3.2.b-c) où le plan optique (plan contenant les deux axes optiques) est perpendiculaire à la direction du champ appliqué, ce qui indique que l'axe ayant l'indice de réfraction le plus faible est perpendiculaire au champ et au grand axe moléculaire. Pour cette phase les indices étant  $n_1 > n_2 > n_3$ , l'axe ayant l'indice de réfraction intermédiaire  $n_2$  est dans la direction du champ, l'axe ayant l'indice de réfraction le plus grand  $n_1$  est incliné de  $\theta$  par rapport à la normale aux couches (confondue avec l'axe du cône) ce qui explique le déplacement de la figure conoscopique.

En descente avec la température nous avons constaté une diminution du champ seuil et à la transition  $\text{SmC}^*-\text{SmC}^*F_{I2}$  il y a une forte perturbation de la figure conoscopique due aux fluctuations de grande amplitude qui accompagnent la transition.

### Phase ferriélectrique $\text{SmC}^*_{F_{I2}}$ :

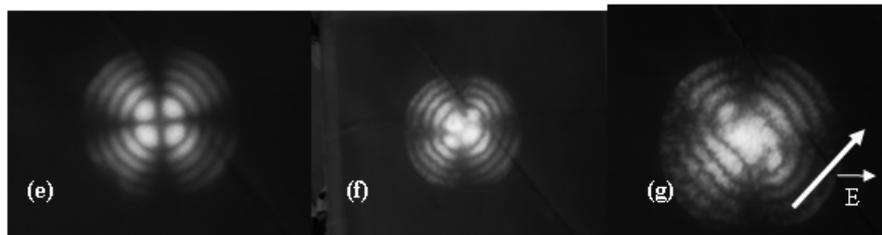


FIG. 3.3: Figures conoscopiques du composé  $C_{12}F_3$  au dessus de la phase  $\text{SmC}^*_{F_{I2}}$ ,  $T=65^\circ \text{ C}$ . (e) sans champ, (f) à  $V_{\text{seuil}}=+204\text{V}$  et (g) à  $V=720\text{V}$ .  $f=0,1\text{Hz}$ .

Les images de conoscopie relatives à cette phase sont données par la figure 3.3. Le comportement est similaire à celui décrit précédemment mais ici le champ seuil est

plus élevé. La figure 3.3.e correspond à la structure uniaxe sans champ et la figure 3.3.f-g correspond à la situation sous champ, l'orientation de la figure conoscopique est semblable à celle de la phase  $\text{SmC}^*$  sous champ mais ici il n'y a pas ou peu de déplacement de la figure lors du changement du signe du champ électrique.

### Phase ferriélectrique $\text{SmC}^*_{\text{F}i1}$ :

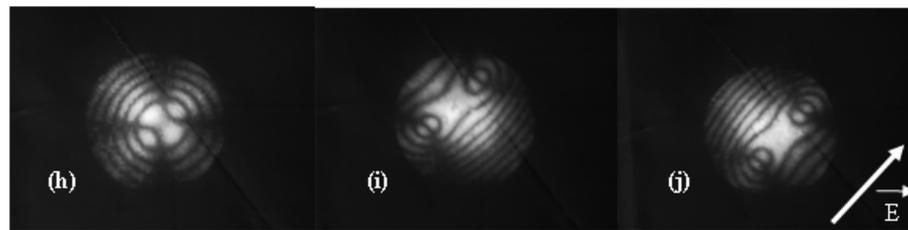


FIG. 3.4: *Figures conoscopiques du composé C12F3 dans la phase  $\text{SmC}^*_{\text{F}i1}$ ,  $T = 55^\circ\text{C}$ . (h) au champ seuil  $V_s = +60\text{V}$ , (i) à  $V = +320\text{V}$  et (j) à  $V = -320\text{V}$ .  $f = 0,1\text{Hz}$ .*

L'analyse des images de conoscopie de cette phase montre que sous l'effet d'un champ appliqué et à partir d'une valeur seuil très faible, l'orientation de la figure conoscopique est suivant le champ (FIG. 3.4) donc perpendiculaire à celle obtenue pour la phase  $\text{SmC}^*$  sous champ car dans la phase ferri1 c'est l'axe de plus faible indice ( $n_3$ ) qui est parallèle au champ. Le centre de la figure conoscopique se déplace dans la même direction que dans la phase  $\text{SmC}^*$  (lorsqu'on passe de  $-E$  à  $+E$ ), suggérant l'existence d'une polarisation macroscopique spontanée et d'un angle de tilt de la structure Ferri1 déroulée.

### 3.2.3 Etude de la biréfringence

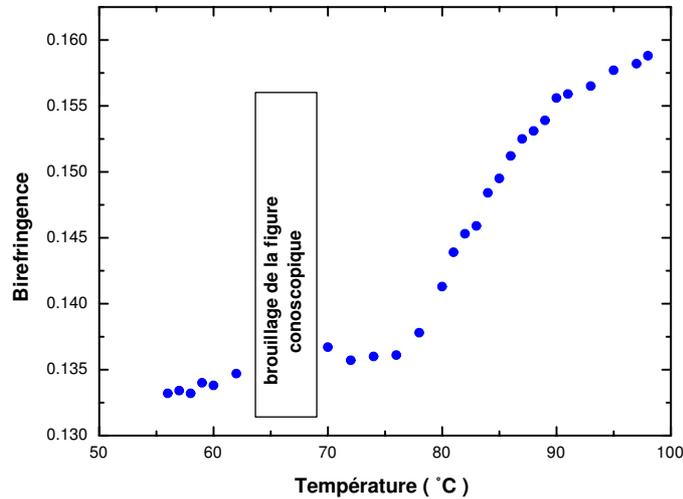


FIG. 3.5: Evolution en fonction de la température de la biréfringence apparente pour le composé  $C12F3$ .

Les conditions expérimentales sont celles précédemment décrites mais à champ nul les principes de mesure et le calcul sont exposés au chapitre II. Les mesures sont réalisées en descente avec la température (FIG. 3.5). La mesure des rayons des cercles de la figure conoscopique uniaxe (à cause de l'enroulement hélicoïdal) donne la valeur de la biréfringence apparente en volume à une température donnée [9]. Pour cela, on a mesuré le demi-angle extérieur  $\theta_k$  du  $k^{ième}$  cône et on calcule autant de  $\Delta n = n_e - n_o$  que possible suivant l'expression :

$$\delta_k = k\lambda = (n_e - n_o) e \frac{n_o}{\sqrt{n_o \cdot n_e}} \frac{\sin^2 \theta_k}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta_k}{n_o \cdot n_e}}} \quad (3.1)$$

où  $n_e$  et  $n_o$  sont respectivement les indices extraordinaire et ordinaire de la phase uniaxe et  $e$  l'épaisseur de la cellule.

Les résultats obtenus montrent que la biréfringence  $\Delta n = (n_e - n_o)$  décroît quand la température diminue à cause de l'augmentation de l'angle de tilt. Le fait que  $\Delta n$  soit plus petit dans la phase  $\text{SmC}^*\alpha$  qu'en  $\text{SmA}$  prouve que cette phase est tiltée (faiblement). Au voisinage de la transition  $\text{SmC}^*-\text{SmC}^*_{F_{i2}}$  il y a brouillage de la figure conoscopique, il nous était impossible d'effectuer des mesures dans cette zone.

### 3.2.4 Etude électro-optique :

L'étude précédente nous a fourni une idée préliminaire sur la séquence des mésophases des composés de la série  $\text{CnF3}$  sans champ. L'étude électro-optique est un outil d'investigation qui nous permettra de différencier les mésophases sous champ. Ainsi l'étude des grandeurs physiques caractéristiques telles que la polarisation apparente  $P$ , l'angle de tilt apparent  $\theta$ , le temps de réponse électrique  $\tau_e$  et le champ seuil  $E_s$  s'avère intéressante pour caractériser les différentes phases sous champ. La technique utilisée est celle décrite dans le chapitre II. A cet effet nous avons utilisé des cellules commerciales du Japon (EHC) planaires, recouvertes d'ITO et d'un polyimide peigné. L'épaisseur des cellules est d'environ  $15 \mu\text{m}$  et l'aire active de  $25 \text{mm}^2$ . Auparavant, nous avons procédé à un bon alignement planaire par refroidissement lent ( $0, 2^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ ) à partir de la phase isotrope vers la phase  $\text{SmA}$  et en appliquant une tension variable carrée à une fréquence de 15 Hz vers le milieu de cette phase. Nous

avons entrepris ces études en descente avec la température pour perturber le moins possible l'alignement planaire.

### Etude en fonction de la température

Nous avons appliqué un champ électrique sous forme d'une tension carrée de fréquence égale à 41 Hz (0,2 Hz pour la mesure de l'angle de tilt) et d'amplitude suffisante ( $E = 5,6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) pour dérouler la structure hélicoïdale permettant ainsi la transition des phases enroulées  $\text{SmC}^*_\alpha$ ,  $\text{SmC}^*$  et  $\text{SmC}^*_{Fi}$  vers la phase ferroélectrique déroulée  $\text{SmC}^*$ .

#### Champ seuil $E_s$ :

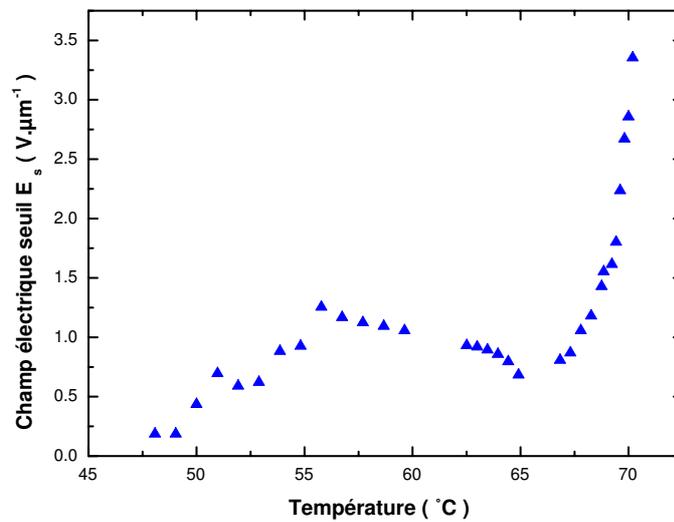


FIG. 3.6: Evolution du champ électrique seuil avec la température ( $f = 41 \text{ Hz}$ ) pour le composé C10F3.

On définit le champ électrique seuil  $E_s$  par la valeur à partir de laquelle un pic de

polarisation apparaît, ce qui traduit la destruction de la structure initiale au profit d'une phase possédant une polarisation macroscopique. Ce champ est élevé dans la phase  $\text{SmC}^*_\alpha$  (le coût énergétique nécessaire à la transition vers la phase ferro est élevé pour cette phase) puis diminue rapidement dans les phases  $\text{SmC}^*$  et  $\text{SmC}^*_{Fi}$ . La figure 3.6 montre un exemple de tels comportements pour le composé C10F3.

### Polarisation P :

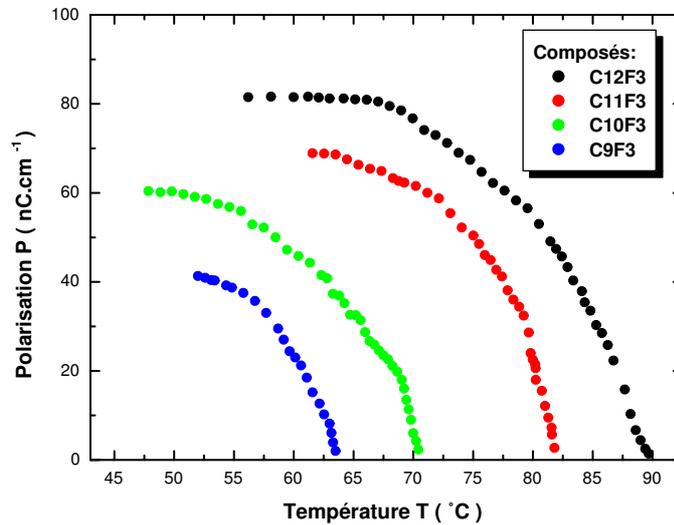


FIG. 3.7: Evolution de la polarisation  $P$  avec la température ( $f = 41$  Hz,  $E = E_{sat} = 5,6$   $V.\mu m^{-1}$ ) pour les composés C9F3, C10F3, C11F3 et C12F3.

Nous avons utilisé les conditions expérimentales suivantes : Champ appliqué en signal carré égal à celui à saturation ( $E_{sat} = 5,6V.\mu m^{-1}$ ) à la fréquence  $f = 41$  Hz. La figure 3.7 montre l'évolution de la polarisation  $P$  en fonction de la température, à champ fixé, pour les composés C9F3, C10F3, C11F3 et C12F3.  $P$  diminue régulièrement

quand la température augmente et chute fortement vers zéro à l'approche de la transition  $\text{SmC}^*_\alpha$  -  $\text{SmA}$ . Loin de cette zone de transition la polarisation sature à  $P_{sat}$  (table ci-dessous) dont les valeurs sont de l'ordre de celles relatives aux composés à trois noyaux benzéniques [5, 6, 7]. Nous remarquons également la croissance de  $P_{sat}$  avec la longueur de la chaîne aliphatique.

composé	C12F3	C11F3	C10F3	C9F3
$P_{sat}$ ( $nC.cm^{-2}$ )	80	70	60	40

### Angle de tilt $\theta$ :

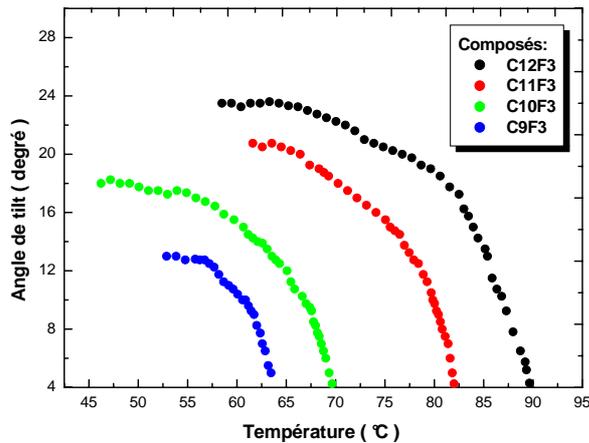


FIG. 3.8: Evolution de l'angle de tilt  $\theta$  avec la température ( $f = 0,2$  Hz,  $E = E_{sat} = 5,6$   $V.\mu m^{-1}$ ) pour les composés C9F3, C10F3, C11F3 et C12F3.

L'angle de tilt  $\theta$  a été mesuré dans les conditions expérimentales suivantes : signal carré,  $E = E_{sat} = 5,6$   $V.\mu m^{-1}$  et  $f = 0,2$ Hz, les erreurs de mesure sont estimées à  $\pm 0,5$  degré. Les résultats de mesures sont résumés dans la figure 3.8. En parfaite

cohérence avec l'évolution de la polarisation, partant d'un angle de saturation  $\theta_{sat}$  loin de la transition  $\text{SmC}^*_\alpha$  -  $\text{SmA}$ ,  $\theta$  diminue régulièrement et décroît fortement vers zéro à l'approche de la transition. Le tableau ci dessous résume les valeurs de  $\theta_{sat}$  pour la série étudiée et montre une augmentation de  $\theta_{sat}$ , c'est à dire de l'inclinaison des molécules, avec la longueur de la chaîne aliphatique.

composé	C12F3	C11F3	C10F3	C9F3
$\theta_{sat}$ (deg ré)	24	22	18	13

### Temps de réponse électrique :

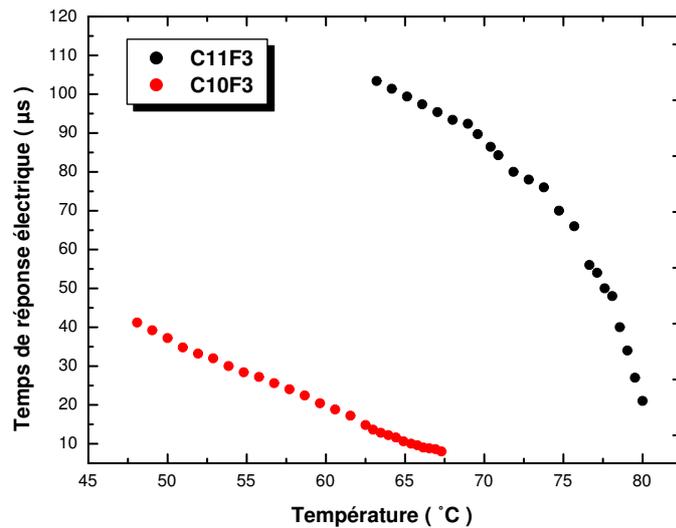


FIG. 3.9: Evolution du temps de réponse électrique  $\tau_e$  avec la température ( $f = 41$  Hz,  $E = E_s = 5,6$   $V.\mu m^{-1}$ ) pour les composés C10F3 et C11F3.

Le temps de réponse électrique  $\tau_e$  est déterminé à partir du pic de polarisation, comme il a été mentionné dans le chapitre II, par conséquent les conditions expérimentales sont celles des mesures de la polarisation. Les résultats sont présentés

sur la figure 3.9. Comme pour  $P$  et  $\theta$ ,  $\tau_e$  diminue régulièrement quand la température augmente, l'augmentation à basse température donc loin de la transition  $\text{SmC}^*_\alpha$  -  $\text{SmA}$  est due à l'augmentation de la viscosité et à la saturation de la polarisation ; en effet,  $\tau_e = \text{cst.} \frac{\gamma}{PE}$  où  $\gamma$  est la viscosité rotationnelle. Notons la forte valeur observée pour l'allongement de la chaîne aliphatique (composé C11F3).

### Etude en fonction du champ appliqué

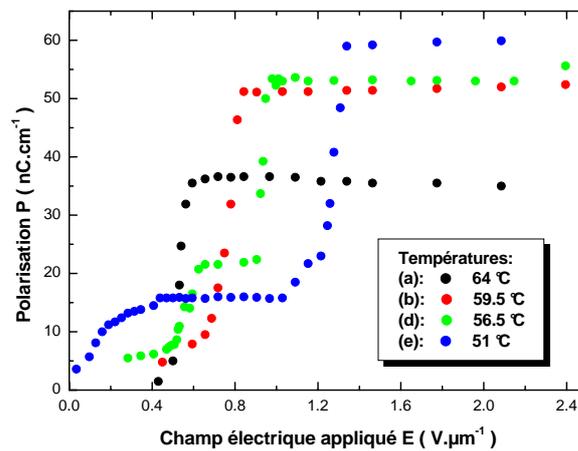


FIG. 3.10: Evolution de la polarisation  $P$  avec le champ appliqué ( $f = 41$  Hz) à différentes températures pour le composé C10F3.

Les conditions expérimentales utilisées pour cette étude sont : un champ électrique appliqué carré, de fréquence  $f=41$  Hz et d'amplitude variable, la température est maintenue fixe pour chaque exploration. Cette étude est menée afin de cerner les propriétés électro-optiques des différentes mésophases présentes dans les composés

étudiés.

### Polarisation P :

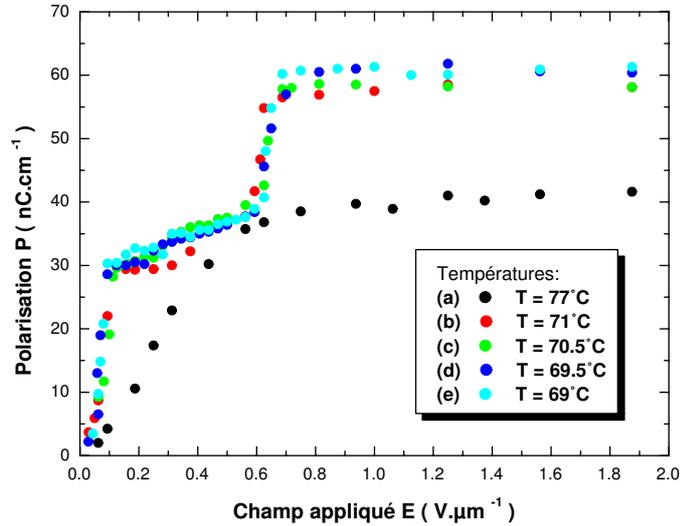


FIG. 3.11: Evolution de la polarisation  $P$  avec le champ appliqué ( $f = 41$  Hz) à différentes températures pour le composé C11F3.

### Phase SmC\* :

Les différents résultats sont donnés par les figures 3.10 et 3.11. A champ nul la structure est enroulée, à partir d'un champ seuil relativement faible (c'est à dire que le coût énergétique à payer dans ce cas est faible) l'hélice est déroulée et on mesure une polarisation ; la saturation est rapidement atteinte.

### Phases ferriélectriques (SmC\*<sub>FI</sub>) :

Dans ces phases la polarisation  $P$  en fonction du champ présente un comportement différent de celui de la phase SmC\* : A champ faible on mesure une polarisation

apparente non nulle, on augmente le champ un plateau intermédiaire est rapidement atteint à  $P = \frac{P_{sat}}{2}$  puis la polarisation de saturation est très vite atteinte (FIG. 3.10 et FIG. 3.11). Ce comportement a été rapporté dans la littérature pour d'autres composés [5].

### Angle de tilt $\theta$ :

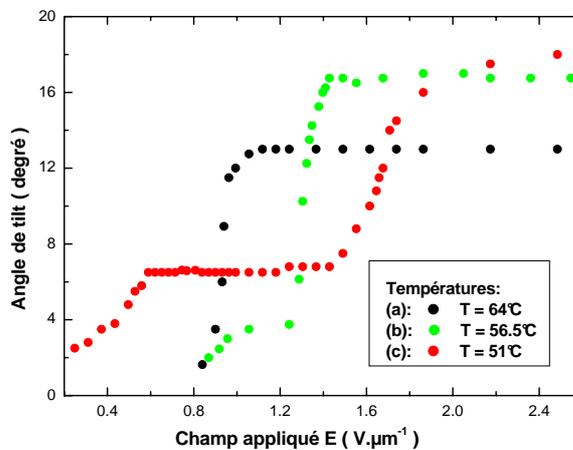


FIG. 3.12: Evolution de l'angle de tilt  $\theta$  avec le champ appliqué ( $f = 0,2 \text{ Hz}$ ) à différentes températures pour le composé  $C10F3$ .

Le comportement de l'angle de tilt est similaire à celui de la polarisation en particulier l'existence d'un plateau intermédiaire dans la phase ferri (FIG. 3.12).

### Temps de réponse électrique $\tau_e$ :

Le temps de réponse diminue régulièrement quand le champ augmente, résultat attendu car  $\tau_e$  est inversement proportionnel à  $E$  (FIG. 3.13).

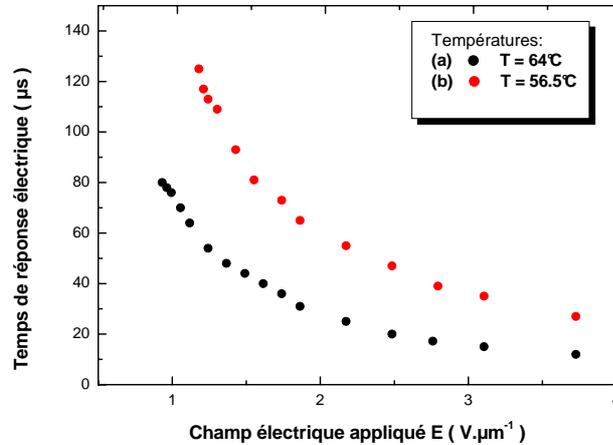


FIG. 3.13: Evolution du temps de réponse électrique  $\tau_e$  avec le champ appliqué ( $f = 41$  Hz) à différentes températures pour le composé C10F3.

### Electro-optique dans la phase $\text{SmC}^*_\alpha$ :

Pour cette étude nous avons utilisé un voltage triangulaire permettant un passage par zéro, continu de  $+E$  à  $-E$ , nous cherchons à chaque fois la formation et l'évolution éventuelles de pics de polarisation. La figure 3.14 résume les résultats relatifs à cette phase.

A la transition  $\text{SmA} - \text{SmC}^*_\alpha$  se forme, par demi-période, un pic large (courbes a,b) qui est lié à l'effet électroclinique, en diminuant la température celui-ci se scinde en deux dont l'un évolue au détriment de l'autre, la transition vers la phase ferro induite par le champ n'est pas totale (certains domaines ne répondent pas au champ, il y a encore de l'effet électroclinique traduit par la petite bosse)(courbes c,d). A partir de  $63^\circ\text{C}$  tous les domaines transitent vers la phase ferroélectrique induite où

la polarisation bascule directement de  $-P$  à  $+P$  avec un seul pic de polarisation par demi-période (courbes e-f).

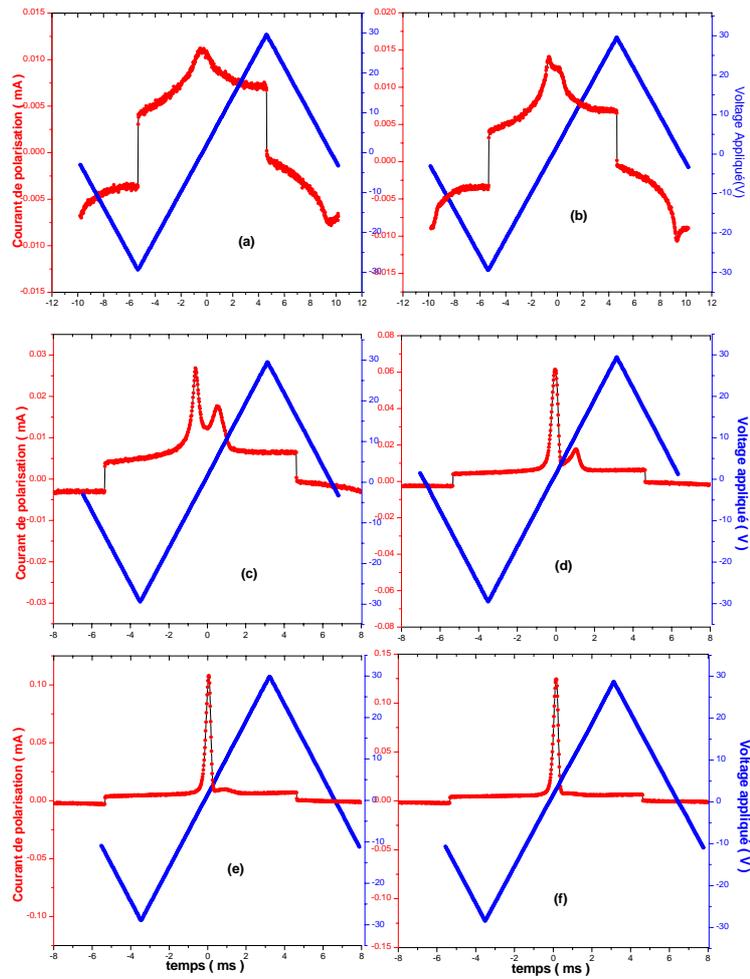


FIG. 3.14: Courant en phase  $SmC'_\alpha$  sous l'effet d'un champ triangulaire ( $E = 5,2 V.\mu m^{-1}$ ,  $f = 50 Hz$ ).

### 3.3 Diagramme de phase Champ-Température du composé C10F3 :

Les smectiques chiraux ont attiré beaucoup d'attention à cause de leur capacité à présenter des mésophases ferroélectriques sous champ. Ces propriétés sont présentées souvent comme intrinsèques à la phase de base à champ nul (c.-à-d. deux pics dans le courant de polarisation impliqueraient que la phase de base est la phase anti-ferroélectrique, un seul pic serait la signature de la phase ferroélectrique.). Nous voulons insister ici sur le fait que ces phases doivent plutôt être appréhendées dans un diagramme de phase (E,T) où la température T et le champ électrique E sont deux variables thermodynamiques indépendantes.

#### 3.3.1 Polarisation spontanée et polarisation induite.

Les cristaux liquides sont habituellement polaires et sont de bons candidats pour former des phases ferroélectriques avec des moments dipolaires moléculaires entièrement alignés. Malheureusement, ces phases ne se rencontrent pas spontanément dans les cristaux liquides sauf dans les smectiques chiraux où le couplage linéaire entre la polarisation macroscopique P et l'angle de tilt  $\theta$  induit la phase SmC\* ou la phase SmC\*<sub>Fil</sub>. Ceci est dû au coût énergétique nécessaire à l'alignement des moments dipolaires :

$$\Delta F = \frac{P^2}{2\chi} \text{ où } \chi \text{ est positif pour tous les composés connus à nos jours, condui-}$$

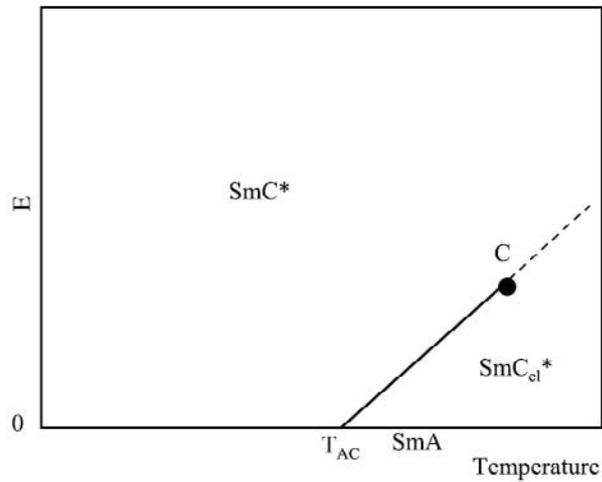


FIG. 3.15: *Diagramme de phase de la transition  $SmC^*_{el}-SmC^*$ . La susceptibilité doit diverger au point critique C.*

sant à l'absence de polarisation spontanée ( $P_S = 0$ ),  $\chi^{-1}$  devrait changer de signe à la transition de phase paraélectrique - ferroélectrique. La susceptibilité  $\chi$  doit donc diverger en ce point.

Même s'ils ne sont pas spontanément ferroélectriques, des systèmes comme les smectiques chiraux inclinés et les phases bananes peuvent devenir ferroélectriques sous l'application d'un champ électrique supérieur à un champ seuil. Il est important de réaliser qu'il y a deux types de polarisations macroscopiques impliquées, la polarisation paraélectrique qui est proportionnelle au champ appliqué et la polarisation spontanée qui est non nulle uniquement dans les phases ferroélectriques, même si le champ est nécessaire pour la révéler.

$$P = \kappa E + P_S \text{ où } \kappa \text{ est la susceptibilité effective qui peut contenir plusieurs contri-}$$

butions comme dans les composés diélectriques habituels. La valeur du champ seuil est la signature de la transition entre la phase paraélectrique où la polarisation spontanée est nulle et la phase ferroélectrique. D'un côté de la transition il existe seulement une polarisation  $P^- = \kappa^- E$  alors que de l'autre côté on obtient  $P^+ = \kappa^+ E + P_S$ .

L'évolution de  $\kappa$  dans le mode mou (mode électroclinique) à basse fréquence est une mesure de la tendance des dipôles moléculaires à s'aligner ensemble donnant une polarisation macroscopique  $P_S$ , ainsi sa variation avec la température ou avec le champ appliqué est un bon indicateur pour identifier la transition de phase. Un exemple bien connu est la divergence du mode mou [13] caractéristique de la transition de phase SmA-SmC\* (FIG. 3.15).

### 3.3.2 Nécessité du diagramme de phase (E,T).

Il a été rapporté il y a longtemps [13, 14, 15] que des composés chiraux présentaient une transition de phase discontinue du SmA au SmC\* déplacée vers les hautes températures sous l'application d'un champ électrique jusqu'à ce qu'elle devienne continue. C'est l'analogie de la transition liquide-gaz dans l'espace (T, P). J. Prost [16] est le premier qui a reconnu que la phase SmA d'un composé chiral sous champ était en fait un SmC avec un petit angle d'inclinaison proportionnel au champ appliqué suivant le plan des couches smectiques, il s'agit de la phase SmC\*<sub>el</sub> pour électroclinique. Donc les deux phases ont la même symétrie et la transition peut être tracée dans l'espace (E,T) (FIG. 3.15) comme une ligne de premier ordre qui se ter-

mine par un point critique et se prolonge par une ligne de pseudo-transition qui sépare le vrai  $\text{SmC}^*$ , qui possède un tilt et une polarisation spontanées, du  $\text{SmC}^*_{el}$ .

Un autre exemple pour lequel ce diagramme est nécessaire pour comprendre l'effet du champ sur les phases «proches des ferroélectriques »est la série banane E [17] où il est montré que l'ensemble des phases de base est différent de l'ensemble des phases ferroélectriques sous champ. Par conséquent une carte doit être dessinée dans le plan (E,T) afin de localiser les différents domaines de phases et les lignes de transition qui les séparent.

### 3.3.3 Etude d'un composé smectique chiral

Nous avons choisi le composé C10F3, comportant seulement les trois phases de base suivantes :  $\text{SmA}$ ,  $\text{SmC}^*_\alpha$  et  $\text{SmC}^*_{Fi2}$  (monotrope). Il présente deux phases tiltées mais pas la phase  $\text{SmC}^*$  qui n'apparaît que sous champ. Nous avons utilisé des techniques complémentaires afin de détecter les transitions de phase sous champ et avec la température, essentiellement le microscope polarisant, le courant de basculement sous champ a.c à 50 Hz, la stroboscopie et la spectroscopie diélectrique sous champ continu (d.c.) sur le même échantillon planaire, l'épaisseur de la cellule est de  $5,8 \mu\text{m}$ .

#### Résultats expérimentaux :

Le courant complexe dans la cellule  $I^*_{a.c} = I_{ré} + i.I_{im}$  a été mesuré par un détecteur synchrone décrit au chapitre II.  $I_{ré}$  et  $I_{im}$  sont directement liés aux constantes diélectriques,

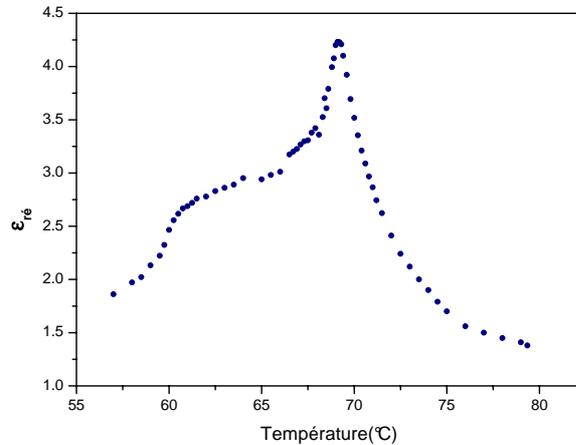


FIG. 3.16: Evolution de  $\epsilon_{ré}$  avec la température à champ nul.

réelle ( $\epsilon_{ré}$ ) et imaginaire ( $\epsilon_{im}$ ) donc aux susceptibilités diélectriques  $\kappa_{ré}$  et  $\kappa_{im}$ .

La figure 3.16 présente la variation de  $\epsilon_{ré}$  en fonction de la température à champ nul (Vd.c. = 0), le signal sinusoïdal appliqué est caractérisé par une fréquence  $f = 1$  kHz et une amplitude Va.c. = 0,5 V pic à pic. En descente avec la température,  $\epsilon_{ré}$  augmente graduellement à l'approche de la transition SmA-SmC\*<sub>α</sub> (à T=70° C) où elle accuse un maximum puis diminue légèrement dans la phase SmC\*<sub>α</sub> et chute considérablement à la transition SmC\*<sub>α</sub>-SmC\*<sub>F<sub>i2</sub></sub> (à 61° C). Ce comportement a été rapporté par différents groupes [18], le pic observé à la transition SmA-SmC\*<sub>α</sub> est induit par la condensation du mode mou [19].

Par ailleurs nous avons étudié la dispersion diélectrique, la figure 3.17 montre l'existence d'une relaxation à environ 10 kHz correspondant au mode mou à basse

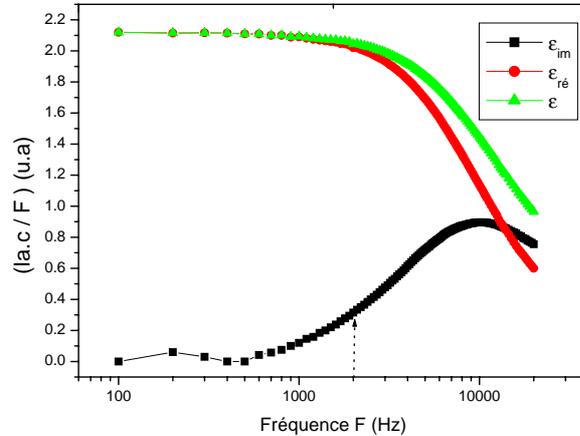


FIG. 3.17: Variation à champ d.c. nul, avec la fréquence, de la partie réelle  $\epsilon_{ré}$  de la partie imaginaire  $\epsilon_{im}$  et du module  $\epsilon$  de la constante diélectrique.

fréquence qui a été largement étudié par différents groupes [20, 18, 21].

Nous avons utilisé le mode mou à basse fréquence ( $f = 2$  kHz,  $V_{a.c.} = 0,5V_{pp}$ ). Pour chaque température nous avons étudié l'évolution de  $\epsilon_{ré}$  et  $\epsilon_{im}$  en fonction du voltage appliqué  $V_{dc}$  (donc en fonction du champ appliqué  $E = \frac{V_{dc}}{e}$ ,  $e$  étant l'épaisseur de la cellule). Les figures 3.18, 3.19, 3.20 et 3.21 montrent que  $\epsilon_{im}$  présente un maximum pour chaque température traduisant une transition de phase induite par le champ électrique de la phase de base (à champ d.c. nul) à la phase induite ferroélectrique de polarisation  $P_S$ . En effet le champ appliqué  $E$  induit une polarisation macroscopique  $P$ , avant la transition il existe seulement une polarisation  $P^- = \kappa^- E$  alors qu'après on obtient  $P^+ = \kappa^+ E + P_S$ .

Nous avons suivi l'évolution des susceptibilités  $\kappa^-$  et  $\kappa^+$  à travers les parties réelle

et imaginaire de  $\epsilon(T, V_{dc})$ .

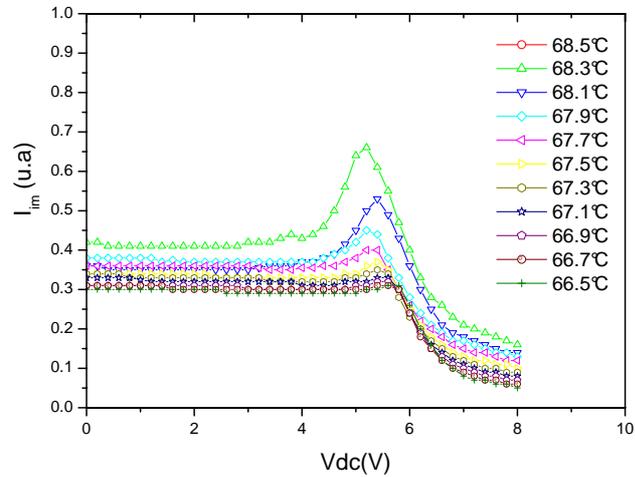


FIG. 3.18: Variation avec le voltage  $V_{d.c.}$  de  $\epsilon_{im}$  pour différentes températures à 2  $kHz$ .

La figure 3.22 résume les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie diélectrique sous champ d.c. à différentes températures et différents  $V_{dc}$ .

La projection de cette dernière courbe sur le plan (E,T) donne le diagramme de phase provisoire champ température (E,T) obtenu par les maxima du mode mou (FIG. 3.23).

### Techniques complémentaires :

Nous avons complété ce diagramme par l'étude de l'évolution de la texture (FIG. 3.24), la mesure du courant de basculement, le champ seuil... (FIG. 3.25).

L'observation de la texture de l'échantillon nous a révélé l'existence de fuseaux où

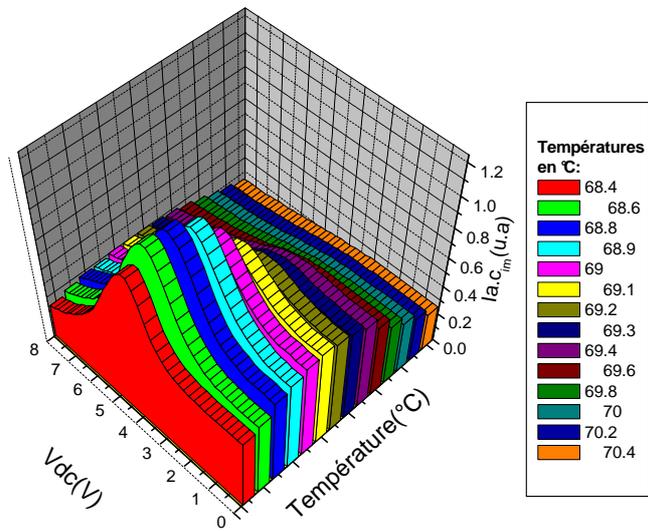


FIG. 3.19: Représentation à 3D de la variation avec la température et avec le voltage  $V_{d.c.}$  de  $\epsilon_{im}$  à 2 kHz. Les phases de base sont  $SmA$  et  $SmC^*_\alpha$ .

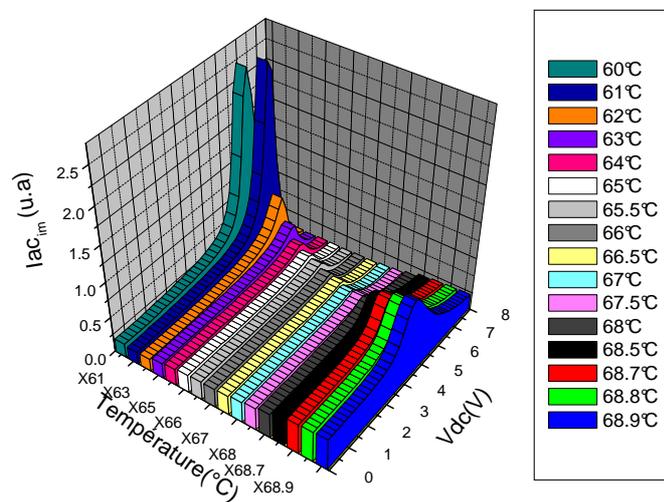


FIG. 3.20: Représentation à 3D de la variation avec la température et avec le voltage  $V_{d.c.}$  de  $\epsilon_{im}$  à 2 kHz. La phase de base est  $SmC^*_\alpha$ .

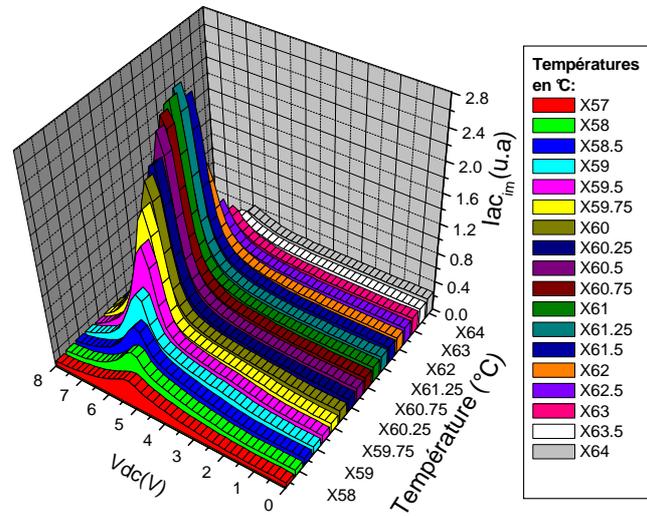


FIG. 3.21: Représentation à 3D de la variation avec la température et avec le voltage Vd.c. de  $\epsilon_{im}$  à 2 kHz. Les phases de base sont  $SmC^*_\alpha$  et  $SmC^*_{Fi2}$ .

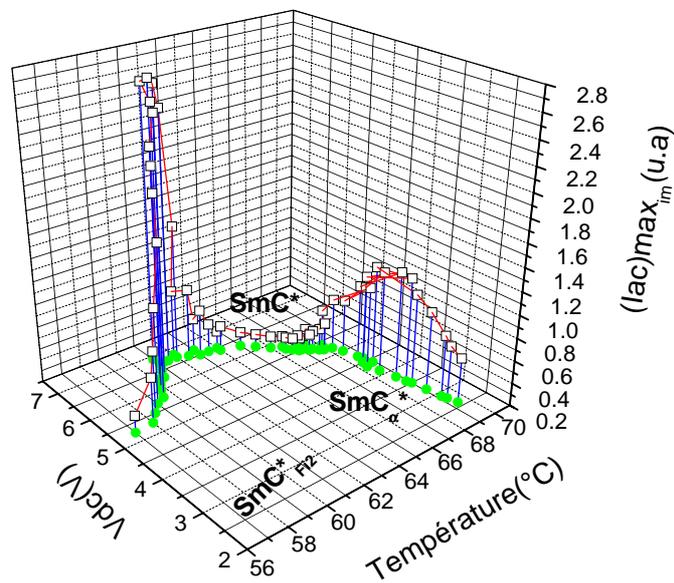


FIG. 3.22: Tracé des maxima du mode mou à 2 kHz, l'intersection (tracée en vert) avec le plan  $(E, T)$  donne les domaines de phases.

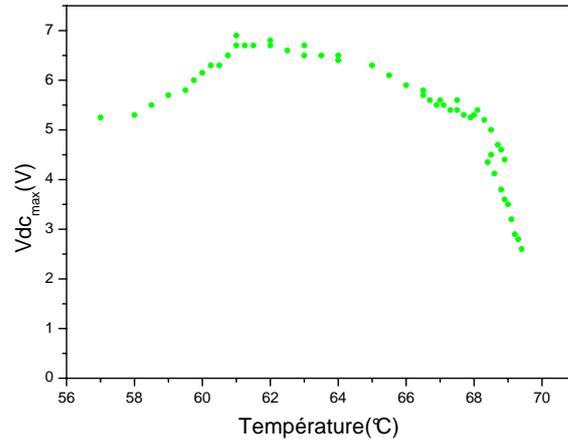


FIG. 3.23: Diagramme de phase ( $E, T$ ) obtenu par les maxima du mode mou.



FIG. 3.24: Evolution de la texture de l'échantillon avec le champ à  $53^{\circ} C$ . (a) phase  $SmC^*_{Fi2}$ , (b) phase ferri avec  $P_S$  et (c) phase ferro.

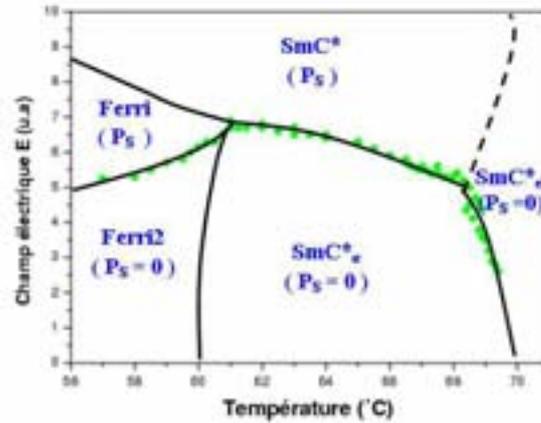


FIG. 3.25: *Diagramme de phase (E,T) du composé C10F3 où les différentes transitions de phases sont déterminées par le comportement du mode mou, le champ seuil, l'évolution de la texture...*

coexistent ensemble les deux phases de part et d'autre de la transition (FIG. 3.27 , FIG. 3.26).

Ceci nous a permis par exemple de repérer la transition entre les phases Ferri( $P_S$ ) et SmC\* du diagramme complet 3.25 qui était invisible dans l'expérience diélectrique. Dans ce cas, on est dans une région où  $\epsilon$  ne varie pas au travers d'une transition de phase, parce que la polarisation macroscopique est figée par l'application du voltage continu Vd.c. et l'excitation supplémentaire à 2 kHz ne peut pas aligner de nouveaux dipôles.

Dans les mêmes conditions, transition invisible en diélectrique, on peut aussi utiliser le courant de polarisation pour repérer les transitions. Le courant de polarisation que l'on enregistre en appliquant un voltage triangulaire peut être affecté par une

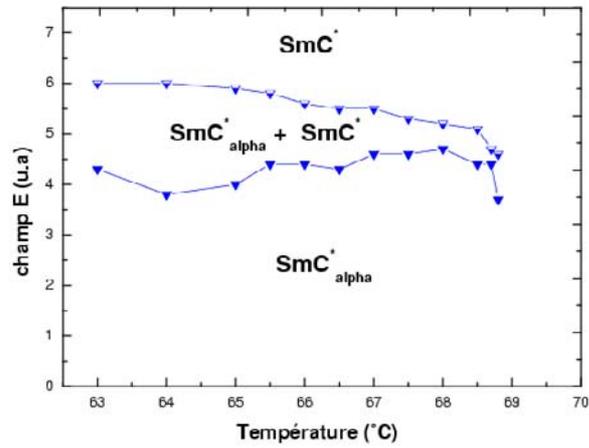


FIG. 3.26: Les lignes de transition sont en fait des fuseaux où coexistent les phases de part et d'autre de la transition.

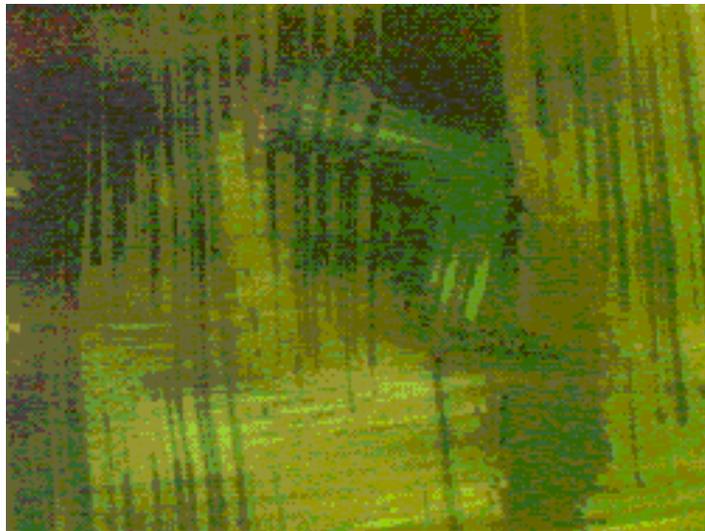


FIG. 3.27: Coexistence des phases ferro et ferri à 60° C.

contribution due aux variations de la susceptibilité  $\epsilon$  près des transitions de phase.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre II, le courant mesuré dans la cellule est lié, entre autres, à la contribution au courant total (de densité volumique  $J_{tot.y}$ ) du terme  $\epsilon_0 \cdot \frac{\partial \chi}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial t} E_y + \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \chi}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot E_y + \frac{\partial(P_{s.y})}{\partial t}$  avec  $P_{s.y} = P_s \cdot \cos \phi$ . A température fixée, le courant mesuré dans une expérience de mesure de P est gouverné par le terme  $\epsilon_0 \cdot \frac{\partial \chi}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial t} \cdot E_y + \frac{\partial(P_{s.y})}{\partial t}$ . Loin des transitions, le deuxième terme seul donne le courant habituel de polarisation dont l'intégration permet de mesurer  $P_s$ .

Près d'une transition SmA-SmC\* $_{\alpha}$  par contre, le premier terme peut dominer en donnant la réponse que nous reportons ci-dessus (FIG. 3.14).

Au passage des transitions entre les phases Ferri2, Ferri( $P_S$ ) et SmC\* du diagramme complet 3.25, où le diélectrique ne voit que la première transition Ferri2 - Ferri( $P_S$ ), le courant de polarisation en excitation triangulaire donne une succession de courbes à zéro puis deux puis trois pics et enfin un pic unique lorsqu'on augmente l'amplitude du voltage comme reporté dans la figure 3.29. Il est évident que ce comportement n'est pas caractéristique de la phase à champ nul (le Ferri2) mais est dû au parcours effectué dans le diagramme (E,T) du composé. Comme nous le rappelions précédemment, contrairement à l'habitude répandue dans la littérature il ne faut pas identifier les phases SmC\* en fonction du nombre de pics obtenus dans le courant de polarisation.

Afin de lever l'ambiguïté sur le lien entre le nombre de pics de polarisation et la nature de la phase de base dans les expériences d'électro-optique, nous avons entrepris

ces expériences avec un signal triangulaire de fréquence 50 Hz et d'amplitude variant entre  $\pm E$ , les résultats sont représentés par la figure 3.29. Confrontés avec ceux (FIG. 3.28) du diagramme de phase complet (E,T), on distingue suivant la valeur de E et de la température T, les situations suivantes :

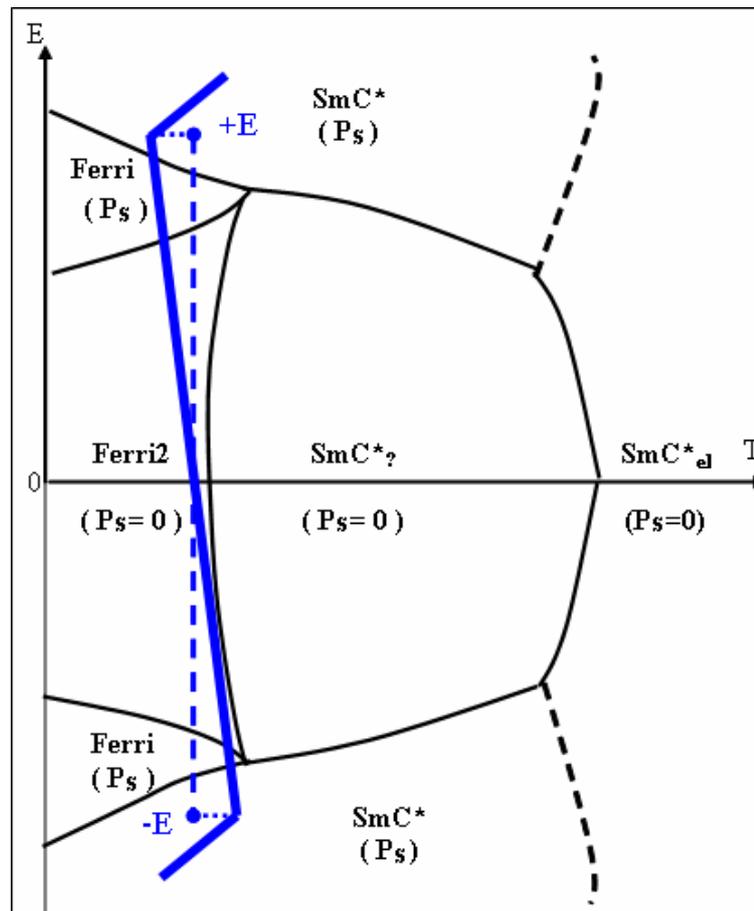


FIG. 3.28: Représentation des transitions de phases induites par le champ, lien avec les pics de polarisation.

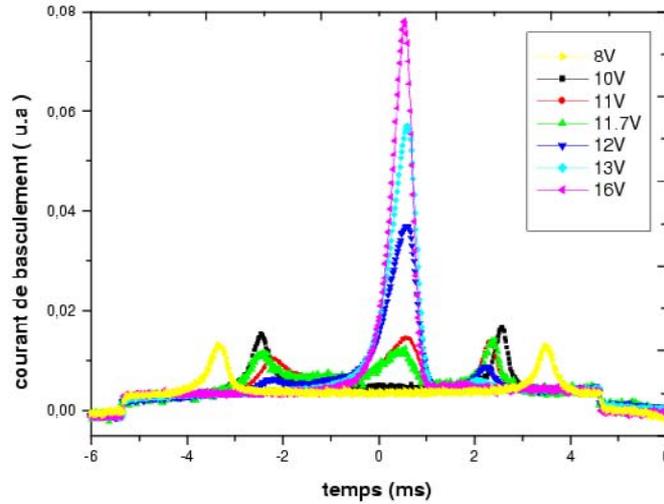


FIG. 3.29: Courant de basculement à  $60^\circ C$  en fonction du voltage triangulaire appliqué, à la traversée de deux transitions de phase.

**SmC\*el** ( $P_S = 0$ ) : La phase de base correspondante est la phase SmA sans polarisation spontanée, sous l'effet d'un champ électrique il apparaît un angle de tilt  $\delta\theta$  et une polarisation induite  $\delta P$  faibles et proportionnels au champ, c'est l'effet électroclinique ou mode mou. La phase de base transite alors vers la phase sous champ SmC\*el. La transition de cette phase vers la phase ferroélectrique est du type pseudo-transition : elles ne sont pas séparées par une ligne de transition de phase, l'évolution se fait progressivement.

**SmC\* $_\alpha$**  ( $P_S = 0$ ) : La phase de base est la phase SmC\* $_\alpha$  sans polarisation spontanée avec un angle de tilt faible et un pas très court. Les travaux de l'équipe de Bordeaux (chapitre I) ont montré que cette phase est à maille élémentaire multicouche sans polarisation macroscopique. Sous l'effet d'un champ suffisant, cette phase tran-

site vers la phase ferroélectrique ayant une polarisation. L'application d'un champ triangulaire variant de  $-E$  à  $+E$  fait passer la polarisation de la valeur  $-P_S$  à la valeur  $+P_S$  pendant l'alternance croissante du champ. Si la cinétique le permet on observera deux pics dans le courant de polarisation (dans ce cas la transition  $\text{SmC}^*_\alpha$  -  $\text{SmC}^*$  est réversible) sinon on peut observer un seul pic quand la phase  $\text{SmC}^*$  est métastable. D'autre part à haute température la contribution  $\epsilon_0 \cdot \frac{\partial \chi}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial t} \cdot E_y$  dans le courant de polarisation l'emporte sur le courant de polarisation macroscopique.

**Ferri2 ( $P_S = 0$ ) et Ferri ( $P_S \neq 0$ ) :**

La phase de base est la phase Ferri2, cette phase est à quatre couches (chapitre I) et ne possédant pas de polarisation spontanée, sous l'effet d'un champ électrique cette phase transite vers une phase ferri ayant une polarisation non nulle  $P_S$ , il y a eu probablement réorganisation structurale induite par le champ conduisant à une phase induite du type ferri ayant une polarisation macroscopique ( $P_S \neq 0$ ).

Si on continue à augmenter le champ, à T fixée, la phase ferri transite vers la phase ferro. On constate que dans cette phase un champ triangulaire fait basculer la polarisation spontanée de  $-P_S$  à  $+P_S$  alors que dans la phase précédente il agit sur la valeur de la polarisation créée. Ainsi, suivant l'amplitude du signal triangulaire E appliqué on observe (FIG. 3.28 et FIG. 3.29) :

Si E est située dans la région Ferri2 il n'y a pas de pic de polarisation car  $P_S = 0$ .

Si E est dans la région ferri, au passage de -E à 0 on détruit une polarisation alors que pour le passage entre 0 et +E on la recrée, on observe alors deux pics dans le

courant de polarisation.

Si  $E$  est situé dans la région ferro, la polarisation bascule de  $-P_S$  à  $+P_S$  quand le champ passe de  $-E$  à  $+E$  (la cinétique ne permet pas le retour qui est lent aux phases précédentes) un seul pic est observé dans le courant de polarisation.

Notons également qu'on a pu observer trois pics de polarisation, ceci s'explique par le fait que si  $E$  est situé dans un fuseau (ferri-ferro par exemple), les deux structures réagissent avec le champ (un pic ferro et deux pics ferri).

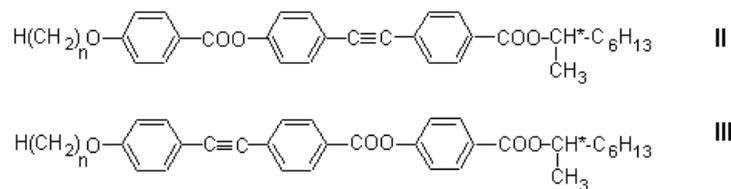
### 3.4 Conclusion :

Dans une première partie, ce chapitre montre les résultats obtenus pour les composés étudiés concernant l'effet combiné de la longueur de la chaîne aliphatique et de la position du fluor. On observe une augmentation de la plage d'existence de la phase  $\text{SmC}^*_\alpha$  pour les composés C10F3 et C9F3, une déstabilisation des phases  $\text{SmC}^*$  et  $\text{SmC}^*_A$  et une disparition complète des phases chirales inclinés pour les courtes chaînes (composés C7F3 et C8F3).

composé	C9F3	C10F3	C11F3	C12F3
plage d'existence de la phase $\text{SmC}^*_\alpha$ (° C)	7	5	0.7	0.5

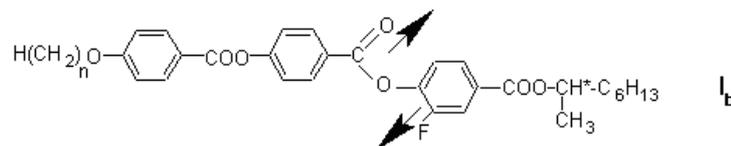
Par ailleurs cette série constitue une parmi plusieurs séries fluorées synthétisées par H.T, Nguyen. En particulier les deux séries homologues  $\text{C}_n\text{F}_2$  et  $\text{C}_n\text{F}_3$  [8], où le fluor est passé de la position 2 à la position 3 au niveau du noyau benzénique près de la chaîne chirale, montrent une diminution de la température de clarification et des transitions de phases. De plus la position du fluor affecte l'alternance des phases, qui indiquent clairement l'importance de l'architecture moléculaire. La phase  $\text{SmC}^*_A$  est stabilisée fortement dans la série  $\text{C}_n\text{F}_2$ , au contraire l'inverse est obtenu pour la série  $\text{C}_n\text{F}_3$  où cette phase est absente. Par contre la présence du fluor n'est pas suffisante pour induire une transition directe  $\text{SmC}^*_A$ – $\text{SmA}$ .

Il est bien connu que les séries II et III, ayant les mêmes chaînes aliphatiques, ont la même longueur totale et le même moment dipolaire longitudinal, mais le moment dipolaire local est différent. Donc, elles présentent différentes séquences de phases. La série II ne présente pas de phase anticlinique mais avec de longue chaîne elle présente



la phase  $TGB_A$  [11, 12]. D'autre part, la série III présente différentes sous-phases smectiques  $C^*$  [10].

A cause de l'encombrement stérique entre le fluor et le groupement COO, la série Ib où le fluor est en position 3, a la conformation la plus favorable. Le moment dipolaire électrique local situé entre les derniers groupements phényle près de la chaîne chirale est comparable à celui du groupement  $C\equiv C$  de la série II. Si ceci est vrai, on obtiendra la phase TGB.



Comme preuve, avec des composés à chaîne très longue, le composé octadécyloxy dérivé de la série Ib présente la séquence :

K 66 SmC\* 94  $TGB_A$  98 I

Par contre le composé octadécyl homologue présente uniquement la phase SmC\* :

K 55 SmC\* 115 I.

L'étude électro-optique montre un comportement habituel des grandeurs étudiées, caractéristiques des composés à trois noyaux benzéniques. Dans la seconde partie de

ce chapitre nous venons d'étudier les diagrammes de phase champ température (E,T) sur un composé chiral (C10F3) présentant le minimum de phases de base (sans champ) inclinées, nous constatons que l'effet du champ et de la température produisent des transitions vers d'autres phases induites. Pour un champ suffisamment élevé toutes les phases transitent vers la phase ferro à hélice déroulée. Nous soulignons également l'existence de fuseaux où coexistent les deux phases à la frontière de la transition. Le facteur cinétique est important, en effet si la transition de phase est réversible, un champ variable peut faire basculer le composé d'une phase à l'autre, dans le cas contraire le composé transite et reste dans la phase finale.

A partir du diagramme nous pouvons interpréter les pics de polarisation obtenus par l'application d'un champ alternatif, ce qui permet de corriger l'idée fautive sur l'identification des phases de base à partir du nombre de ces pics, il faut plutôt compter sur les autres méthodes telles que l'AED, la microscopie, la conoscopie...

Dans le chapitre qui suit nous allons étudier l'effet de la longueur du cœur de la molécule et de la chiralité sur les mésophases ainsi que leurs propriétés électriques et optiques.

# Bibliographie

- [1] Chandani, A. D. L., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., and Kichi, A., 1989, Jap.J. appl. Phys. , 28, 1261.
- [2] Yamawki, M., Yamada, Y., Mori, N., Hayashi, H., Suzuki, Y., Nagi, Y. S., Kawamura, T., and Ishibashi, H.,1989, Proceedings of 9th International Displays Res. Conference, 3, 26.
- [3] Yamada, Y., Yamamot, N., Mori, K., Nakamura, K., Hagiwara, K., Suzuki, Y., Kawamura, I., Orihara, H., and Ishibashi, Y., 1990, Jap. J. appl. Phys., 29, 1757.
- [4] Johno, M., Chandani, A. D. L., Lee, J., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., Itoh, K., and Kitazume, T., 1989, Proc. Jap. Display, p. 22.
- [5] Da Cruz, C., Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Isaert, N., Nguyen, H. T., 2001, Liq. Cryst. 28, 125.
- [6] Faye, V., Rouillon, J. C., Destrade, C., Nguyen, H. T., 1995, Liq. Cryst., 19, 47()
- [7] Da Cruz, C., Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Isaert, N., Nguyen, H. T., 2001, Liq. Cryst. 28, 1185.

- [8] S. Essid, M. Manai, A. Gharbi, J. P. Marcerou, J. C. Rouillon, and H. T. Nguyen. *Liq. Cryst.*, 31 :1185, 2004.
- [9] J. Philip, J. R. Lalanne, J. P. Marcerou, G. Sigaud, *J. Phys. II (France)* **4**, 2149(1994) et *Phys. Rev. E*, **46**, 589(1995).
- [10] Rosenblatt, C. S, Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B., 1977, *J. Phys.*, **38**, 1105
- [11] Cluzeau, P., Nguyen, H. T., Destrade, C., Isaert, N., Barois, P., Babeau, A., 1995, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 260, 69.
- [12] Faye, V., Rouillon, J. C., Nguyen, H. T., Destre, L., Laux, V., Isaert, N., 1998, *Liq. Cryst.*, 24, 747.
- [13] C. Bahr and G. Heppke. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 150b :313, 1987.
- [14] J. Ph. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, and M. F. Achard. *Phys. Rev. E*, 69 :061702, 2004.
- [15] L. Dupont, J.M. Galvan, J.P. Marcerou, and J. Prost. *Ferroelectrics*, 84 :315, 1988.
- [16] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1993.
- [17] A.D. Défontaines and J. Prost. *Phys. Rev. E*, 47 :1184, 1993.
- [18] T. Isozaki, Y. Suzuki, I. Kawamura, K. Mori, N. Ishihashi, *jpn. J. Appl. Phys.*, Part2 **30**, L1573(1991).

- [19] H. Orihara, A. Fajar, and Bourny, Phys. Rev. E, **62**, 5 (2002).
- [20] V. Bourny, and H. Orihara, Phys. Rev. E., **63**, 021703(2001).
- [21] V. Bourny, A. Fajr and H. Orihara, Phys. Rev. E., **62**, 5 (2000).

## Chapitre 4

### Etude des phases L et SmQ



Comme il a été avancé au chapitre II, deux paramètres ont une influence cruciale sur ces phases :

(i) La longueur  $l$  du cœur de la molécule

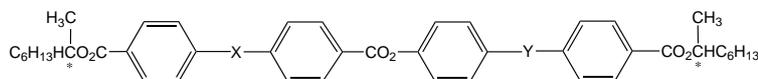
(ii) La chiralité du système

Nous rapportons et nous étudions dans ce chapitre des exemples qui démontrent cette tendance [1].

## 4.1 Synthèse et caractérisation

Séries I : Ia, Ib et Ic :

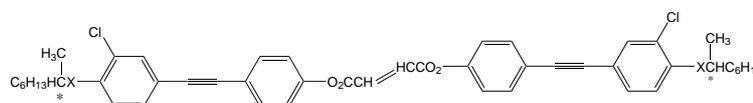
Au départ, nous avons étudié les séries à long cœur comportant quatre noyaux benzéniques et deux groupements liants X et Y qui varient suivant le tableau ci-dessous. Un résultat intéressant est obtenu : l'apparition de la phase  $\text{SmC}^*_A$  lorsque les deux groupements X et Y sont des  $\text{CO}_2$  par contre si l'un uniquement des deux est un groupement  $\text{CO}_2$ , la phase  $\text{SmQ}$  est favorisée. La chiralité moléculaire a été choisie de type (R).



	X	Y	Séquences des phases
Ia	$\text{O}_2\text{C}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{K } 112^\circ\text{C } [\text{SmC}^*_A \text{ } 94,4^\circ\text{C}] \text{ L}$
Ib	$\text{N}=\text{CH}$	$\text{CO}_2$	$\text{K } 112^\circ\text{C } \text{SmC}^*_A \text{ } 145^\circ\text{C } \text{L}$
Ic	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	-	$\text{K } 67^\circ\text{C } \text{SmQ } 108^\circ\text{C } \text{L}$
Id	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{K } 104^\circ\text{C } \text{SmQ } 118^\circ\text{C } \text{L}$

### Séries II : IIa et IIb :

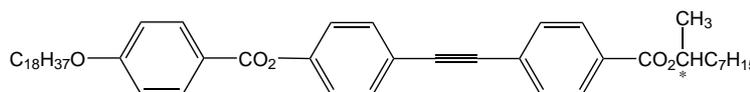
Dans ce cas, le cœur central rigide est symétrique et comporte des substituants Cl. Les fragments liant la chaîne chirale et le cœur ont été variés, conduisant toujours à la phase SmQ pour les deux composés étudiés. Il est à remarquer que même si la synthèse est réalisée avec les mêmes chaînes chirales que dans les séries I, la liaison par l'oxygène (composé IIb) conduit à une chiralité moléculaire de type (S).



	X	Séquences des phases
IIa	-CO <sub>2</sub> -	K 80°C SmQ 102°C L
IIb	-O-	K 70°C SmQ 135°C L

### TGB : 16HH9

Un composé servant de référence ayant un cœur rigide plus court et une seule chaîne chirale qui conduit à la phase TGB à basse température a été synthétisé pour des raisons de comparaison.



## 4.2 Résultats et discussions :

### 4.2.1 PRO dans la phase L et biréfringence dans la phase SmQ

D'abord, signalons qu'il n'y a pas d'activité optique autre que la gyrotropie moléculaire [13], dans la phase SmQ des différents composés sous étude à cause de la symétrie uni-axe rapportée par les résultats des rayons X [9]. Le pouvoir rotatoire optique (PRO) et la biréfringence des composés étudiés dans leur phase L, comme fonction de la température sont rapportés ci-après. Pour faire des comparaisons dans la discussion qui arrive, nous étudierons en premier lieu le PRO dans un composé test le 16HH9, dont les molécules sont plus courtes et la chiralité est plus basse que celles des séries I et II et présente une plus petite plage de la phase L.

#### Composé 16HH9 :

La rotation optique est d'ordre de  $5^{\circ}.\text{mm}^{-1}$  qui est élevée pour un cristal liquide isotrope, mais petite comparée à un cholestérique conventionnel. Pas de saut franc observé dans la courbe du PRO en fonction de la température  $T$ , mais plutôt un point d'inflexion à  $108,5^{\circ}\text{C}$  avec une inclinaison finie, comme attendu pour un changement supercritique qui est bien montrée par la courbe dérivée du PRO en fonction de  $T$  (FIG. 4.1).

Cet exemple, comme d'autres se trouvant dans la littérature [2, 3, 5, 6], montrent

que lorsque le cœur rigide de la molécule est plus court et la chiralité est basse (uniquement une chaîne), l'étendue de la phase L est plus petite, ici on a seulement  $4^\circ\text{C}$ , en prenant comme étendue l'intervalle entre le TGB et le point d'inflexion du PRO.

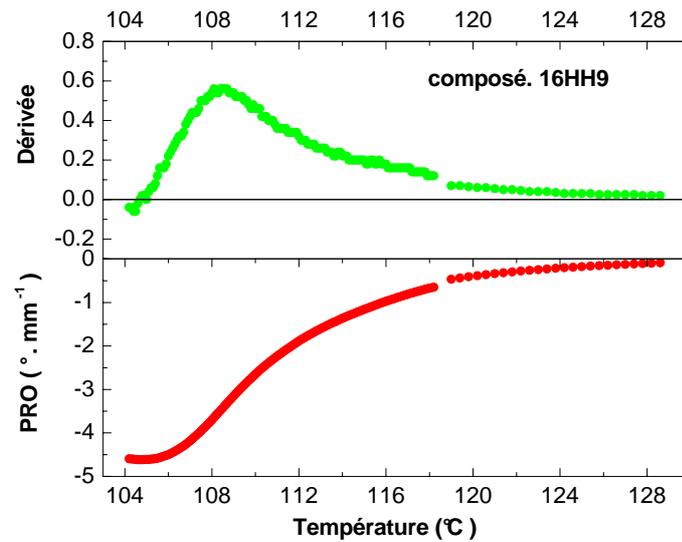


FIG. 4.1: Variation avec la température du Pouvoir Rotatoire Optique (PRO) du composé 16HH9 (courbe en bas de la figure), et sa dérivée en fonction de la température (courbe en haut). La longueur d'onde du laser est  $\lambda_r = 632,8\text{nm}$  et l'épaisseur la cellule est de  $2,5\text{mm}$ . Le point d'inflexion de la courbe du PRO en fonction de  $T$  coïncide avec la "bosse" dans les expériences calorimétriques en AED [2].

### PRO au-dessus d'une phase $\text{SmQ}$ ou $\text{SmC}^*_A$

Différentes expériences ont été réalisées avec des cellules des composés des deux séries I et II de  $2,5\text{mm}$  d'épaisseur, voir par exemple la figure 4.2 et la partie droite de la figure 4.3. Nous comparons la rotation optique pour différentes longueurs d'onde

$\lambda$  (à 632,8 nm, 543,5 nm et 450 nm) et nous essayons de caractériser la dépendance du PRO en fonction de  $\lambda$ .

Le premier résultat est que l'étendue de la phase L est maintenant au moins de  $80^\circ\text{C}$  jusqu'au point d'inflexion comme le montre le composé Ia, la phase isotrope habituelle est rencontrée quand le PRO est près de zéro à haute température. Ceci signifie que pour ces composés, la séquence complète des phases bleues, cholestériques, TGB et smectiques ont été manquées et remplacées par la phase L jusqu'à ce que la phase  $\text{SmC}^*_A$  ou SmQ condense. Il a été montré récemment [4] qu'avec un subtil changement chimique des fragments liant les noyaux benzéniques, la séquence complète de phases peut être obtenue, mais même dans ce cas une phase L de faible étendue apparaît entre la phase  $\text{SmC}^*$  et la phase SmQ. Donc jusqu'à maintenant, la phase SmQ est toujours suivie par la phase L à plus haute température.

L'origine physique de la rotation optique élevée dans la phase L comparée à celle d'une phase isotrope chirale usuelle se trouve dans la présence de groupements cybotactiques qui sont smectiques et twistés d'une certaine manière. L'ordre smectique local est prouvé par diffusion des rayons-X [4] où on a trouvé une diffusion correspondant à une périodicité de quelques dizaines d'Å (c'est à dire l'espacement d'une couche) et une longueur de cohérence d'environ 100 Å (c'est à dire quelques couches).

Dans de tels smectiques twistés, la relation entre le déplacement  $\vec{D}$  et le champ électrique  $\vec{E}$  peut s'écrire localement :

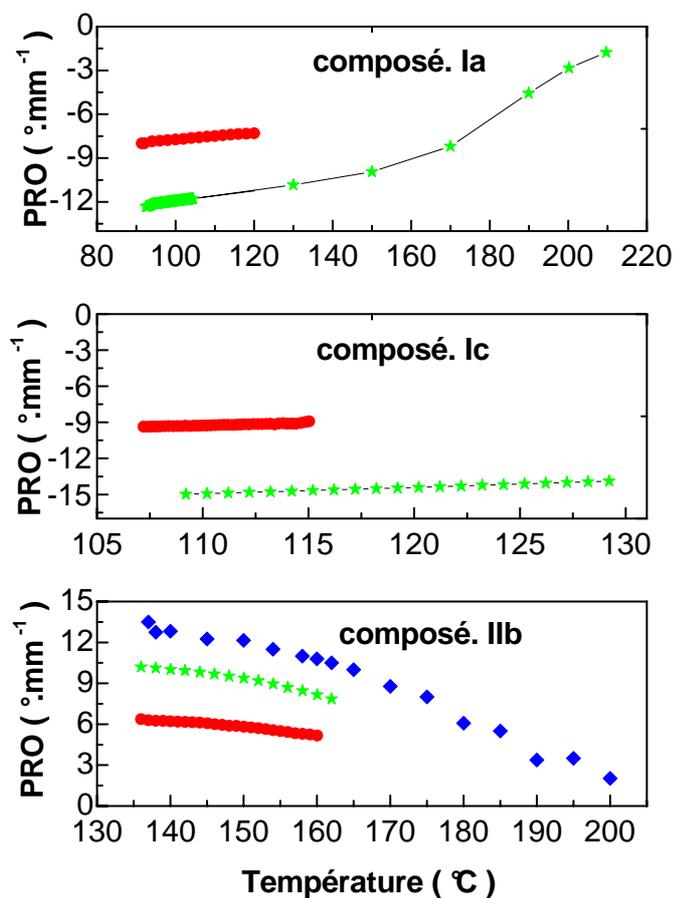


FIG. 4.2: Variation avec la température du PRO des composés Ia, Ic et IIb. Tous les composés ont été étudiés avec les longueurs d'onde rouge (tracé rouge, à 632,8 nm), verte (tracé vert, à 543,5 nm) et bleue pour le composé IIb (tracé bleu, à 450 nm). Le PRO décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde, le signe pour le composé IIb est positif alors que pour les deux autres le PRO est négatif dû au changement de la chiralité moléculaire.

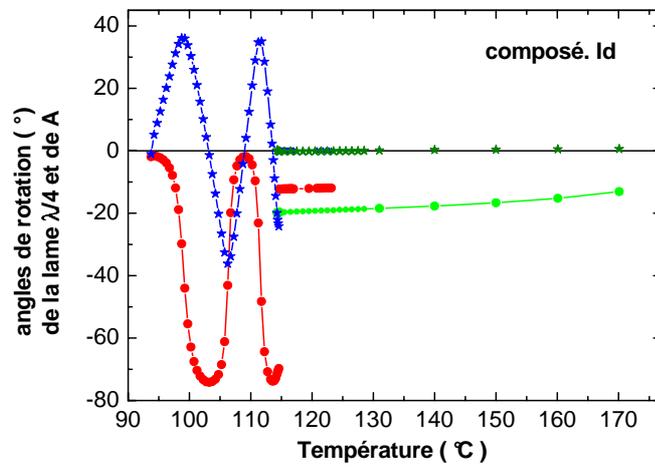


FIG. 4.3: Rotations absolues aux longueurs d'ondes 632,8 et 543,5 nm, la phase L est au dessus de 115°C alors que la phase SmQ est en dessous. Dans la phase L on est sensible au PRO (tracés : vert clair à 543,5 nm et rouge à 632,8 nm) alors que dans la phase SmQ les rotations à 632,8 nm (tracés : rouge pour la lame et bleu pour l'analyseur A ) sont dues à la biréfringence de l'échantillon.

$$D_i(\vec{r}) = \bar{\epsilon}\delta_{ik}E_k(\vec{r}) + \gamma_{ijk}\partial_j E_k(\vec{r}) + \sum_{m=-2}^{+2} \epsilon^m \cdot \exp(imqz) \cdot T_{ik}^m E_k(\vec{r}) \quad (4.1)$$

où la direction  $z$  est la normale locale,  $q$  est vecteur d'onde de la torsion. Le terme  $\gamma_{ijk}$  décrit la gyrotropie [13] c'est à dire une généralisation du pouvoir rotatoire optique des liquides chiraux ordinaires. Le développement en termes tensoriels  $T_{ik}^m$  décrit un autre phénomène dû à la rotation autour de l'axe  $z$  d'une unité élémentaire qui est anisotrope dans le plan  $xy$ .

Cette équation locale est à moyenner sur tout l'espace, comme l'ont montré Ben-simon et al. [15] dans la région des phases bleues, et conduit à une renormalisation du coefficient  $\gamma$  (c'est à dire la gyrotropie) qui est plus élevé, environ cent fois plus grand que dans les liquides chiraux ordinaires.

**Dépendance de la longueur d'onde :** Comme le montrent la figure 4.2 et la partie droite de la figure 4.3, le rapport des rotations optiques mesurées avec les longueurs d'ondes des lasers rouge et vert, est toujours du même ordre de grandeur que l'inverse du cube du rapport des longueurs d'ondes correspondantes.

Dans le but de vérifier si la loi en  $\lambda^{-3}$  gouverne le PRO, une expérience de contrôle a été réalisée avec la même cellule examinée sous microscope et avec un filtre interférentiel dans le bleu ( $\lambda_B = 450$  nm), les résultats sont représentés dans la figure 4.5. Il se trouve que la loi simple du pouvoir rotatoire ne tient pas, expérimentalement ce rapport est environ 2 alors que  $(\frac{632,8}{450})^3 = 2,78$ , la dépendance en longueur d'onde de

l'activité optique doit être plus compliquée. La loi en  $\lambda^{-3}$  paraît valable uniquement entre les longueurs d'onde rouge et verte pour ces composés et aussi pour d'autres échantillons de phase BPIII [6]. Une prédiction théorique a été faite dans ce cas [15] avec des termes en  $\lambda^{-2}$  et  $\lambda^{-4}$ , le dernier terme existe uniquement dans le cas des phases BPI et BPII. Il a été vérifié avec succès dans les système BP [6], mais ceci est non applicable ici puisqu'on est très loin de  $T_{NI}$  en général et il n'y a pas de divergence des fluctuations de l'ordre orientationnel comme dans les régions BP.

### **Biréfringence dans la phase SmQ**

Une propriété inattendue de la phase SmQ est que, en dépit de la complexité de l'arrangement moléculaire, on peut aligner de grands monodomaines comme dans le cas de la diffusion des rayons-X [9, 11] ou dans les expériences d'optique.

Par refroidissement à partir de la phase isotrope, l'observation sous un microscope polarisant et avec polariseurs croisés, la texture de la phase SmQ est composée de facettes colorées (FIG. 4.4) indiquant que l'axe optique est incliné ou parallèle aux substrats. Ces couleurs sont de premier ordre et sont dues à la faible biréfringence de cette phase.

### **Cellules épaisses**

Nous avons pris une cellule de 2,5 mm d'épaisseur remplie par le composé Id, qui est bien aligné en géométrie planaire ceci après une descente en température de

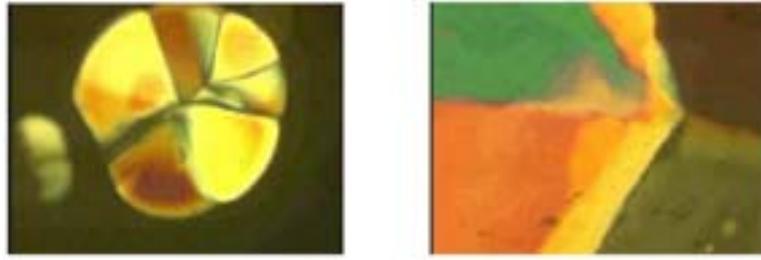


FIG. 4.4: *A gauche de la figure, début de croissance du monocristal et à droite texture en facettes colorées de la phase SmQ.*

la phase L, voir par exemple la partie gauche de la figure 4.3. Nous avons obtenu un échantillon avec un axe optique apparent formant un angle de  $37^\circ$  avec la polarisation d'entrée. Pendant un refroidissement d'environ  $23^\circ$  C, la biréfringence  $\Delta n$  a augmenté légèrement. La figure 4.3 montre les oscillations des deux angles mesurés, premièrement l'axe lent de la lame quart d'onde change périodiquement de 0 à - 74 degrés par rapport à la polarisation d'entrée, suivant la loi :

$$\tan(2.\theta_1) = \tan(2.\theta_0) \cdot \cos(\varphi) \quad (1)$$

où  $\varphi = 2\pi \frac{\Delta n \cdot e}{\lambda}$  est le déphasage entre l'onde ordinaire et l'onde extraordinaire,  $\theta_0$  (respectivement  $\theta_1$ ) sont les angles entre les polarisations d'entrée (respectivement de sortie) et l'axe optique.

Le deuxième angle oscillant est la différence entre la position de l'analyseur à l'extinction et l'angle où il serait s'il avait suivi simplement la rotation de la lame quart d'onde. Cet angle  $\psi$  est directement lié à l'ellipticité de l'onde à la sortie de la cellule, suivant la loi :

$$\tan(\psi) = \frac{a}{A} = \frac{\sin(\varphi) \cdot \tan(\theta_0)}{1 + \cos(\varphi) \cdot \tan(\theta_0) \cdot \tan(\theta_1)} \quad (2)$$

$\psi$  oscille simplement entre + et -  $\theta_0$ , i.e.  $\pm 37^\circ$  comme le montre la figure 4.3.

La période des oscillations angulaires correspond environ à  $10^\circ$  C, signifiant que le déphasage  $\varphi$  a augmenté de  $2\pi$ , donc la variation de la biréfringence est d'environ  $\delta(\Delta n) = \frac{\lambda}{e} \simeq \frac{0,6328}{2500} = 2,53 \times 10^{-4}$  pour une période. Ceci donne une mesure très exacte de la variation de  $\Delta n$  mais pas d'information sur sa valeur absolue parce que  $\varphi$  est déterminée à  $[2\pi]$  près. C'est pourquoi nous devons réaliser des échantillons plus minces pour lever cette indétermination .

### Cellules minces

Dans le but d'obtenir la valeur de  $\Delta n$ , nous avons utilisé un échantillon du composé Id en alignement planaire et de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Après une étude avec les longueurs d'ondes des lasers suivantes : le rouge ( $\lambda_r = 628,3 \text{ nm}$ ) et le vert ( $\lambda_v = 543,5 \text{ nm}$ ), nous avons obtenu une valeur de  $1,3 \times 10^{-3}$  à  $95^\circ$  C. Ce qui confirme les observations de la ref. [11] sur les couleurs de biréfringence et l'impossibilité d'obtenir une figure conoscopique uniaxe sur des échantillons homéotropes minces avec le même composé. Nous avons étudié également des échantillons planaires d'épaisseur  $100 \mu\text{m}$  avec un composé monotrope formé par une base de Schiff.

Nous avons étudié enfin le composé IIa en fonction de la température et trouvé une valeur légèrement plus grande d'environ  $7 \times 10^{-3}$  comme le montre la figure 4.5.

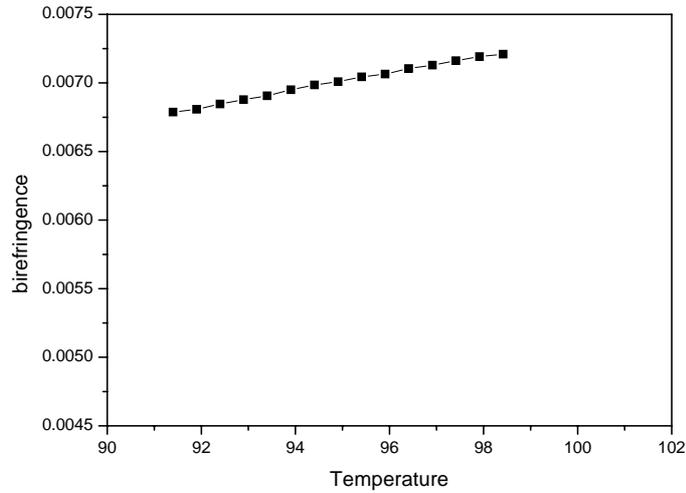


FIG. 4.5: Variation de la biréfringence avec la température pour le composé IIa pour une épaisseur  $e=0,1$  mm.

#### 4.2.2 Electro-optique dans la phase $\text{SmC}^*_A$

Nous avons vérifié que la phase SmQ ne répond pas à un champ électrique appliqué d'amplitude allant au delà de  $30 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ , signifiant que la structure de la phase SmQ est si intriquée qu'elle ne peut pas être facilement transformable, par le champ, en une structure ayant une polarisation macroscopique.

Cependant, dans la phase  $\text{SmC}^*_A$ , quand on applique un voltage carré à une fréquence de 41 Hz à une cellule de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur du composé Ia ou Ib, on obtient de telles transitions de phase au-dessus d'un voltage seuil qui est d'environ  $4 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour le composé Ib. La texture qui était originellement violette, devient striée à la valeur seuil du champ puis rose. Dans les courbes de la figure 4.6, on retrouve dans le courant de la cellule un signal qui est typique du basculement de la polarisation à

chaque changement de signe du voltage [16].

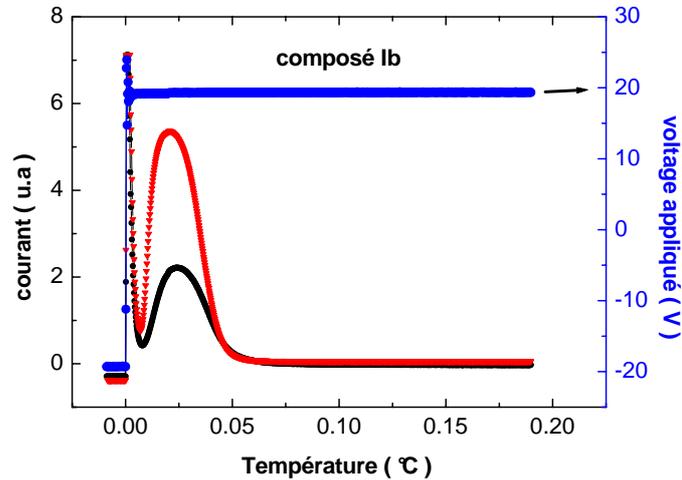


FIG. 4.6: *Composé Ib* à  $139^\circ\text{C}$ , basculement sous l'effet du champ électrique appliqué en signal carré à deux amplitudes de  $19,5\text{ V}$  (tracé noir, proche du champ seuil) et  $30\text{ V}$  (tracé rouge, le voltage appliqué n'est pas présenté), la valeur de la polarisation  $P$  est de  $137\text{ nC.cm}^{-2}$ .

Etant donné que la phase  $\text{SmC}_A^*$  rencontrée ici présente une transition de phase, sous champ, de la phase non ferroélectrique ( $P = 0$ ) à la phase ferroélectrique ( $P \neq 0$ ), il est naturel de se demander si le courant de la cellule résultant du voltage triangulaire alternatif peut comporter deux pics par demi-période [16], chacun correspondrait à une transition réversible et rapide entre la phase de base (à champ nul) et la phase ferroélectrique. Dans le cas contraire; comme pour certains composés en forme de banane; la réponse présente seulement un pic unique et centré comme le montre la figure 4.7 pour le composé Ia, le comportement est le même pour le composé Ib.

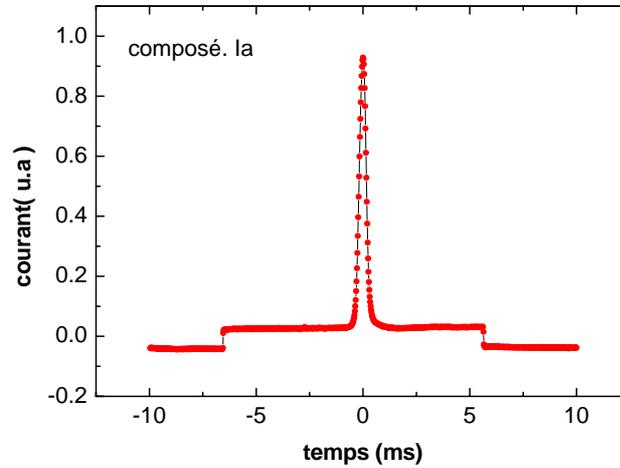


FIG. 4.7: *Courant de basculement pour le composé Ia,  $T = 90^\circ \text{ C}$ ,  $f = 41 \text{ Hz}$ , voltage triangulaire d'amplitude  $67 \text{ V}$ , par demi-période de  $-67$  à  $+67 \text{ V}$  : le pic centré correspond à une polarisation de l'ordre de  $100 \text{ nC.cm}^{-2}$ .*

Si le pic unique a été déplacé vers les valeurs de voltage positives, pendant la durée comprise entre 0 et 5 ms (figure 4.7), nous serons dans le cas où la phase ferroélectrique induite serait stable c'est à dire qu'elle ne revient pas à la phase initiale pendant l'excursion en voltage, on verra la rotation, en totalité, de la polarisation macroscopique dans le volume [16]. Ceci n'est pas encore le cas ici, mais plutôt le régime super-paraélectrique comme il a été décrit dans les composés bananes. La polarisation macroscopique moyenne varie continûment de  $-P$  à  $+P$  par demi-période quand le voltage appliqué passe par zéro. Ce comportement peut être mis en évidence en utilisant un voltage en forme de plateau avec un offset près de zéro. Quelques exemples sont montrés dans la figure 4.8 pour différents offsets de  $-3$  à  $+3 \text{ V}$  avec une

amplitude totale du voltage de 60V.

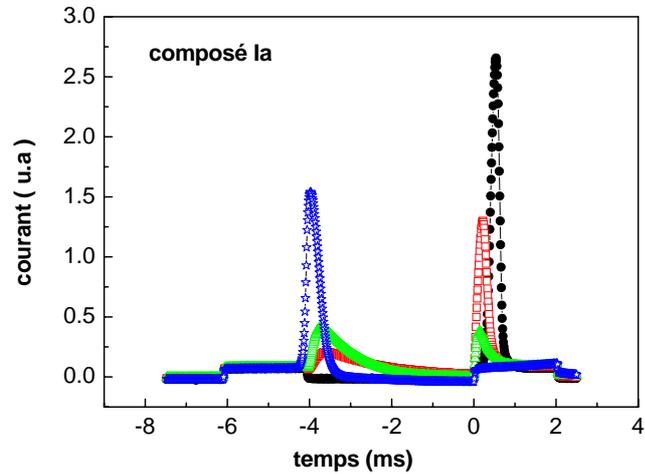


FIG. 4.8: *Composé Ia* à  $90^\circ$  C, voltage triple-plateau à différents offsets (tracés noir à  $-3V$ , rouge à  $0V$ , vert à  $+1V$  et bleu à  $+3V$ ).

La mesure des surfaces des pics avant et après le plateau donne les valeurs de la polarisation pour une amplitude donnée du voltage appliqué :  $P$  et la polarisation transitoire  $p'$  à l'offset. La représentation de  $p'$  en fonction du voltage offset suit une loi linéaire, donc un comportement super-paraélectrique où la polarisation macroscopique  $p'$  est proportionnelle au voltage, voir par exemple la figure 4.9.

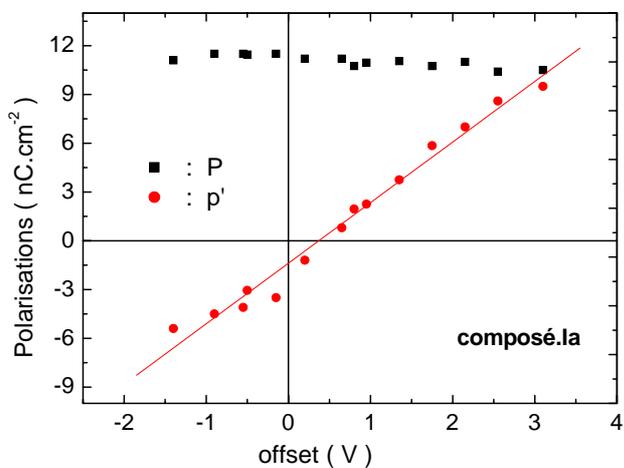


FIG. 4.9: *Composé Ia* à  $90^\circ$  C, après intégration des surfaces des pics sous un voltage appliqué en forme de triple-plateau de  $\pm 60V$  et des offsets de  $-1.5$  à  $+3$  V.

### 4.3 Conclusion :

Nous venons de rapporter des caractéristiques générales des phases L, SmQ et SmC<sup>\*</sup><sub>A</sub> pour des composés présentant une haute chiralité et des molécules suffisamment allongées.

Pour la phase L, qui est isotrope avec un ordre chiral et smectique de courte portée, nous avons mesuré le PRO comme fonction de la température ce qui montre

que c'est une méthode efficace pour distinguer ce PRO de celui des phases isotropes ordinaires rencontrées à plus haute température.

L'origine de cette activité optique élevée se trouve au niveau de l'ordre local qui est probablement hélicoïdal comme dans les cylindres à double twist des phases bleues [7, 8]. Il a été montré par Bensimon et al.[15] que l'intégration des fluctuations du tenseur diélectrique près de la transition de phase cholestérique-isotrope ( $N^*-I$ ) peut conduire à une renormalisation du coefficient gyrotropique [13]. Dans le cas des phases L, le comportement n'est plus dominé par la transition de phase  $N^*-I$  mais ce qu'on observe est encore la renormalisation du coefficient gyrotropique.

Dans la phase SmQ qui s'aligne très bien, on peut travailler sur de grands cristaux avec les rayons X [10, 11], pour l'étude optique en volume comme ici ou sur des gouttes étalées [10]. On notera l'absence d'activité optique comme dans les smectiques chiraux ou la phase L, dans les phases SmQ comme attendu à cause du caractère uniaxe de la structure [9].

Dans la phase  $SmC^*_A$ , les propriétés électro-optiques de la phase ferroélectrique induite sont de type super-paraoélectrique déjà décrits des les composés en forme de banane [16].

## Bibliographie

- [1] M. Manai, A. Gharbi, J.P. Marcerou, H.T. Nguyen, J.C. Rouillon, *Physica B*, 2005, Vol. 368/1-4 pp 168-178.
- [2] J.P. Marcerou, R. Farhi, J.C. Rouillon, H.T. Nguyen, *Eur. Phys. J. E* 3 (2000) 29.
- [3] H.T. Nguyen, A. Babeau, J.C. Rouillon, G. Sigaud, N. Isaert, F. Bougrioua, *Ferroelectrics* 179 (1996) 33.
- [4] H.T. Nguyen, N. Ismaili, N. Isaert, M.F. Achard, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2060.
- [5] J.W. Goodby, D.A. Dunmur, P. Collings, *Liq. Cryst.* 19 (1995) 703.
- [6] J.B. Becker, P.J. Collings, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 265 (1995) 163.
- [7] H. Grebel, M. Hornreich, S. Shtrikman, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 1114.
- [8] M. Hornreich, M. Kugler, S. Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1404.
- [9] A.M. Levelut, E. Hallouin, D. Bennemann, G. Heppke, D. Löttsch, *J. Phys. II (France)* 7 (1997) 981.
- [10] B. Pansu, *Pramana* 61 (2003) 285.

- [11] B. Pansu, Y. Nastyshyn, M. Impéror-Clerc, M. Veber, H.T. Nguyen, *Eur. J. Phys. E* 15 (2004) 225.
- [12] G.M. Baretto, P.J. Collings, D. Bennemann, D. Löttsch, G. Heppke, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 629.
- [13] L. Landau, L. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*, second ed., Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [14] K.C. Frame, J.L. Walker, P.J. Collings, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 198 (1991) 91.
- [15] D. Bensimon, E. Domany, S. Shtrikman, *Phys. Rev. A* 28 (1983) 427.
- [16] M.F. Achard, J.Ph. Bedel, J.P. Marcerou, H.T. Nguyen, J.C. Rouillon, *Eur. Phys. J. E* 10 (2003) 129.



## Chapitre 5

Propagation de la lumière dans les  
phases smectiques chirales  $\text{SmC}^*$   
et  $\text{SmC}^*_A$



Lorsqu'une onde lumineuse incidente polarisée rectilignement se propage le long de l'axe hélicoïdal d'un smectique chiral, la direction de polarisation de la lumière transmise tourne d'un angle  $\Psi$  par rapport à celle de l'onde incidente. Cette rotation optique résulte de l'arrangement hélicoïdal des molécules du cristal liquide. En effet, dans les phases smectiques  $C^*$  chirales, l'axe moléculaire, avec un angle d'inclinaison  $\theta$  compris entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$  ( $\frac{\pi}{2}$  dans le cas des cholestériques), tourne uniformément autour de la normale  $Oz$  aux couches. L'angle azimutal est  $\varphi(z) = \frac{2\pi}{p}.z$  où  $p$  est le pas de l'hélice. Ainsi l'orientation des axes moléculaires et le tenseur diélectrique  $\epsilon$  sont fonction de  $\theta$  et de  $\varphi(z)$ . Cette structure périodique provoque la rotation du plan de polarisation d'une onde électromagnétique qui se propage le long de l'axe hélicoïdal, c'est le pouvoir rotatoire optique (PRO) qui s'explique par la théorie de la propagation de la lumière le long de l'axe hélicoïdal. Le PRO a été étudié dans la phase  $SmC^*$  [2, 3] comme une généralisation de la théorie de De Vries [1] dans le cas des cholestériques.

Pour étudier le pouvoir rotatoire optique dans les phases  $SmC^*$  et  $SmC_A^*$ , nous rappelons, en premier lieu les tenseurs diélectriques dans ces phases, ensuite, la résolution de l'équation d'onde nous permettra de déterminer les différents modes possibles qui peuvent se propager dans ces phases.

## 5.1 Tenseurs diélectriques du milieu

Les milieux étudiés sont des diélectriques anisotropes, la relation entre le déplacement électrique  $\vec{D}$  et le champ électrique  $\vec{E}$  s'écrit :

$$\vec{D}(z) = \epsilon^{eff}(z) \vec{E}(z) \iff D_i(z) = \epsilon_{ij}^{eff}(z) E_j(z) \quad (5.1)$$

où  $\epsilon^{eff}(z)$  est le tenseur effectif du milieu et  $\epsilon_{ij}^{eff}(z)$  ses éléments. Ce tenseur est périodique dont la période est le pas  $p$  de l'hélice.

Pour des raisons de simplification des calculs, surtout pour calculer les indices dans un milieu anisotrope (paragraphe 5.2), on pourra inverser la relation précédente :

$$\vec{E}(z) = \zeta^{eff}(z) \vec{D}(z) \iff E_i(z) = \zeta_{ij}^{eff}(z) D_j(z) \quad (5.2)$$

Le tenseur  $\zeta^{eff}(z)$  est tout simplement  $(\epsilon^{eff})^{-1}$ , soit :  $\epsilon_{ik}^{eff} \zeta_{kj}^{eff} = \delta_{ij}$ .

La transformée de Fourier  $D_i(\omega, \vec{q})$  sera alors une somme sur les produits :

$$\epsilon_{ij}^{eff}(\omega, \vec{q}') E_i(\omega, \vec{q} - \vec{q}')$$

Dans le cas des phases smectiques hélicoïdales  $SmC^*$  et  $SmC_A^*$ . Le tenseur  $\epsilon^{eff}(z)$  exprimé dans un repère où l'axe  $z$  est la normale aux couches est invariant par translation selon  $Oz$  combinée avec une rotation de  $\varphi = \frac{2\pi}{p}z = qz$ . ( $\vec{q}$  est le vecteur d'onde de l'hélice), différent de zéro si la symétrie de la phase est chirale et autorise des termes linéaires en gradient du paramètre d'ordre dans l'énergie libre (construits avec

le tenseur de Levi-Civita).  $\epsilon^{eff}(z)$  est symétrique et réel dont les éléments s'écrivent :

$$\epsilon_{ij}^{eff}(z) = \bar{\epsilon} \delta_{ij} + \sum_{m=-2,+2} \epsilon^m(\theta) \exp^{imqz} T_{ij}^m \quad (5.3)$$

De même :

$$\zeta_{ij}^{eff}(z) = \bar{\zeta} \delta_{ij} + \sum_{m=-2,+2} \zeta^m(\theta) \exp^{imqz} T_{ij}^m \quad (5.4)$$

Les éléments  $T_{ij}^m$  des tenseurs de base  $T^m$  se transforment en  $\exp^{-im\varphi} T_{ij}^m$  après une rotation d'angle  $\varphi = qz$  autour de la normale aux couches, ils s'écrivent (à une constante multiplicative près) :

$$\begin{aligned} T^0 &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \\ T^{\pm 1} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \pm i \\ 1 & \pm i & 0 \end{pmatrix} \\ T^{\pm 2} &= \begin{pmatrix} 1 & \pm i & 0 \\ \pm i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Les coefficients de Fourier  $\epsilon^m(\theta)$  qui interviennent dans l'expression (5.3) sont complexes et tels que  $\epsilon_{ij}^{eff}(z)$  soit réel, pour cela il faut que  $\epsilon^m(\theta)$  et  $\epsilon^{-m}(\theta)$  soient complexes conjugués. D'autre part, ces coefficients dépendent de la symétrie du tenseur

$\epsilon$  qu'on fait tourner et de son orientation par rapport à la normale aux couches.  $\theta$  représente l'inclinaison des axes propres locaux par rapport au repère du laboratoire où  $z$  est la normale aux couches,  $\varphi = qz$  est l'angle qui décrit le mouvement hélicoïdal.

### 5.1.1 Phase SmC\*

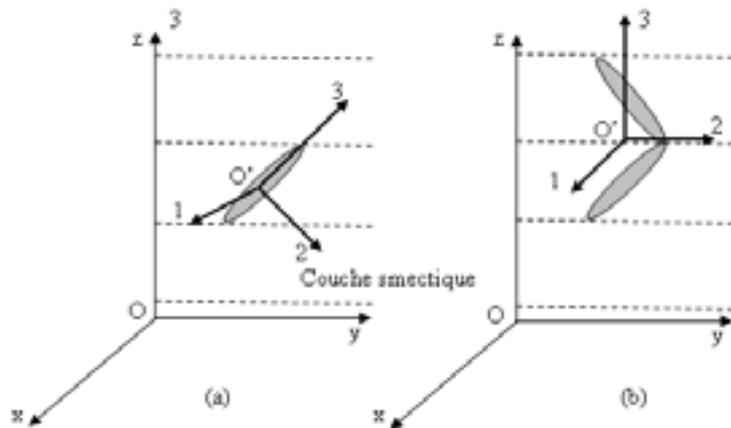


FIG. 5.1: Arrangement moléculaires dans la phase SmC\* (a) et dans la phase SmC\*\_A. Repère local et repère du laboratoire.

Cette phase étant faiblement biaxe, on la traite comme une phase uniaxe, dans le repère local ( $O'123$ ) (FIG. 5.1.a), le tenseur diélectrique s'écrit :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{//} \end{pmatrix}$$

On pose :  $\epsilon_a = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$  et  $\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_{//} + 2\epsilon_{\perp}}{3}$ .

Après une rotation d'axe  $Oz$ , de période  $p = \frac{2\pi}{q}$  et en supposant qu'à  $z = 0$ , l'axe

$O'1$  est parallèle à  $Oy$ , le tenseur diélectrique s'écrit dans le référentiel du laboratoire  $(O, x, y, z)$  sous la forme :

$$\epsilon^{eff}(z) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} + \frac{\epsilon_a}{2} \cdot \sin^2 \theta & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} + \frac{\epsilon_a}{2} \cdot \sin^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} + \epsilon_a \cdot \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

$$+ \frac{\epsilon_a}{2} \cdot \sin^2 \theta \cdot \begin{pmatrix} \cos 2qz & \sin 2qz & 0 \\ \sin 2qz & -\cos 2qz & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$+ \frac{\epsilon_a}{2} \cdot \sin 2\theta \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos qz \\ 0 & 0 & \sin qz \\ \cos qz & \sin qz & 0 \end{pmatrix}$$

La moyenne spatiale de  $\epsilon^{eff}(z)$  est :

$$\langle \epsilon^{eff}(z) \rangle = \begin{pmatrix} \epsilon_1 = \epsilon_{\perp} + \frac{\epsilon_a}{2} \cdot \sin^2 \theta & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 = \epsilon_{\perp} + \frac{\epsilon_a}{2} \cdot \sin^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 = \epsilon_{\perp} + \epsilon_a \cdot \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Et les coefficients  $\epsilon^m$  ( $m : 0, \pm 1, \pm 2$ ) sont donnés par :

$$\epsilon^0 = \frac{\epsilon_a}{2} (\cos^2 \theta - 1/3), \quad \epsilon^{\pm 1} = \frac{\epsilon_a}{2} \sin \theta \cos \theta \quad \text{et} \quad \epsilon^{\pm 2} = \frac{\epsilon_a}{4} \sin^2 \theta$$

de même :

$$\begin{aligned}\zeta_1 &= \zeta_2 = \zeta_{\perp} + \frac{\zeta_a}{2} \cdot \sin^2 \theta, \quad \text{et } \zeta_3 = \zeta_{\perp} + \zeta_a \cdot \cos^2 \theta & (5.8) \\ \bar{\zeta} &= \frac{\zeta_{//} + 2\zeta_{\perp}}{3}, \quad \zeta^0 = \frac{\zeta_a}{2} (\cos^2 \theta - 1/3), \quad \zeta^{\pm 1} = \frac{\zeta_a}{2} \sin \theta \cos \theta \quad \text{et } \zeta^{\pm 2} = \frac{\zeta_a}{4} \sin^2 \theta\end{aligned}$$

$$\text{où } \zeta_{\perp} = \frac{1}{\epsilon_{\perp}}, \quad \zeta_{//} = \frac{1}{\epsilon_{//}} \quad \text{et} \quad \zeta_a = \zeta_{//} - \zeta_{\perp}$$

### 5.1.2 Phase $SmC^*_A$

Dans le cas de la phase  $SmC^*_A$ , en supposant que les tenseurs  $\epsilon^{eff}$  et  $\zeta^{eff}$  sont obtenus par la moyenne de deux systèmes uniaxes inclinés de  $+\theta$  et  $-\theta$  par rapport à la normale aux couches (FIG. 5.1.b), on obtient :

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \epsilon_{//} \sin^2 \theta + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta, \quad \epsilon_2 = \epsilon_{\perp} \quad \text{et} \quad \epsilon_3 = \epsilon_{//} \cos^2 \theta + \epsilon_{\perp} \sin^2 \theta & (5.9) \\ \epsilon^0 &= \frac{\epsilon_a}{2} (\cos^2 \theta - 1/3), \quad \epsilon^{\pm 1} = 0 \quad \text{et} \quad \epsilon^{\pm 2} = \frac{\epsilon_a}{4} \sin^2 \theta\end{aligned}$$

de même pour  $\zeta$  :

$$\begin{aligned}\zeta_1 &= \zeta_{//} \sin^2 \theta + \zeta_{\perp} \cos^2 \theta, \quad \zeta_2 = \zeta_{\perp}, \quad \zeta_3 = \zeta_{//} \cos^2 \theta + \zeta_{\perp} \sin^2 \theta & (5.10) \\ \zeta^0 &= \frac{\zeta_a}{2} (\cos^2 \theta - 1/3), \quad \zeta^{\pm 1} = 0 \quad \text{et} \quad \zeta^{\pm 2} = \frac{\zeta_a}{4} \sin^2 \theta\end{aligned}$$

Ces expressions conduisent à :

$$\epsilon_1 \cdot \zeta_1 = \epsilon_3 \cdot \zeta_3 = 1 + \frac{1}{4} \frac{\epsilon_a^2}{\epsilon_{//} \cdot \epsilon_{\perp}} \sin^2 2\theta \neq 1.$$

En conséquence, avec cette approximation, la relation  $\epsilon_{ii} \cdot \zeta_{ii} = 1$  n'est pas vérifiée.

Afin de satisfaire cette condition et compenser le terme  $\frac{1}{4} \frac{\epsilon_a^2}{\epsilon_{//} \cdot \epsilon_{\perp}} \sin^2 2\theta$ , on introduit

alors un terme correctif en  $\sin^2 2\theta$  dans les expressions de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_3$  :

$$\begin{aligned}
\epsilon_1 &= \epsilon_{//} \sin^2 \theta + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta - \frac{\epsilon_a^2}{4 (\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp})} \sin^2 2\theta \\
\epsilon_2 &= \epsilon_{\perp} \\
\epsilon_3 &= \epsilon_{//} \cos^2 \theta + \epsilon_{\perp} \sin^2 \theta - \frac{\epsilon_a^2}{4 (\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp})} \sin^2 2\theta \\
d'où \bar{\epsilon} &= \frac{(\epsilon_{//} + 2\epsilon_{\perp})}{3} - \frac{\epsilon_a^2}{6 (\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp})} \sin^2 2\theta \\
\epsilon^0 &= \frac{1}{2} \left( \epsilon_a (\cos^2 \theta - 1/3) - \frac{\epsilon_a^2}{4 (\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp})} \sin^2 2\theta \right) \\
\epsilon^{\pm 1} &= 0 \\
et \epsilon^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \left( \epsilon_a \sin^2 \theta - \frac{\epsilon_a^2}{4 (\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp})} \sin^2 2\theta \right)
\end{aligned} \tag{5.11}$$

On a de même pour  $\zeta$  :

$$\begin{aligned}
\zeta_1 &= \zeta_{//} \sin^2 \theta + \zeta_{\perp} \cos^2 \theta - \frac{\zeta_a^2}{4 (\zeta_{//} + \zeta_{\perp})} \sin^2 2\theta \\
\zeta_2 &= \zeta_{\perp} \\
\zeta_3 &= \zeta_{//} \cos^2 \theta + \zeta_{\perp} \sin^2 \theta - \frac{\zeta_a^2}{4 (\zeta_{//} + \zeta_{\perp})} \sin^2 2\theta \\
d'où \bar{\zeta} &= \frac{(\zeta_{//} + 2\zeta_{\perp})}{3} - \frac{\zeta_a^2}{6 (\zeta_{//} + \zeta_{\perp})} \sin^2 2\theta \\
\zeta^0 &= \frac{1}{2} \left( \zeta_a (\cos^2 \theta - 1/3) - \frac{\zeta_a^2}{4 (\zeta_{//} + \zeta_{\perp})} \sin^2 2\theta \right) \\
\zeta^{\pm 1} &= 0 \\
et \zeta^{\pm 2} &= \frac{1}{4} \left( \zeta_a \sin^2 \theta - \frac{\zeta_a^2}{4 (\zeta_{//} + \zeta_{\perp})} \sin^2 2\theta \right)
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Ainsi, les produits  $\epsilon_1 \cdot \zeta_1$  et  $\epsilon_3 \cdot \zeta_3$  deviennent égaux à 1 à un terme  $\frac{\epsilon_a^2}{16\epsilon_{//}\epsilon_{\perp}(\epsilon_{//}+\epsilon_{\perp})^2} \sin^4 2\theta$  près qui est inférieur à  $10^{-4}$  pour un cristal liquide calamitique ordinaire.

Notons que le  $SmC_A^*$  ne voit que la modulation  $\epsilon^{\pm 2} \exp^{\pm 2iqz}$  alors que le  $SmC^*$  va aussi être modulé en  $\epsilon^{\pm 1} \exp^{\pm iqz}$ .

## 5.2 Equations d'onde et modes propres de propagation

### 5.2.1 Equations de Maxwell :

Les milieux étudiés sont diélectriques, linéaires, anisotropes, non magnétiques et inhomogènes. On s'intéresse à la propagation, le long de l'axe hélicoïdal  $Oz$ , d'une onde électromagnétique plane  $\vec{E}(z, t) = \vec{E}(z)e^{-i\omega t}$ .

Compte tenu de ces hypothèses, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= \frac{i\omega}{c} \vec{B} \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= -\frac{i\omega}{c} \vec{D}\end{aligned}\tag{5.13}$$

La première équation implique que  $\vec{D}$  est transverse, comme  $\vec{k} = k\vec{u}_z$  on déduit que  $D_z = 0$ .

### 5.2.2 Modes propres de propagation

A partir des équations de Maxwell, on déduit l'équation d'onde :

$$\nabla^2 \vec{E} - \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{D} = \vec{0}. \quad (5.14)$$

Dans le cas de la propagation le long de l'axe hélicoïdal, il a été montré [3] qu'une solution exacte de l'équation d'onde est obtenue par l'introduction d'une paire d'harmoniques d'espace correspondant à une polarisation circulaire gauche :

$$D_- = \frac{1}{2}(D_x - iD_y) = A_0 \cdot \exp^{i(K-q).z}$$

et droite :

$$D_+ = \frac{1}{2}(D_x + iD_y) = B_0 \cdot \exp^{i(K+q).z}$$

Dans cette nouvelle base ( voir annexe) et pour la phase  $SmC^*$ ,  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ 0 \end{pmatrix} = D_+ \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} + D_- \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \left( (\bar{\zeta} - \zeta^0) \cdot D_+ + 2\zeta^{-2} D_- \cdot \exp^{-2iqz} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} + \left( (\bar{\zeta} - \zeta^0) D_- + 2\zeta^{+2} D_+ \cdot \exp^{2iqz} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

$$+ 2\zeta^{+1} D_+ \cdot \exp^{iqz} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + 2\zeta^{-1} D_- \cdot \exp^{-iqz} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Pour la phase  $SmC_A^*$ ,  $E_z = 0$  car l'axe  $Oz$  est l'un des ses trois axes propres,  $\zeta^{\pm 1}$  n'intervient pas dans les expressions de  $E_x$  et  $E_y$ , du  $SmC^*$ . Ces deux phases sont donc équivalentes à condition de changer les définitions des coefficients  $\bar{\zeta}$ ,  $\zeta^0$  et  $\zeta^{\pm 2}$ .

Compte tenu des expressions de  $D_-$  et  $D_+$ , on obtient finalement :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ 0 \end{pmatrix} = A_0 \exp^{i(K+q)z} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} + B_0 \exp^{i(K-q)z} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \widetilde{A}_0 \exp^{i(K+q)z} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} + \widetilde{B}_0 \exp^{i(K-q)z} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} + E_z^0 \exp^{iKz} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{avec } \begin{pmatrix} \widetilde{A}_0 \\ \widetilde{B}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\bar{\zeta} - \zeta^0) & 2\zeta^{-2} \\ 2\zeta^{+2} & (\bar{\zeta} - \zeta^0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

En inversant la dernière expression, on trouve :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n^2 & \delta n^2 \\ \delta n^2 & n^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{A}_0 \\ \widetilde{B}_0 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

où  $n$  est un indice moyen dans le plan des couches de la phase hélicoïdale et  $\delta n$  dépend du coefficient  $\zeta^{\pm 2}$  :

$$n^2 = \frac{(\bar{\zeta} - \zeta^0)}{\Delta}, \quad \delta k^2 = \frac{-2\omega^2 \zeta^{\pm 2}}{c^2 \Delta} = \delta n^2 \frac{\omega^2}{c^2} \quad \text{et} \quad \Delta = (\bar{\zeta} - \zeta^0)^2 - 4(\zeta^{\pm 2})^2 = (n^4 - \delta n^4)^{-1} \quad (5.19)$$

On peut aussi utiliser les éléments diagonaux du tenseur  $\zeta_{ij}$  dans le repère où l'hélice est déroulée :

$$\begin{aligned}\zeta_{11} &= \bar{\zeta} - \zeta^0 + 2\zeta^{\pm 2} \quad \text{et} \quad \zeta_{22} = \bar{\zeta} - \zeta^0 - 2\zeta^{\pm 2} \\ \Delta &= \zeta_{11}\zeta_{22} \\ n^2 &= \frac{\zeta_{11} + \zeta_{22}}{2\zeta_{11}\zeta_{22}} \\ \delta n^2 &= \frac{\zeta_{22} - \zeta_{11}}{2\zeta_{11}\zeta_{22}}\end{aligned}\tag{5.20}$$

En considérant la composante transverse  $\vec{E}_\perp$  du champ électrique et compte tenu de l'équation d'onde (5.14), on en déduit :

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{E}_\perp - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{D} &= \left( -(K+q)^2 \widetilde{A}_0 + \omega^2/c^2 A_0 \right) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \exp^{i(K+q)z} \\ &+ \left( -(K-q)^2 \widetilde{B}_0 + \omega^2/c^2 B_0 \right) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \exp^{i(K-q)z} \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{5.21}$$

Ce qui est vérifié si les deux expressions linéaires en  $A_0$  et  $B_0$  s'annulent en même temps donc si le déterminant associé est nul :

$$\begin{pmatrix} \omega^2/c^2 - (\bar{\zeta} - \zeta^0)(K+q)^2 & -2\zeta^{-2}(K+q)^2 \\ -2\zeta^{+2}(K-q)^2 & \omega^2/c^2 - (\bar{\zeta} - \zeta^0)(K-q)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}\tag{5.22}$$

Ou, d'une manière équivalente, pour les coefficients  $\widetilde{A}_0$  et  $\widetilde{B}_0$  :

$$\begin{pmatrix} n^2 \omega^2/c^2 - (K + q)^2 & \delta k^2 \\ \delta k^2 & n^2 \omega^2/c^2 - (K - q)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{A}_0 \\ \widetilde{B}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

Soit :

$$(n^2 \omega^2/c^2 - (K + q)^2)(n^2 \omega^2/c^2 - (K - q)^2) - \delta k^4 = 0 \quad (5.24)$$

Pour une pulsation  $\omega$  donnée, cette équation admet quatre valeurs possibles de  $K$  groupées en deux paires :  $\pm K_1$  et  $\pm K_2$  et vérifiant :

$$K_1^2 = n^2 \omega^2/c^2 + q^2 - \sqrt{4n^2 q^2 \omega^2/c^2 + \delta k^4} \quad (5.25)$$

$$K_2^2 = n^2 \omega^2/c^2 + q^2 + \sqrt{4n^2 q^2 \omega^2/c^2 + \delta k^4} > 0$$

avec :

$$K_1^2 K_2^2 = \left( n^2 \frac{\omega^2}{c^2} - q^2 \right)^2 - \delta k^4 \quad (5.26)$$

En dehors de la bande interdite [1, 3], les valeurs propres  $K$  sont réelles, les solutions propres  $+K_\alpha$  ( $\alpha : 1, 2$ ) correspondent à des modes propres se propageant dans le sens  $+z$  et les  $-K_\alpha$  dans le sens  $-z$ .

Pour un sens de propagation donné ( $+z$  par exemple), on obtient donc deux modes propres de vibration définis chacun par la valeur propre  $K_\alpha$ . Le vecteur propre associé  $\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}_\alpha$  définit le rapport des amplitudes des deux harmoniques associées

pour former ce mode. Par ailleurs, chaque mode de vibration ( $\alpha$ ) est formé par une paire d'harmoniques d'espace de polarisation circulaire droite et gauche :

$$\begin{pmatrix} D_x(z) \\ D_y(z) \end{pmatrix}_\alpha = A_{0,\alpha} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \cdot \exp^{i(K_\alpha+q) \cdot z} + B_{0,\alpha} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \cdot \exp^{i(K_\alpha-q) \cdot z}, \text{ où } \alpha : 1, 2 \quad (5.27)$$

Le rapport des amplitudes, calculé à partir du système d'équation (5.22), s'écrit :

$$\begin{aligned} \left(\frac{A_0}{B_0}\right)_\alpha &= \frac{\delta k^2}{(K_\alpha + q)^2 - n^2 \omega^2 / c^2} = \frac{(K_\alpha - q)^2 - n^2 \omega^2 / c^2}{\delta k^2} \\ &= \frac{2\zeta^{\pm 2} (K_\alpha + q)^2}{\omega^2 / c^2 - (\bar{\zeta} - \zeta^0)(K_\alpha + q)^2} = \frac{\omega^2 / c^2 - (\bar{\zeta} - \zeta^0)(K_\alpha - q)^2}{2\zeta^{\pm 2} (K_\alpha - q)^2} \end{aligned} \quad (5.28)$$

où  $\alpha : 1, 2$

de même, à partir de (5.23) :

$$\left(\frac{\widetilde{A}_0}{\widetilde{B}_0}\right)_\alpha = \frac{\delta k^2}{(K_\alpha + q)^2 - n^2 \omega^2 / c^2} = \frac{(K_\alpha - q)^2 - n^2 \omega^2 / c^2}{\delta k^2} \quad (5.29)$$

En conséquence, différents régimes de propagation de modes circulaires peuvent exister, parmi lesquels on distingue les trois cas suivants :

**a. La longueur d'onde  $\lambda/n$  dans le milieu est petite devant le pas  $p$  ( $p = 2\pi/q$ ) de l'hélice :**

Dans ce cas  $q \approx 0$  et  $4n^2 q^2 \omega^2 / c^2 \ll \delta k^4$ . Compte tenu des équations (5.25), on

obtient :

$$\begin{aligned} K_\alpha^2 &\approx n^2\omega^2/c^2 \pm \delta k^2 = (n^2 \pm \delta n^2)\omega^2/c^2 \\ &= \frac{\bar{\zeta} - \zeta^0 \pm 2\zeta^{\mp 2}}{\Delta} \frac{\omega^2}{c^2} \end{aligned} \quad (5.30)$$

le  $(-)$  est pour  $K_1^2$  et le  $(+)$  pour  $K_2^2$

Les coefficients de  $\omega^2/c^2$  ci-dessus ne sont autres que  $\zeta_{11}/\Delta$  et  $\zeta_{22}/\Delta$  qui deviennent  $\zeta_{11}^{-1} = \epsilon_{11}$  et  $\zeta_{22}^{-1} = \epsilon_{22}$ .

Dans un  $SmC^*$  on a  $K_1^2 = n_o^2\omega^2/c^2$  (mode ordinaire) et  $K_2^2 = n''^2\omega^2/c^2$  (mode extraordinaire avec  $1/n''^2 = \zeta_{11} = \zeta_{//} \sin^2 \theta + \zeta_{\perp} \cos^2 \theta$ ).

Dans un  $SmC_A^*$  on a  $K_1^2 = n_o^2\omega^2/c^2$  (mode ordinaire) et  $K_2^2 = n''^2\omega^2/c^2$  (mode extraordinaire avec  $n''^2 = \epsilon_{11} = \epsilon_{//} \sin^2 \theta + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta - \frac{(\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp})^2}{4(\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp})} \sin^2 2\theta$ ).

Les amplitudes sont égales dans une paire donnée :  $(\frac{A_0}{B_0})_\alpha = (\frac{\tilde{A}}{\tilde{B}})_\alpha = 1$  quand  $q = 0$  (5.28 et 5.29). On retrouve la limite de Mauguin : un mode est formé par deux harmoniques d'espace circulaires qui se combinent dans le cristal liquide pour donner une polarisation linéaire qui tourne en suivant la pas de l'hélice. Une onde extérieure polarisée linéairement se décompose suivant les deux modes. Elle peut sortir polarisée elliptiquement car ces deux modes n'ont pas le même indice ; si la différence de marche est un nombre entier de longueurs d'onde elle sera linéaire et aura tourné du même angle que le directeur.

### **b. La longueur d'onde dans le milieu est proche du pas de l'hélice :**

Dans le cas où on peut négliger  $\delta k^2$  devant  $2nq\omega/c$  et exception faite quand  $q$  est

voisin de  $n\omega/c$ , on a :

$$K_1^2 \simeq \left(n\frac{\omega}{c} - q\right)^2 \quad \text{et} \quad K_2^2 \simeq \left(n\frac{\omega}{c} + q\right)^2 \quad (5.31)$$

Plus précisément, le développement en  $\delta k^4$  de  $K_\alpha$ , s'écrit :

$$K_1 = n\frac{\omega}{c} - q + \rho_1 \quad (5.32)$$

$$\delta k^4 = [(K_1 - q)^2 - n^2\frac{\omega^2}{c^2}][(K_1 + q)^2 - n^2\frac{\omega^2}{c^2}] = \rho_1(\rho_1 - 2q)(2n\frac{\omega}{c} + \rho_1)(2n\frac{\omega}{c} + \rho_1 - 2q)$$

$$\rho_1 \simeq - \frac{\delta k^4}{8q(n\frac{\omega}{c} - q)n\frac{\omega}{c}}$$

de même :

$$K_2 = n\frac{\omega}{c} + q + \rho_2 \quad (5.33)$$

$$\rho_2 \simeq + \frac{\delta k^4}{8q(n\frac{\omega}{c} + q)n\frac{\omega}{c}}$$

Dans ce cas le rapport des amplitudes (5.28 et 5.29) n'est plus égal à 1 et l'amplitude d'un des harmoniques de chaque mode devient très petite devant l'autre :

$$\frac{\widetilde{A}_1}{\widetilde{B}_1} = \frac{\delta k^2}{-n^2\omega^2/c^2 + (K_1 + q)^2} \simeq \frac{\delta k^2}{2\rho_1 n\omega/c} \simeq \frac{4q(n\frac{\omega}{c} - q)}{\delta k^2} \quad (5.34)$$

$$\frac{\widetilde{A}_2}{\widetilde{B}_2} = \frac{-n^2\omega^2/c^2 + (K_2 - q)^2}{\delta k^2} \simeq \frac{\delta k^2}{2\rho_2 n\omega/c} \simeq -\frac{\delta k^2}{4q(n\frac{\omega}{c} + q)}$$

Donc  $|\widetilde{A}_1| \gg |\widetilde{B}_1|$  et  $|\widetilde{B}_2| \gg |\widetilde{A}_2|$ . Si l'onde incidente est polarisée rectilignement, elle excite les deux modes avec la même amplitude. Ceux ci sont pratiquement polarisés circulairement droit pour ( $\alpha = 1$ ) et gauche du mode ( $\alpha = 2$ ). L'un des deux modes a pour vecteur d'onde  $K_1 + q = n\omega/c + \rho_1$  et l'autre est à  $K_2 - q = n\omega/c + \rho_2$ . A

la sortie on obtient en recombinaison les deux modes une polarisation rectiligne qui a tourné de  $\rho = (\rho_1 - \rho_2)/2$  :

$$\rho = \frac{-\delta k^4}{8q \left( n^2 \omega^2 / c^2 - q^2 \right)} \quad (5.35)$$

Cette expression a été obtenue par De Vries [1]. On l'exprime habituellement en fonction de  $\lambda$  (longueur d'onde de la lumière dans le vide),  $\lambda_0 = np$  (longueur d'onde à la réflexion sélective),  $\epsilon_a$  et  $\theta$  l'angle d'inclinaison dans le smectique. Sachant que  $\omega/c = 2\pi/\lambda$ ,  $q = 2\pi/p = 2n\pi/\lambda_0$ ,  $\delta k^2 = 2\pi^2/\lambda^2(1/\zeta_{11} - 1/\zeta_{22})$ ,  $1/\zeta_{22} = \epsilon_{\perp}$  et que  $\zeta_{11} = \cos^2 \theta / \epsilon_{\perp} + \sin^2 \theta / \epsilon_{//}$  dans le  $SmC^*$  et  $1/\zeta_{11} = \epsilon_{11} = \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta + \epsilon_{//} \sin^2 \theta + \delta\epsilon \sin^2 2\theta$  dans le  $SmC_A^*$ , on trouve :

$$\rho = -\frac{\pi \tilde{\epsilon}_a^2 \sin^4 \theta \lambda_0^3}{16 n^3 \lambda^2 (\lambda_0^2 - \lambda^2)} \quad (5.36)$$

$$\text{Pour le } SmC^* \text{ et le } SmC_A^* \quad : \quad n^2 - \delta n^2 = \epsilon_{\perp} \text{ et } \delta n^2 = 1/2 \tilde{\epsilon}_a \sin^2 \theta$$

$$\text{dans le } SmC^* \quad n^2 + \delta n^2 = \frac{\epsilon_{//} \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//} \cos^2 \theta + \epsilon_{\perp} \sin^2 \theta} \quad (5.37)$$

$$\text{d'où} \quad \tilde{\epsilon}_a = \frac{\epsilon_a \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//} \cos^2 \theta + \epsilon_{\perp} \sin^2 \theta}$$

$$\text{dans le } SmC_A^* \quad n^2 + \delta n^2 = \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta + \epsilon_{//} \sin^2 \theta + \delta\epsilon \sin^2 2\theta$$

$$\text{où} \quad \delta\epsilon = -\frac{(\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp})^2}{4(\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp})}$$

$$\text{d'où} \quad \tilde{\epsilon}_a = \epsilon_a \left( 1 - \frac{\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//} + \epsilon_{\perp}} \cos^2 \theta \right)$$

### c. Réflexion sélective :

Compte tenu de l'expression (5.26), le produit des carrés des valeurs propres est

négatif pour :

$$-\delta k^2 < n^2 \omega^2 / c^2 - q^2 < \delta k^2 \quad (5.38)$$

Comme  $K_2^2$  est positif (voir 5.25) alors  $K_1^2$  est négatif donc  $K_1$  est imaginaire pur. Dans ce domaine l'un des deux modes est identique à ceux du paragraphe b pratiquement circulaire gauche ( si l'hélice est droite) ( $K_2 > 0$ ). Le mode 1 est très différent : les deux harmoniques d'espace ont la même amplitude on peut penser que cela donne un mode polarisé linéairement comme ( $K_2 < 0$ ) en ont les vecteurs d'onde  $+q+i\alpha$  et  $-q+i\alpha$ . Ils s'atténuent selon  $\epsilon$  ( très petite) et ils tournent avec les molécules donc à la vitesse de l'onde dans le vide. Vu de l'extérieur c'est une onde circulaire droite réfléchie.

### 5.3 Conclusion et perspectives :

Nous venons de développer un formalisme, où on a décomposé le tenseur diélectrique dans une base tensorielle, pour l'étude de la propagation de la lumière le long de l'axe hélicoïdal d'un smectique chiral dans sa phase  $SmC^*$  ou  $SmC_A^*$ . Ce formalisme nous a permis de retrouver les résultats déjà établis par d'autres méthodes : Dans le cas de la propagation envisagée, seuls deux modes de propagation définis par les valeurs propres  $K_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) sont autorisés :

$$K_1^2 = n^2\omega^2/c^2 + q^2 - \sqrt{4n^2q^2\omega^2/c^2 + \delta k^4}$$

$$K_2^2 = n^2\omega^2/c^2 + q^2 + \sqrt{4n^2q^2\omega^2/c^2 + \delta k^4}$$

Chaque mode ( $\alpha$ ) est une combinaison linéaire d'harmoniques d'espace polarisées circulairement gauche et droite pouvant se propager dans le sens (-z) ou (+z).

Comme perspectives, avec ce formalisme, nous projetons d'étudier la propagation oblique dans les phases smectiques chirales. Nous sommes arrivés à montrer que dans ce cas il y a une infinité de modes qui peuvent se propager. Afin d'explorer ces modes, nous espérons pouvoir décomposer chaque mode en deux harmoniques d'espace de polarisations elliptiques orthogonales droite et gauche et de même ellipticité. Et chercher à limiter le nombre de modes de propagation.

# Bibliographie

- [1] H. Devries, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219(1951).
- [2] C. Oldano ; *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2413(1984).
- [3] H. L. Ong, *Phys. Rev.A*, **37**, 3520 (1988).

## Conclusion générale

Une première partie de ce travail a porté sur l'étude physique d'une nouvelle série monofluorée qui constitue une continuité des séries fluorées synthétisées par H. T. Nguyen. Les études optiques, électro-optiques et diélectriques que nous avons réalisées sur cette série nous ont permis de retrouver le comportement physique (polarisation, temps de réponse électrique, angle de tilt..) habituel des composés à trois noyaux benzéniques. La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus sur les autres séries fluorées nous ont confirmé l'importance de l'architecture moléculaire notamment la longueur de la chaîne aliphatique et la position du fluor sur le noyau benzénique près de la chaîne chirale. Dans ce contexte le passage du fluor de la position 2 à la position 3 a causé une diminution de la température de clarification et de celles des transitions de phases. De plus la position du fluor affecte l'alternance des phases, qui indiquent clairement l'importance de l'architecture moléculaire. La phase  $SmC^*_A$  est stabilisée fortement dans la série  $C_nF_2$ , au contraire l'inverse est obtenu pour la série  $C_nF_3$  où cette phase est absente. Par contre la présence du fluor n'est pas suffisante pour induire une transition directe  $SmC^*_A-SmA$ .

Nous rappelons le rôle déterminant, dans le comportement des composés étudiés, du moment dipolaire local de la molécule. En effet les séries II et III citées au chapitre III, ayant les mêmes chaînes aliphatiques, ont la même longueur totale et le même moment dipolaire longitudinal, mais le moment dipolaire local est différent. Donc, elles présentent différentes séquences de phases. La série II ne présente pas de phase

anticlinique mais avec de longues chaînes elle présente la phase  $TGB_A$ . D'autre part, la série III présente différentes sous-phases smectiques  $C^*$ . A cause de l'encombrement stérique entre le fluor et le groupement  $COO$ , la série Ib où le fluor est en position 3, a la conformation la plus favorable. Le moment dipolaire électrique local situé entre les derniers groupements phényle près de la chaîne chirale est comparable à celui du groupement  $C\equiv C$  de la série II. Si ceci est vrai, on doit obtenir la phase TGB. Comme preuve, avec des composés à chaîne très longue, le composé octadécyloxy dérivé de la série Ib présente la séquence : K 66  $SmC^*$  94  $TGB_A$  98 I. Par contre le composé octadécyl homologue présente uniquement la phase  $SmC^*$  : K 55  $SmC^*$  115 I.

Par ailleurs les résultats optiques, électro-optiques, diélectriques obtenus sur le composé C10F3 nous ont permis d'étudier les transitions de phases sous champ, où un champ électrique fait transiter la phase de base (à champ nul) vers la phase induite ferroélectrique. Ainsi le comportement du mode mou à basse fréquence combiné avec les autres techniques que nous venons de citer nous ont permis de tracer le diagramme de phase champ- température de ce composé où la température et le champ constituent deux variables thermodynamiques qui gouvernent ce problème au même titre que la température et la pression pour les changements de phase liquide-gaz. Ce diagramme de phase nous a permis de situer les phases de base et celles induites par le champ et de mieux comprendre et interpréter le nombre de pics obtenus dans les expériences d'électro-optique qui, assez souvent sont attribués incorrectement, à la

phase de base, ces pics s'interprètent naturellement dans le cadre du diagramme de phase (E,T).

Dans une deuxième partie de cette thèse nous avons étudié l'effet de la longueur de la molécule (molécule ayant plus que trois noyaux benzéniques) ainsi que l'influence de la chiralité sur la séquence des mésophases et sur leurs propriétés optiques et électro-optiques. La tendance est que des molécules ayant un cœur allongé et une grande chiralité conduisent, la plupart du temps, à une séquence de phases impliquant les deux phases L et SmQ ou bien SmC\*<sub>A</sub>. A cet effet nous avons présenté et étudié des exemples qui démontrent cette tendance. Pour la phase L, qui est isotrope avec un ordre chiral et smectique de courte portée, nous avons mesuré le PRO comme fonction de la température ce qui montre que c'est une méthode efficace pour distinguer ce PRO de celui des phases isotropes ordinaires rencontrées à plus haute température. L'origine de cette activité optique élevée se trouve au niveau de l'ordre local qui est probablement hélicoïdal comme dans les cylindres à double twist des phases bleues. Il a été montré par Bensimon et al. que l'intégration des fluctuations du tenseur diélectrique près de la transition de phase cholestérique-isotrope (N\*-I) peut conduire à une renormalisation du coefficient gyrotropique. Dans le cas des phases L, le comportement n'est plus dominé par la transition de phase N\*-I mais on pense que c'est encore la renormalisation du coefficient gyrotropique qui domine. Dans la phase SmQ qui s'aligne très bien, on peut travailler sur de grands cristaux avec les rayons X, pour l'étude optique en volume comme ici ou sur des gouttes étalées. On notera l'abs-

cence d'activité optique comme dans les smectiques chiraux ou la phase L, dans les phases SmQ comme attendu à cause du caractère uniaxe de la structure. Dans la phase SmC\*<sub>A</sub>, les propriétés électro-optiques de la phase ferroélectrique induite sont de type super-paraélectrique déjà décrit dans les composés bananes.

Dans une dernière partie, nous avons étudié la propagation de la lumière le long de l'axe de l'hélice dans les phases smectiques SmC\* et SmC\*<sub>A</sub>. A cet effet, nous avons décomposé le tenseur diélectrique dans une nouvelle base tensorielle, ce qui nous a permis de retrouver les deux modes de propagation autorisés dans les conditions envisagées. Chaque mode est formé par deux harmoniques d'espace de polarisation circulaire gauche et droite.



*Annexe*



### Propriétés des tenseurs $T^m$

On rappelle que ces tenseurs s'écrivent (à une constante multiplicative près) dans le repère où  $Oz$  est l'axe de l'hélice :

$$T^0 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$T^{\pm 1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \pm i \\ 1 & \pm i & 0 \end{pmatrix}$$

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

Si on considère maintenant les vecteurs de base circulaires droite  $C^+$  et gauche  $C^-$  perpendiculaires à l'axe  $Oz$  et rectiligne  $R$  parallèle à  $Oz$  :

$$C^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad C^- = \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad R = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

On applique les transformations  $T_{ij}^0$  aux vecteurs de cette base, d'abord pour  $T_{ij}^0$  on obtient :

$$T^0 C^+ = -C^+, \quad T^0 C^- = -C^-, \quad T^0 R = 2R$$

ce qui laisse inchangés les vecteurs de base à un coefficient près.

Puis pour  $T^{\pm 2}$  :

$$\begin{aligned} T^2 C^+ &= 0, & T^2 C^- &= 2C^+, & T^2 R &= 0 \\ T^{-2} C^+ &= 2C^-, & T^{-2} C^- &= 0, & T^{-2} R &= 0 \end{aligned}$$

donc les opérateurs  $T^{\pm 2}$  échangent  $C^+$  et  $C^-$ .

Enfin  $T^{\pm 1}$  on obtient :

$$\begin{aligned} T^1 C^+ &= 0, & T^1 C^- &= 2R, & T^1 R &= C^+ \\ T^{-1} C^+ &= 2R, & T^{-1} C^- &= 0, & T^{-1} R &= C^- \end{aligned}$$

les opérateurs  $T^{\pm 1}$  permutent les vecteurs de base entre eux ce qui doit permettre de définir un nombre fini de vecteurs propres. En particulier, une onde elliptique qui se propage selon  $Oz$  quelconque peut toujours se décomposer en une circulaire perpendiculaire à l'axe de l'hélice et une rectiligne (en phase) parallèle.

Dans le cas de la propagation le long de l'axe hélicoïdal  $Oz$ , comme  $\vec{D}$  est transverse, on le décompose sur  $C^+$  et  $C^-$  uniquement :

$$D = A C^- \exp^{i(K+q)z} + B C^+ \exp^{i(K-q)z}$$

par contre à cause des opérateurs  $T_{ij}^{\pm 1(2)}$ ,  $\vec{E}$  va se décomposer sur  $C^-$ ,  $C^+$  et  $R$  :

$$\begin{aligned} E = & \left( (\bar{\zeta} - \zeta^0)A + 2B\zeta^{-2} \right) C^- \exp^{i(K+q)z} + \left( (\bar{\zeta} - \zeta^0)B + 2A\zeta^{+2} \right) C^+ \exp^{i(K-q)z} \\ & + 2 \left( A\zeta^{+1} + B\zeta^{-1} \right) R \exp^{iKz} \end{aligned}$$

la composante éventuelle de  $\vec{E}$  parallèle à  $Oz$  (dans les smectiques  $C^*$ ) n'intervient pas dans les équations de propagation.







## Résumé

Dans une première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet de la longueur de la chaîne alcoyle et la position du fluor sur les propriétés physiques et sur la séquence des phases d'une nouvelle série monofluorée de CL. Les résultats montrent que la phase  $SmC^*_A$  est déstabilisée, une augmentation de la plage d'existence de la phase  $SmC^*_\alpha$  pour les chaînes de longueurs moyennes alors que pour les courtes chaînes seule la phase SmA est présente. Par ailleurs, l'étude du comportement du mode mou à basse fréquence combiné avec les résultats électriques et optiques nous ont permis d'établir le diagramme de phase (E, T) d'un composé choisi. Ce qui nous a permis de situer les phases de base et celles induites par le champ et de mieux interpréter le nombre de pics obtenu dans les expériences d'électro-optique.

Dans une deuxième partie, Nous avons étudié des composés présentant une haute chiralité et des molécules suffisamment allongées qui conduisent, la plus part du temps aux deux phases L et SmQ ou bien la phase  $SmC^*_A$ . La phase L est isotrope et présente un ordre chiral et smectique de courte portée et elle est dotée de PRO alors que la phase SmQ n'en présente pas à cause de son caractère uniaxe. Dans la phase  $SmC^*_A$ , les propriétés électro-optiques de la phase ferroélectrique induite sont de type super-paraélectrique déjà décrit dans les composés bananes.

Dans une dernière partie, nous avons étudié la propagation de la lumière le long de l'axe hélicoïdal dans les phases  $SmC^*$  et  $SmC^*_A$ . La décomposition du tenseur diélectrique dans une nouvelle base tensorielle nous a permis de retrouver les deux modes de propagation.

### Mots-clés

*Cristaux liquides, chiralité, électro-optique, PRO, diagramme de phase (E, T), modes propres*

---

## Summery

In a first part of this work, we studied the effect of the alkoxy chains length and the position of the fluor on the physical properties and on the sequence phases of a new monofluored LC series. As results, the  $SmC^*_A$  phase is destabilized, the temperature range of the  $SmC^*_\alpha$  phase increased for the middle length chains but for the shorter one, only the SmA phase is present. The study of soft mode behaviour at low frequency together with the electric and optic results let us to establish the phase diagram (E, T) of a chosen compound. This allowed us to situate the ground phases and those induced by the field and well interpret the number of picks gotten in the electro-optic experiences.

In a second part, we have reported on general characteristics of the L, SmQ and  $SmC^*_A$  phases in long and highly chiral compounds. The L phase is isotropic with a short range chiral and smectic order and presents an ORP whereas for the SmQ phase there is no ORP according to uniaxial character of the structure. In the  $SmC^*_A$  phase, the electro-optic properties of the ferroelectric induced phase are super-paraelectric type.

In a last part, we studied the light propagation along the helical axis in the  $SmC^*$  and  $SmC^*_A$  phases. The decomposition of the dielectric tensor in a new tensorial basis allowed us to find the two eigen modes of propagation.

### Keys words

*Liquid crystals, chirality, electro-optic, ORP, phase diagram (E, T), eigen modes*