

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE.

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Par **Yahia BOUSSOUALEM**

**Propriétés électro-optiques et diélectriques de cristaux
liquides photo-ferroélectriques.**

Soutenue 29 juin 2010

Devant la commission d'examen formée de :

MM	Maurizio Nobili	Professeur à l'Université de Montpellier 2	Rapporteur
	Jean Grenet	Professeur à l'Université de Rouen	Rapporteur
	Philippe Cluzeau	Maître de conférences à l'Université de Bordeaux 1	Examinateur
	Corinne Binet	Maître de Conférences à l'Université de Lille 1	Examinateur
	Jean-Marc Buisine	Professeur à l'Université de Lille 1	Directeur de thèse
	Mimoun Ismaili	Maître de Conférences à l'Université de Lille 1	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

A mon défunt Père,

A ma courageuse mère,

A mon frère et mes soeurs,

A Rachida

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires de l'Université de Lille 1, sous la direction de Messieurs Mimoun Ismaïli et Jean-Marc Buisine.

Je tiens à exprimer ici mes sincères remerciements à Monsieur Jean-Marc Buisine, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire ainsi que pour m'avoir fourni un sujet de recherche tout à fait intéressant et de la confiance qu'il m'a accordée.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur Ismaïli Mimoun pour le travail d'encadrement qu'il a fourni au quotidien durant toutes ces années de thèse. Sa capacité scientifique expérimentale et théorique ainsi que ses qualités humaines ont été une source constante de motivation.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait le Professeur Jean Grenet d'avoir accepté de juger mon travail et présider le jury de ma thèse. Je remercie également le professeur Maurizio Nobili pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mon travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Philippe Cluzeau, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Melle Corinne Binet pour avoir acceptée de participer au jury de ma thèse ainsi que pour les nombreuses, et passionnantes, discussions que nous avons pu avoir.

Je n'oublierai jamais l'aide précieuse de mon frère et collègue Monsieur Mourad. Boussoualem, Docteur en Physique pour ses précieux conseils dont il a su me faire bénéficier.

Merci en particulier aux professeurs Gille Joly et Noel Isaert avec qui j'ai eu le plaisir et la chance de partager des discussions intéressantes et fructueuses.

Je ne saurai oublier ici mes amis et collègues du Laboratoire qui ont permis que ce travail puisse se dérouler dans une bonne ambiance : A. Anakkar, F. Roussel, A. Allart, S. Meilen C. Gors, M. Deleplace, J. M. Deslandes, J. F. Tahon, J. F. Brun, J. Jeanfils et J. Lamiot, . . .

Je remercie pour leur sympathie, tous les enseignants et le personnel de l'UFR de Physique, avec lesquels j'ai travaillé en tant que "Attaché temporaire d'Enseignement et de Recherche".

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé d'une façon ou d'une autre au bon déroulement de cette thèse.

Table des matières

Remerciements	i
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1 GÉNÉRALITÉS SUR LES CRISTAUX LIQUIDES	9
1.1 Structure de quelques mésophases	11
1.1.1 La phase nématique (N)	12
1.1.2 Les phases smectiques	14
1.1.2.1 La phase smectique A (SmA)	14
1.1.2.2 La phase smectique C (SmC)	14
1.1.3 Effet de la chiralité sur les mésophases	14
1.1.3.1 La phase cholestérique N*	16
1.1.3.2 La phase smectique SmC*	16
1.1.3.3 Les phases anti-ferroélectriques	19
1.1.3.4 Phases à torsion par joint de grain (TGB)	20
1.2 Propriétés physiques des cristaux liquides ferroélectriques	23
1.2.1 Caractéristiques des mésophases	23
1.2.1.1 Biréfringence	23
1.2.1.2 Élasticité et orientation des cristaux liquides	24
1.2.2 Transition SmA-SmC* : modèle simplifié de LANDAU	26
1.2.2.1 Transition SmC*-SmA sans champ électrique	27
1.2.2.2 Effet d'un champ électrique statique	29
1.2.3 Propriétés électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques	29
1.2.3.1 L'effet Clark-Lagerwall dans les cellules SSFLC	29
1.2.3.2 L'effet DHF (Deformed Helix Ferroelectric)	31
1.2.3.3 Effet électroclinique	32

1.2.4	Propriétés diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques	34
1.2.5	Spectroscopie diélectrique	34
1.2.5.1	Mécanismes de relaxation diélectrique	35
1.2.5.2	Relaxation diélectrique	36
1.2.5.3	Application aux cristaux liquides	39
1.3	Le photochromisme	45
1.3.1	Définition	45
1.3.2	Les composés azoïques (azobenzènes)	47
1.3.2.1	Classification des composés azoïques	48
1.3.2.2	Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques	51

2 METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION THERMO-OPTIQUE ELECTRO-OPTIQUE ET DIELECTRIQUE 59

2.1	Introduction	61
2.2	Caractéristiques structurales et thermodynamiques	61
2.2.1	Températures de transitions et identification des mésophases	61
2.2.1.1	L'analyse enthalpique différentielle (AED)	61
2.2.1.2	L'observation par microscopie optique polarisant	61
2.2.2	Mesure du pas hélicoïdal	61
2.2.2.1	Méthode de Grandjean-Cano	62
2.2.2.2	Méthode de la réflexion sélective	63
2.2.2.3	Méthode de la goutte à surface libre	64
2.3	Mesures électro-optiques	65
2.3.1	Préparation des échantillons	65
2.3.1.1	Préparation des cellules	65
2.3.1.2	Alignement du cristal liquide dans les cellules	66
2.3.2	Mesures de l'angle d'inclinaison	66
2.3.3	Principe de mesure de la polarisation spontanée	67
2.3.4	Temps de réponse électrique τ et viscosité rotationnelle γ_{φ}	70
2.4	Mesures diélectriques	72
2.4.1	Dispositif de mesure diélectrique	72
2.4.2	Mesures des permittivités diélectriques	73

2.4.3	Exploitation des résultats	75
3	CARACTERISATION THERMO-PHYSIQUE OPTIQUE ET DIELEC-	
	TRIQUE	79
3.1	Introduction	81
3.2	Structure et propriétés du composé étudié	82
3.2.1	Présentation du composé	82
3.2.2	Propriétés mésomorphes	83
3.2.2.1	Microscopie optique en lumière polarisée	83
3.2.2.2	L'analyse enthalpique différentielle (AED)	84
3.2.3	Spectroscopie d'absorption UV-visible	86
3.3	Etude des propriétés structurales	87
3.3.1	Modifications structurales photoinduites dans les mésophases	87
3.3.2	Mesures du pas d'hélice dans la phase SmC*	91
3.3.3	Propriétés diélectriques de la phase SmC* photo-ferroélectrique	94
3.3.3.1	Modes de relaxation diélectriques observés	96
3.3.3.2	Etudes diélectriques sans irradiation	97
3.3.3.3	Etudes diélectriques sous irradiation UV	97
3.3.4	Propriétés électro-optiques de la phase SmC* photo-ferroélectrique	104
3.3.4.1	L'angle d'inclinaison	104
3.3.4.2	La polarisation spontanée	106
3.3.4.3	Temps de réponse	110
3.3.5	Effet de l'irradiation sur la viscosité et l'élasticité du cristal liquide	110
3.3.5.1	Mesure électro-optique de la viscosité rotationnelle	110
3.3.5.2	Détermination de la viscosité rotationnelle du mode de Golstone et de la constante élastique K_3	111
3.4	Conclusion	114
4	ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX : TAUX D'ISOMERI-	
	SATION ET EFFETS DE L'EPAISSEUR	119
4.1	Introduction	121
4.2	Evolution sous irradiation UV de la polarisation et des populations Trans et Cis	121
4.2.1	Choix de la méthode	121

4.2.2	Etude expérimentale de la polarisation spontanée en fonction du temps .	123
4.2.3	Modèle théorique	125
4.2.4	Analyses des résultats	126
4.3	Effets de l'épaisseur	130
4.3.1	Polarisation spontanée	130
4.3.2	Réponse diélectrique	135
4.4	Conclusion	138
		141
	CONCLUSION GÉNÉRALE	141

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail a été réalisé à l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM). Il concerne les études optiques, électro-optiques et diélectriques des cristaux liquides photosensibles. Il s'inscrit dans la nouvelle orientation thématique du laboratoire, qui concerne l'application des cristaux liquides dans le domaine du vivant ou du biomédical.

Les cristaux liquides, comme états de la matière, ont intrigué les scientifiques depuis leur découverte par F. Reinitzer en 1888. En cherchant à déterminer la structure du cholestérol, ce botaniste autrichien observa, en étudiant le benzoate de cholestérol, un premier point de fusion à 145,5°C. En augmentant la température, il remarqua que le liquide trouble devient limpide à 178,5°C [1]. En poursuivant ces études, O. Lehmann confirma les observations de Reinitzer et proposa l'appellation de cristaux liquides à ces états de la matière [2]. Mais c'est Friedel qui à partir de 1909 mena, le premier, une étude cristallographique de ces composés pour mettre en évidence le caractère discontinu des transformations lors du passage d'une phase à l'autre et qualifia ces états de la matière d'états mésomorphes [3]. L'observation à l'aide d'un microscope polarisant permit de révéler certaines caractéristiques des mésophases. Friedel en tira les deux premières classes des cristaux liquides : nématique et smectique. Le premier terme *nématique* a pour origine le mot grec "*nematos*" qui signifie "fil". Il est inspiré par l'observation, au microscope optique, de lignes de défauts qui ressemblent à des fils. Le second mot *smectique* vient du mot grec "*smēktikos*" et signifie savon par référence à la structure en couches de ces mésophases. Depuis, une pléthore de substances présentant des mésophases a été synthétisée. De tels matériaux ont été intensivement employés dans la fabrication d'afficheurs, dans le domaine de l'optique non linéaire et dans les nanotechnologies. L'intérêt de ces matériaux réside dans la facilité de leur mise en oeuvre et leur manipulation par des stimulus externes, tels que les champs électriques et magnétiques.

La remise en question des frontières traditionnelles, entre la physique-chimie et la biologie, liée à l'émergence des "nanosciences" a renouvelé l'intérêt pour ces matériaux. En effet, leurs stimulus ne se résument pas qu'aux champs électriques et magnétiques : des changements de couleur ou de conformation peuvent également être obtenus par leur illumination, permettant ainsi d'imaginer d'autres applications. Les cristaux liquides stimulés par la lumière sont appelés photosensibles, ils appartiennent à la grande famille des photochromes. Les molécules photochromes ont suscité et suscitent encore un grand intérêt d'un point de vue fondamental (compréhension des mécanismes, ...) et pour leurs utilisations dans de nombreuses applications.

Le photochromisme résulte d'une réaction photochimique réversible, pouvant avoir lieu dans des systèmes organiques ou non. L'excitation lumineuse entraîne un changement de conformation et de structure des molécules photochromes, qui s'accompagne d'une modification des états électroniques et par conséquent, d'un changement des propriétés optiques (coefficient d'absorption, indice de réfraction, ...) et chimiques (complexation, polarité, ...). Suivant l'amplitude de ces modifications structurales, la réaction photochrome peut se produire dans des milieux plus ou moins rigides (solution, cristal liquide, polymère, solide amorphe, solide cristallin).

Il est bien connu que de nombreuses réactions photochimiques peuvent mener au photochromisme, parmi lesquelles la photo-isomérisation Trans-Cis des azobenzènes : photo-réaction la plus étudiée ces dernières années. La molécule azobenzène et la plupart de ses dérivés peuvent s'isomériser dans les sens Trans→Cis et Cis→Trans par irradiation lumineuse de longueur d'onde λ caractéristique qui dépend de la nature du composé azoïque [4]. On qualifie souvent ces transformations d'isomérisation photochimique ou tout simplement de photo-isomérisation. Il existe également une possibilité d'isomérisation thermique dans le sens Cis→Trans due à la plus grande stabilité thermodynamique de la forme Trans par rapport à la forme Cis. Ainsi, le passage d'un isomère à l'autre est réversible et photo-contrôlable ce qui constitue la propriété la plus intéressante des composés azoïques.

Bien que la photo-isomérisation conduise à des changements de la forme moléculaire, les conséquences macroscopiques sur les propriétés des mésophases sont encore plus intéressantes. En effet, la photo-isomérisation, réversible dans les cristaux liquides, permet l'utilisation de la lumière comme un stimulus externe de contrôle ou de déclenchements de changements des propriétés physico-chimiques. C'est pour cette raison, que plusieurs groupes de recherches se sont intéressés, ces dernières années, à l'étude des systèmes azoïques présentant des phases cristallines liquides. Les applications des systèmes azoïques sont basées sur les modifications physico-chimiques associées à la réaction photochrome. Les azobenzènes sont des photochromes efficaces pour les modifications mécaniques du fait de l'isomérisation Cis-Trans et du changement de géométrie associés à cette réaction. Ikeda et al. ont utilisé un copolymère dans lequel le monomère comprend une unité azobenzène pour élaborer un film polymère sensible à la polarisation de la lumière [5]. Macroscopiquement, le film est constitué de domaines orientés aléatoirement, au sein desquels les molécules sont alignées. En sélectionnant une direction de polarisation de la lumière, l'isomérisation Cis-Trans des molécules s'effectue uniquement dans

les microdomaines où les molécules sont alignées selon la polarisation de la lumière. La contraction de la surface s'effectue alors selon cette même direction privilégiée, induisant une torsion du film. Plus récemment, Kobatake et al. ont montré la déformation réversible de la maille cristalline d'un monocristal rectangulaire de 300nm d'épaisseur lors d'un cycle d'irradiation à $\lambda = 366\text{nm}$, puis dans le visible ($\lambda > 500\text{nm}$) [6]. Le cristal se contracte, puis s'étire d'environ 7%. Cette application montre que la réponse à la lumière des composés cristaux liquides azoïques ne se résume pas à un simple changement de conformation : des contraintes mécaniques peuvent être obtenues, permettant d'imaginer des systèmes mécaniques tels des nanomachines ou des nanomoteurs.

La plupart des études consacrées aux systèmes azoïques se sont concentrées sur les températures de transitions de phases et les propriétés optiques de ces systèmes photosensibles, vue que ces caractéristiques sont critiques pour leurs applications dans différents dispositifs. Les effets de la lumière UV sur les comportements électro-optiques des systèmes azobenzènes ont également été rapportés par quelques groupes [7–9], étant donné que les propriétés électro-optiques de ces systèmes fournissent des informations essentielles concernant des applications possibles. La structure et les comportements électro-optiques des cristaux liquides azoïques ne sont pas les seuls paramètres qui changent sous l'effet de la lumière. D'autres propriétés physiques comme les fréquences et les amplitudes de relaxations diélectriques sont affectées par l'illumination de ces matériaux. Les mesures diélectriques donnent des informations utiles sur les propriétés dynamiques des matériaux. Cependant, des efforts modestes ont été faits pour étudier cet aspect [10, 11].

Le présent travail concerne l'étude des effets de la lumière sur les propriétés optiques, électro-optiques et diélectriques d'un cristal liquide pur, ferroélectrique et photosensible, en phase SmC^* . Même si les composés azobenzènes sont étudiés depuis des années, l'originalité de notre travail est de réaliser une étude qui regroupe à la fois les propriétés optiques, électro-optiques et diélectriques d'un composé azobenzènes présentant la phase SmC^* . Ce qui n'a jamais été fait jusqu'à maintenant à notre connaissance. Les réponses dynamiques du composé photo-ferroélectrique ont été étudiées, en phase SmC^* , par spectroscopie diélectrique. L'objectif initial était de mieux comprendre l'effet de la lumière UV sur les modes de relaxation diélectrique lors de la photo-isomérisation. Cette étude permettra de répondre à une multitude de questions telles que :

- quelles sont les paramètres physiques modifiés par l’irradiation UV ?
- quelles sont les conséquences de ces modifications sur la dynamique de ces systèmes ?
- quelle proportion de molécules se transforme sous une intensité lumineuse donnée ?
- la photo-isomérisation dépend-t-elle de l’épaisseur de l’échantillon ?
- ... etc.

Le premier chapitre de ce travail sera consacré à une description succincte des phases cristallines liquides les plus connues. L’accent sera mis sur la phase SmC*. Il sera montré comment la chiralité induit l’existence de dipôles permanents dans les molécules de cette phase. Nous rappellerons également quelques propriétés physiques fondamentales des cristaux liquides, ainsi que leurs propriétés électro-optiques et diélectriques. Une section de ce chapitre sera consacrée aux composés photochromes : les différents mécanismes d’isomérisation seront décrits après une présentation générale des propriétés physiques et optiques des composés azoïques.

Les différentes techniques expérimentales d’analyse et de caractérisation des cristaux liquides seront rappelées dans le deuxième chapitre. Nous rappellerons également, dans ce chapitre, la méthode de préparation des échantillons.

Le troisième chapitre sera consacré à l’étude expérimentale du cristal liquide photoferroélectrique 18A. Après avoir décrit le polymorphisme de ce composé, nous nous intéresserons à ces propriétés optiques sous les effets de la température et de la lumière visible et UV. Dans une seconde partie, nous présenterons les mesures des propriétés de relaxation diélectrique (mode de Goldstone) du cristal liquide étudié en phase SmC* sans et avec illumination UV. Les mesures électro-optiques seront ensuite décrites et analysées. Nous comparerons et discuterons ces résultats afin d’en tirer des conclusions sur les effets de la lumière UV (photo-isomérisation) sur la réponse diélectrique et électro-optique du composé étudié.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous développerons un modèle théorique qui permet de décrire l’évolution des populations des isomères Trans et Cis sous l’effet de la lumière entre les différents états. L’analyse des résultats expérimentaux, à l’aide de ce modèle, permettra d’expliquer les différents comportements observés expérimentalement dans le chapitre précédent. De plus ce modèle nous permettra de remonter aux paramètres caractéristiques de l’isomérisation sous l’effet de l’irradiation UV pour différentes températures. Les effets de l’épaisseur des cellules seront étudiés à la fin de ce chapitre.

Bibliographie

- [1] Reinitzer, F., *Monatsh. Chem.*, 1888, 9, p. 435.
- [2] Lehmann, O., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, 4, p. 462.
- [3] Friedel, G., *Ann. Phys.*, 1922, 18, p. 273.
- [4] Wildes, P. D., Pacifici, J. G., Irick, G. I., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, p. 2004.
- [5] Yu, Y. L., Nakano, M., Ikeda, T., *Nature*, 2003, 425, p. 145-145.
- [6] Kobatake, S., Takami, S., Muto, H., Ishikawa, T., Irie, M., *Nature*, 2007, 446, p. 778-781.
- [7] Lemieux, R.P., *Soft Matter*, 2005, 1, p. 348-354.
- [8] Saipa, A., Osipov, M. A., Lanham, K. W., Chang, C. H., Walba, D. M., Giesselmann, F., *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, p. 4170-4177.
- [9] Beyer, P., Krueger, M., Giesselmann, F., Zentel, R., *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, p. 109-114.
- [10] Luo, D., Deng, L., *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, p. 181104-3.
- [11] Nair, G.G., Hegde, G., Prasad, S.K., Negi, Y.S., *J. Phys. Cond. Matter.*, 2006, 18, p. 9415-9425.

Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES CRISTAUX LIQUIDES

Sommaire

1.1	Structure de quelques mésophases	11
1.1.1	La phase nématique (N)	12
1.1.2	Les phases smectiques	14
1.1.3	Effet de la chiralité sur les mésophases	14
1.2	Propriétés physiques des cristaux liquides ferroélectriques	23
1.2.1	Caractéristiques des mésophases	23
1.2.2	Transition SmA-SmC* : modèle simplifié de LANDAU	26
1.2.3	Propriétés électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques	29
1.2.4	Propriétés diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques	34
1.2.5	Spectroscopie diélectrique	34
1.3	Le photochromisme	45
1.3.1	Définition	45
1.3.2	Les composés azoïques (azobenzènes)	47

Ce chapitre est consacré à une présentation générale des cristaux liquides et plus particulièrement à l'introduction des notions nécessaires à la compréhension de ce mémoire. Dans un premier temps, l'état cristal liquide sera défini et les mésophases les plus connues décrites ; l'influence de la chiralité [1]¹ et les modifications structurales qui en découlent, notamment l'obtention des mésophases ferroélectriques, ainsi que les propriétés physiques résultantes seront rappelées. Dans un second temps, la notion de photochromisme [2] sera abordée. Un accent particulier sera mis sur les mésophases photosensibles à base de molécules qui présentent une liaison azoïque entre deux noyaux de benzène. Nous verrons comment l'irradiation lumineuse de longueur d'onde λ donnée entraîne une modification des états électroniques qui se traduit par un changement de conformation de ces molécules et par conséquent de la structure des mésophases qui se manifeste par une modification des propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

1.1 Structure de quelques mésophases

L'état cristal liquide (CL) est un état de la matière tout à fait particulier. En effet, comme son nom le suggère, il présente une ou plusieurs phases distinctes entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope. Ces phases intermédiaires ou mésophases [3], sont généralement optiquement anisotropes à la manière des solides cristallins, tout en possédant des propriétés mécaniques comme les liquides ordinaires [4]. Les composés qui présentent ces mésophases, possèdent des propriétés de symétrie intermédiaires entre celles d'un liquide isotrope et d'un solide cristallin.

Les molécules qui donnent naissance à ces états peuvent être de différentes formes : allongées ou en forme de bâtonnets (cristaux liquides calamitiques), en forme de disques (discoïques qui conduisent aux mésophases colonnaires), en forme de pyramides (pyramidique) ou encore en forme de bananes. Traditionnellement les cristaux liquides sont répartis en deux grandes familles : les thermotropes et les lyotropes. Les cristaux liquides thermotropes changent de phase en fonction de la température tandis que les lyotropes qui résultent d'un mélange de molécules amphiphiles et d'un solvant isotrope, sont sensibles à la concentration et à la température. C'est à la première classe de cristaux liquides avec des molécules de formes allongées (les calamitiques) que nous allons nous intéresser dans ce travail. Plus précisément nous étudierons les cristaux liquides thermotropes constitués de molécules de forme allongée, chirales et photosensibles.

¹Un objet est dit chiral lorsqu'il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

De nombreuses mésophases distinctes ont été mises en évidence (nématique, smectique,...). La représentation actuelle de la succession de ces mésophases fait appel à la notion d'ordre. Dans un cristal "normal", les molécules sont empilées régulièrement et périodiquement ; leur position et leur orientation moyennes étant ordonnées et fixes à longue portée. Le chauffage d'un composé présentant des mésophases se traduit par le passage par différentes mésophases moins ordonnées et se termine par la transition vers le liquide isotrope complètement désordonné. Les mésophases résultent ainsi, de la perte partielle de l'ordre positionnel et/ou orientationnel à longue portée des molécules. Selon l'organisation des molécules (ordre d'orientation et de position à une ou deux dimensions), on distingue plusieurs mésophases.

1.1.1 La phase nématique (N)

En abaissant progressivement la température à partir de la phase liquide isotrope, on observe d'abord la phase nématique, notée **N**. Cette phase est la mésophase la plus désordonnée. Le nom de la phase vient du mot grec "nematos" qui signifie fil. Il fait référence aux défauts topologiques qui s'étirent comme des filaments visibles au microscope optique polarisant dans cette phase. Ces lignes, appelées désinclinaisons, sont des défauts dans l'ordre orientationnel où la direction préférentielle n'est pas définie. La principale caractéristique de cette mésophase est la tendance des molécules à s'aligner le long d'une direction moyenne. Cette direction est arbitraire et sera représentée par le vecteur unitaire (\vec{n}) appelé directeur (Figure-1.1-(a)). La phase nématique possède donc un ordre orientationnel mais ne possède pas d'ordre de position. Il existe une infinité de distributions angulaires pouvant correspondre à un même directeur.

Qualitativement, la différence entre deux distributions traduit le degré d'alignement des molécules par rapport à \vec{n} . Le degré d'alignement se mesure à l'aide du paramètre d'ordre S défini par la relation (1.1) [4] :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

où θ est l'angle formé entre le grand axe moléculaire et le vecteur \vec{n} (Figure-1.1-(b))) et $\langle \rangle$ représente une moyenne d'ensemble. Ce paramètre d'ordre est une valeur moyenne sur les valeurs possibles de θ , pour toutes les molécules du cristal liquide. Pour un ordre orientationnel parfait, c'est-à-dire où toutes les molécules sont parfaitement parallèles entre elles (soit $\langle \cos \theta \rangle = 1$), l'amplitude du paramètre d'ordre S vaut 1. Par contre, pour un liquide isotrope où toutes

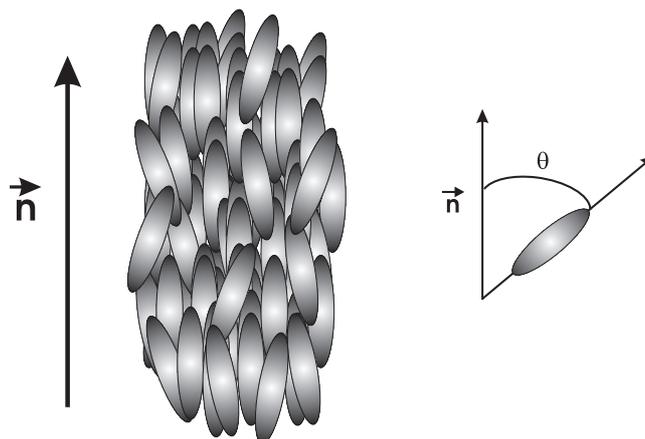
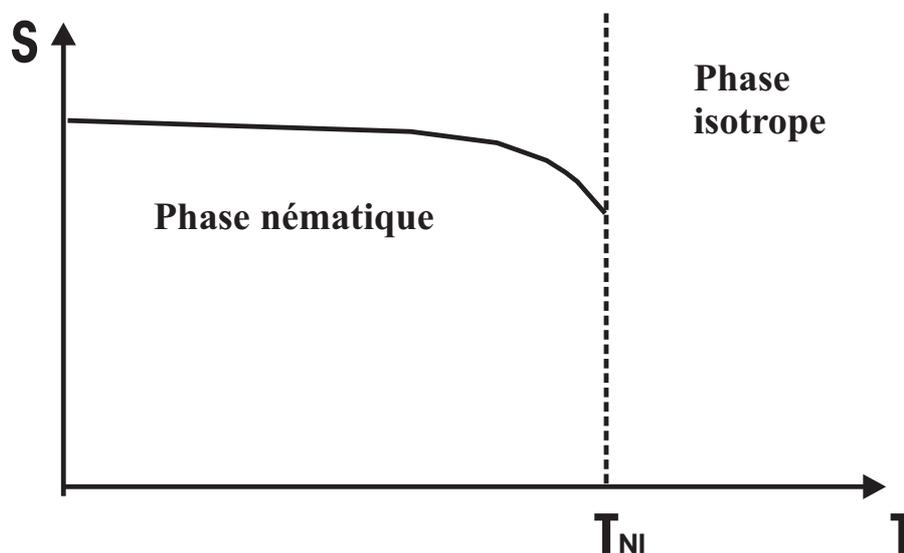


FIG. 1.1 – Représentation schématique d'une phase nématique.

les orientations moléculaires sont possibles ($\langle \cos\theta \rangle = 1/3$) la valeur de S est égale à zéro, ce qui correspond à un désordre orientationnel complet. La valeur de S varie typiquement entre 0.3 et 0.6 en phase nématique. Cette description est valable uniquement pour un cristal liquide nématique uniaxe. Les mesures du paramètre d'ordre S de la phase nématique peuvent se faire par des mesures de biréfringence ou par des expériences de diffusion des rayons X [6, 7], ces dernières montrent une légère divergence de S au voisinage de la transition isotrope - nématique révélant ainsi la nature du premier ordre de cette transition (Figure-1.2).

FIG. 1.2 – Evolution du paramètre d'ordre scalaire S en fonction de la température dans la phase nématique.

1.1.2 Les phases smectiques

Le mot smectique a pour origine le mot grec "Smectos" qui signifie savon. Il est fait référence aux propriétés mécaniques de ces mésophases qui rappellent celles des systèmes savonneux. Dans ces mésophases, les molécules s'arrangent en couches équidistantes ; elles possèdent donc une structure lamellaire. Localement les phases smectiques possèdent un ordre orientationnel comme la phase nématique. Ces phases se distinguent donc de la phase nématique par l'apparition d'un ordre positionnel caractérisé par une modulation périodique de la densité de masse le long d'un axe perpendiculaire aux plans des couches smectiques. Les molécules peuvent se déplacer au sein d'une couche, mais plus rarement entre les couches. Il existe un polymorphisme smectique : les différentes phases smectiques se différencient par le mode d'organisation des molécules à l'intérieur des couches.

1.1.2.1 La phase smectique A (SmA)

La phase SmA est, parmi toutes les phases smectiques, la moins ordonnée car il n'y existe aucun ordre de position à longue portée à l'intérieur d'une couche (Figure-1.3). Les molécules sont libres de s'y déplacer, comme dans un liquide. Notons que cette phase est également caractérisée par la direction du vecteur directeur \vec{n} , il est perpendiculaire aux plans des couches.

1.1.2.2 La phase smectique C (SmC)

La phase smectique C (notée SmC) se distingue de la précédente par l'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux couches d'un angle θ (Figure-1.4). Dans ce cas, le vecteur directeur \vec{n} n'est plus parallèle à la direction normale au plan des couches, notée z. Toutes les molécules (et donc \vec{n}) sont inclinées d'un angle θ par rapport à z. Cette angle est usuellement appelé angle d'inclinaison ou angle de tilt.

1.1.3 Effet de la chiralité sur les mésophases

Étant donné que la symétrie moléculaire a une influence sur la symétrie des mésophases, si nous introduisons dans la structure moléculaire un centre asymétrique, ou si nous dopons un matériau mésomorphe par une espèce chirale (qui n'est pas forcément mésomorphe), nous pouvons ainsi générer des mésophases asymétriques. Une torsion hélicoïdale apparaît alors dans les structures des mésophases présentées précédemment ; on obtient alors des phases cholestériques

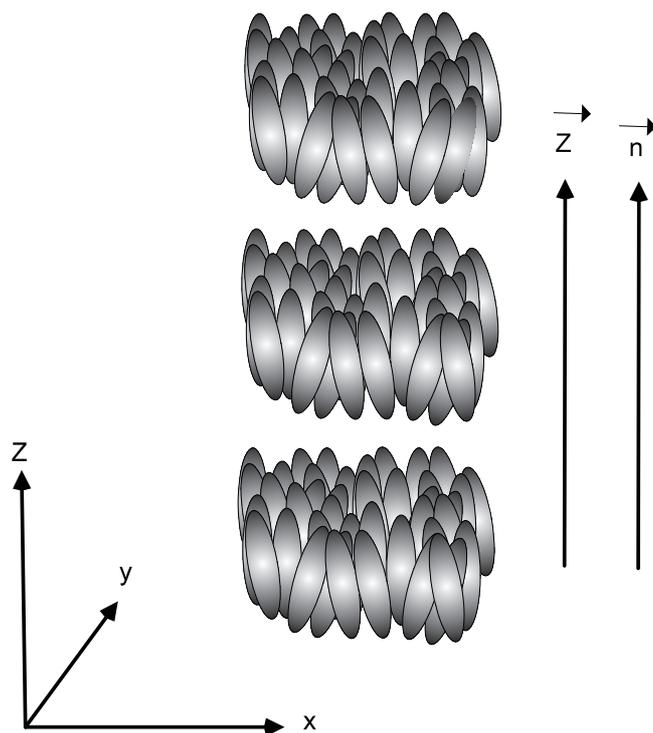


FIG. 1.3 – Représentation schématique de la phase smectique A (SmA).

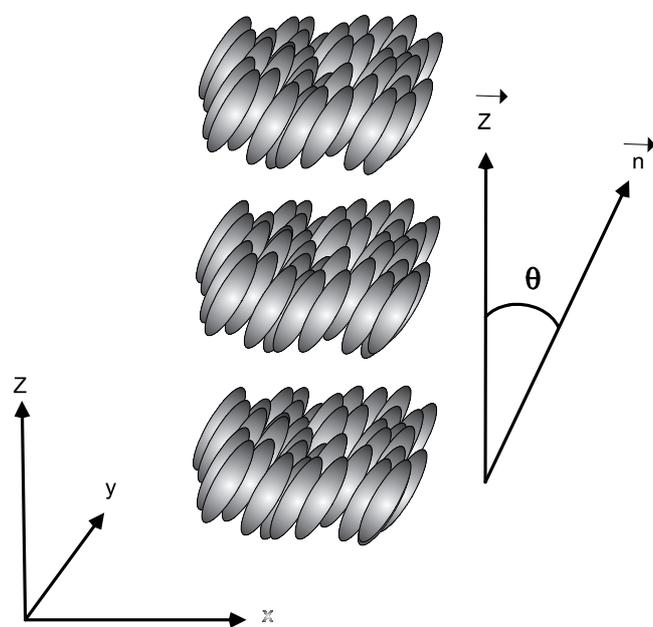


FIG. 1.4 – Représentation schématique de la phase smectique C (SmC).

(notée N^*) et smectiques torsadées [8] qui sont repérées par le symbole * (étoile).

1.1.3.1 La phase cholestérique N^*

Cette mésophase présente une structure hélicoïdale. Au sein de chaque plan, l'ordre est nématique mais la direction de \vec{n} n'est pas constante dans l'espace. En effet, d'un plan à l'autre, les molécules tournent autour d'un axe perpendiculaire que l'on nomme axe hélicoïdal ou axe de l'hélice [5] (Figure 1.5). Le pas hélicoïdal est défini comme étant la distance qui correspond à une rotation moléculaire de 360° . La structure se répète à chaque demi-pas à cause de l'équivalence entre les directions \vec{n} et $-\vec{n}$. Des phénomènes optiques intéressants comme la réflexion sélective se produisent quand la longueur d'onde λ de la lumière, en interaction avec le cristal liquide, est proportionnelle au pas hélicoïdal. Ce dernier constitue l'un des deux paramètres caractéristiques de ce type de mésophases et peut être mesuré. Le deuxième paramètre étant le sens de rotation de l'hélice. Le sens de rotation est gauche ou lévogyre si le cristal liquide (substance optiquement active) fait tourner le plan de polarisation de la lumière dans le sens inverse aux aiguilles d'une montre (sens antihoraire). Le sens de rotation est dit droit ou dextrogyre dans le cas contraire.

1.1.3.2 La phase smectique SmC^*

1.1.3.2.1 Structure

En présence d'un centre chirale en phase smectique C, les molécules acquièrent une rotation le long de la normale aux couches (rotation du vecteur directeur \vec{n}). Il en résulte une structure hélicoïdale, la mésophase obtenue est alors appelée smectique C^* (notée SmC^*) (Figure-1.6). Dans cette dernière, les molécules sont toujours organisées en couches. Le directeur \vec{n} des molécules est incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux couches smectiques. D'une couche à l'autre, ce dernier, tourne d'un angle ϕ (angle azimutal) autour de la normale aux couches (axe z). Comme en phase N^* , le pas hélicoïdal de la phase SmC^* correspond à une rotation de 360° du directeur \vec{n} . Ce dernier décrit un cône d'ouverture 2θ (souvent appelé cône smectique) [8].

1.1.3.2.2 Ferroélectricité de la phase SmC^*

Selon Meyer l'existence de la ferroélectricité dans les cristaux liquides smectiques chiraux se justifie par la prise en compte d'un argument de symétrie. Cet argument prévoit l'apparition dans certaines phases d'une polarisation permanente perpendiculaire au directeur (axe

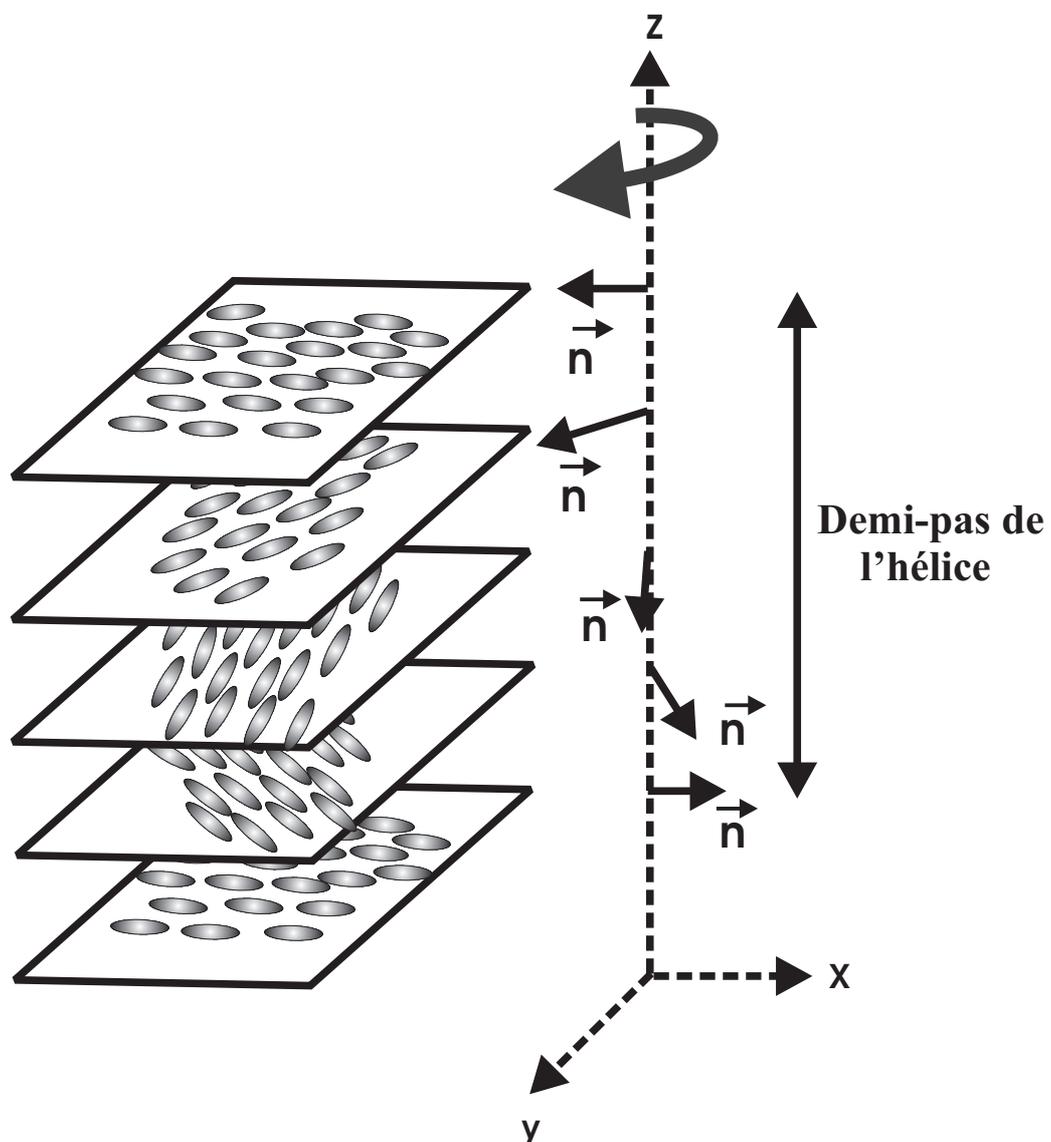


FIG. 1.5 – Représentation schématique de la phase cholestérique (N*).

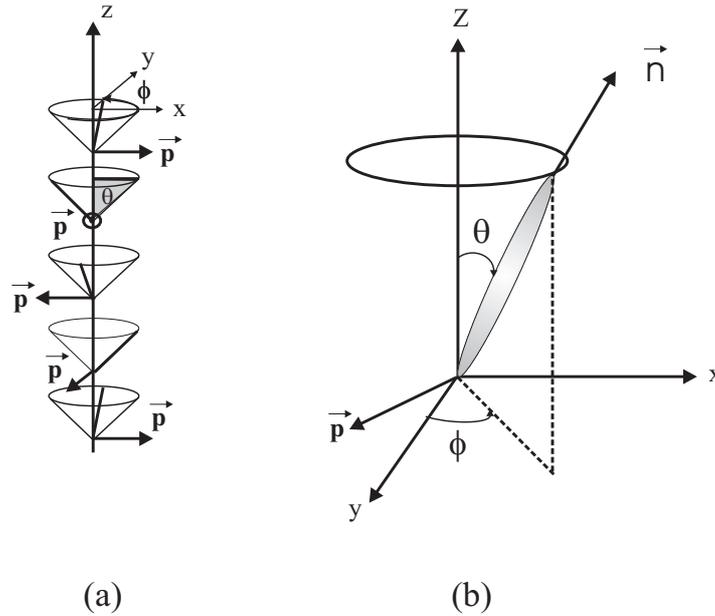


FIG. 1.6 – a) Structure hélicoïdale de la phase SmC*. Le vecteur polarisation est perpendiculaire au plan (\vec{n}, z) et tourne d'un angle ϕ d'une couche à la suivante. b) le vecteur polarisation et le vecteur (\vec{n}) .

molécule), et parallèle aux plans des couches smectiques [11]. Conformément au principe de Neumann, toute propriété physique macroscopique doit satisfaire aux propriétés de symétrie de la phase. C'est à partir de ce constat que Meyer chercha à trouver une mésophase présentant les différentes caractéristiques susceptibles de présenter de la ferroélectricité ; c'est-à-dire une phase ayant une symétrie autorisant la polarisation spontanée et composée de molécules porteuses de dipôles permanents. Son attention s'est portée sur la phase SmC*. En effet, l'existence d'un axe de symétrie de type **C2** dans cette phase entraîne l'apparition d'une polarisation spontanée locale \vec{P} à l'échelle de quelques couches smectiques.

Néanmoins, malgré l'existence de ces éléments de symétrie dans la phase SmC* (Figure 1.7), un échantillon macroscopique ne manifeste pas forcément une polarisation spontanée dans cette mésophase. En effet celle-ci s'annule à l'échelle macroscopique du fait de l'existence d'une hélice consécutive à l'introduction d'un centre moléculaire chiral (Figure 1.6). De ce fait, les contributions dipolaires présentes dans les couches s'annulent en volume. La phase SmC* est proprement dite héliélectrique. Les domaines ferroélectriques ne peuvent donc être observés qu'une fois la structure hélicoïdale supprimée (hélice déroulée).

Dans les cellules planaires de cristaux liquides SmC*, l'hélice peut-être déroulée soit par

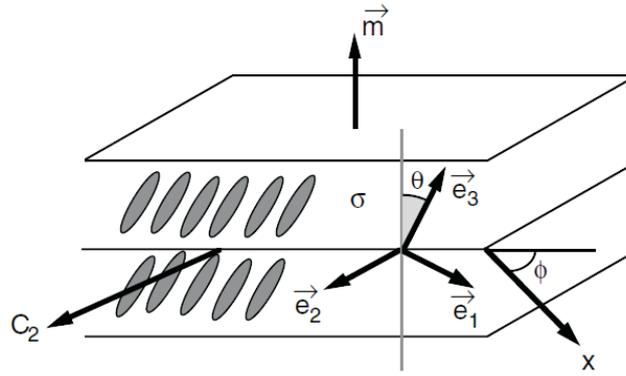


FIG. 1.7 – Éléments de symétrie de la phase smectique chirale : l'inversion I et l'axe C_2 . Les vecteurs \vec{e}_1 , \vec{e}_2 et \vec{e}_3 définissent les trois axes propres du tenseur diélectrique.

l'application d'un champ électrique, soit par le choix de cellules d'épaisseurs faibles. Un champ électrique externe \vec{E} appliqué à une cellule de SmC^* réoriente les molécules par couplage avec la polarisation locale \vec{P} [12]. Cette interaction entre le champ appliqué \vec{E} et les molécules se traduit par le déroulement de la structure hélicoïdale de la phase SmC^* . Néanmoins, une incompatibilité existe, dans les cellules réelles, entre la structure hélicoïdale et la couche superficielle homogène à cause de l'ancrage au niveau des surfaces. L'influence du confinement sur les propriétés macroscopiques peut se révéler prépondérante. De plus, en confinant les cristaux liquides SmC^* dans des cellules minces à ancrage planaire, Clark et Lagerwall inventèrent le dispositif SSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) [13]. Dans ce dispositif, la condition d'ancrage planaire imposée aux surfaces s'étend au volume, empêchant ainsi la formation de l'hélice naturelle de la phase SmC^* et mettant en évidence la ferroélectricité intrinsèque du composé présentant la phase SmC^* [13, 14].

1.1.3.3 Les phases anti-ferroélectriques

L'étude du composé 4-1-methylheptyloxycarbonyl 4'-octylbiphenyl-4-carboxylate (MH-POBC), réalisée par Chadani et al. [15] en 1989 a permis de mettre en évidence l'ordre antiferroélectrique dans les phases smectiques. Ces dernières sont des sous-phases de la phase classique SmC^* . La phase smectique C^* antiferroélectrique (notée SmC^*A) est caractérisée par une alternance de l'angle d'inclinaison moléculaire (angle de tilt θ) d'une couche à l'autre. Cette variation de l'angle de tilt ($\pm\theta$) entraîne une alternance du vecteur polarisation d'une

couche smectique à l'autre. La structure de cette mésophase antiferroélectrique (figure 1.8) peut être schématisée par deux structures ferroélectriques imbriquées l'une dans l'autre et déphasées l'une par rapport à l'autre [16,17]. Cela conduit à une orientation antiparallèle de la polarisation spontanée dans les plans successifs : il n'y a donc pas de polarisation spontanée permanente.

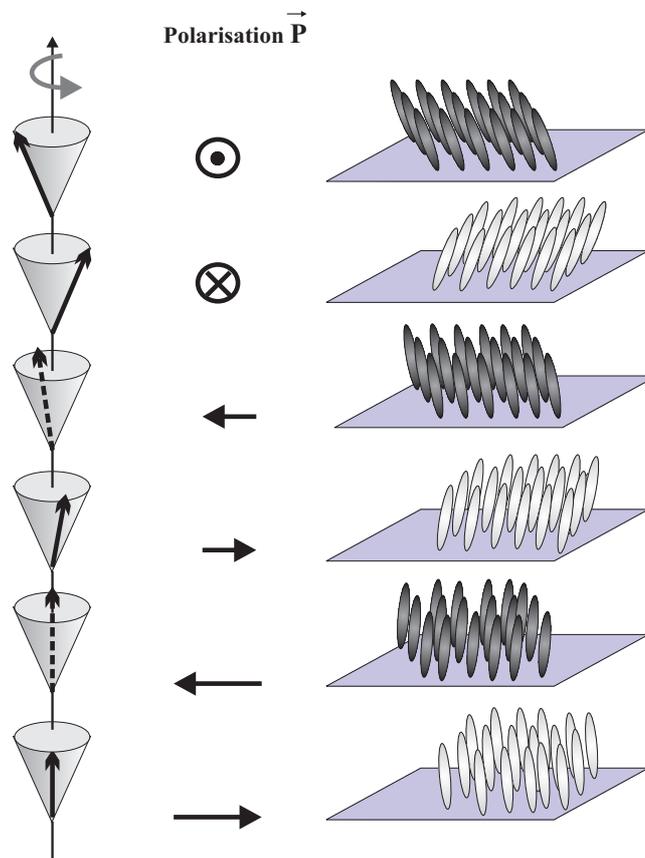


FIG. 1.8 – Structure hélicoïdale de la phase anti-ferroélectrique SmC^*A . La polarisation tourne parallèlement aux couches smectiques et perpendiculairement aux molécules.

Comme pour les cristaux liquides ferroélectriques, les directions de l'inclinaison moléculaire et de l'antipolarisation tournent, autour de la normale aux plans des couches, d'une paire de plans smectiques à la paire suivante. Si l'on applique un champ électrique externe, la phase antiferroélectrique devient ferroélectrique, mettant en évidence un comportement tristable [8].

1.1.3.4 Phases à torsion par joint de grain (TGB)

1.1.3.4.1 Défauts dans les phases smectiques chirales : dislocations vis et coin

La présence de défauts structuraux dans les systèmes organisés est caractérisée par une singularité du paramètre d'ordre. Ces défauts peuvent être ponctuels ou linéaires (disloca-

tions) [18]. Les deux types de défauts linéaires compatibles avec un réseau unidimensionnel sont les dislocations coins (figure 1.9(a)) et les dislocations vis (figure 1.9(b)). Ces défauts peuvent être construits géométriquement par le processus de Voltera qui consiste à découper le smectique selon un demi-plan et à effectuer une translation de l'une des parties limitées par ce dernier de n couches (avec n entier) dans la direction d'empilement des couches. Selon que la coupe se fait dans le plan des couches ou perpendiculairement à celui-ci, la dislocation sera, respectivement, de type coin ou de type vis. Le nombre n définit la force du défaut et la dislocation est représentée par le vecteur de Burgers \vec{b} orienté selon l'axe d'empilement des couches. On a alors la relation suivante entre l'amplitude de la déformation engendrée b (norme de \vec{b}) et n : $b = n d$, ou d est la périodicité smectique du système.

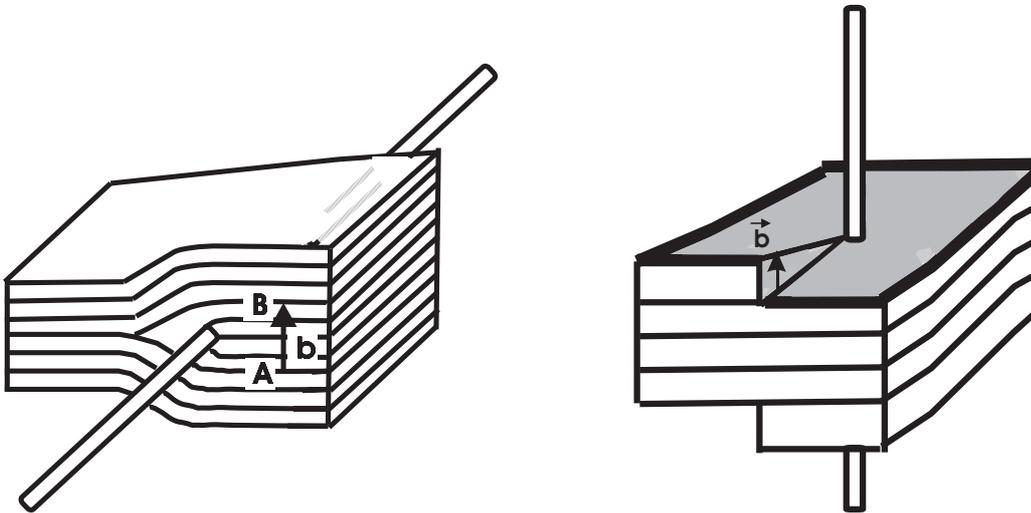


FIG. 1.9 – (a) Dislocation coin de vecteur de Burgers 4 dans un smectique construite par le processus de Voltera. (b) Dislocation vis de vecteur de Burgers 1 dans un smectique construite par le processus de Voltera.

Ces défauts apparaissent généralement du fait de l'application d'une contrainte extérieure mais dans certaines phases, ils surviennent spontanément au sein de l'échantillon à l'équilibre thermodynamique. C'est de ce dernier type de phase qu'il sera question dans ce qui suit.

1.1.3.4.2 Les phases TGBA et TGBC

Outre les phases chirales présentées précédemment, la chiralité moléculaire engendre d'autres mésophases grâce à la torsion et à la présence de défauts d'architecture moléculaire (dislocations coins et vis). Renn et Lubensky proposèrent une approche théorique de la structure de ces nouvelles phases [19]. Les auteurs imaginent alors une structure (figure 1.10) formée de plans

équidistants de dislocations vis parallèles entre elles au sein d'un plan. Ces plans de dislocations, ou joints de grains, séparent des blocs smectiques. Les couches sont inclinées d'un bloc à l'autre. Ils appellèrent cette phase TGB pour Twist Grain Boundary (phase smectique à torsion par joints de grains). La synthèse chimique de composés présentant les phases TGB est intervenue très rapidement après la prédiction de leur existence [20]. Depuis, plusieurs types de phases TGB ont été prédites théoriquement [21] et identifiées expérimentalement :

TGBA : Au sein de chaque bloc smectique, la symétrie est de type SmA [20].

TGBC : Au sein de chaque bloc smectique, la symétrie est de type smectique C [22].

TGBC* : Au sein de chaque bloc, la structure est celle d'un smectique chiral C [23].

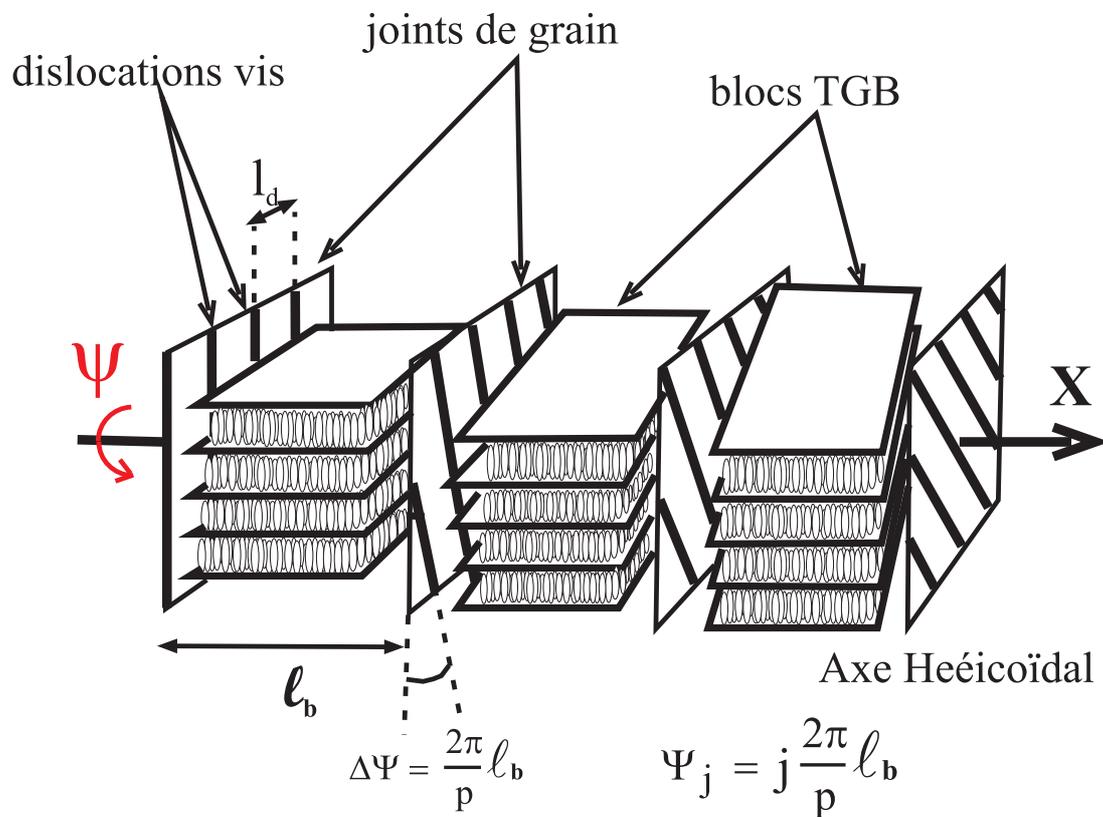


FIG. 1.10 – Structure de la phase TGB, prédite par Renn et Lubensky en 1988, faisant apparaître des blocs smectiques et des parois de dislocation .

Mise à part la structure hélicoïdale, la seule différence entre les trois phases TGBA, TGBC et TGBC* réside dans l'orientation des molécules par rapport à la normale aux couches. Elles sont respectivement équivalentes aux phases SmA, SmC et SmC*. Ces phases sont décrites par cinq paramètres : la distance entre deux dislocations vis adjacentes l_d , la distance entre deux

parois de dislocations ℓ_b qui correspond à la taille d'un bloc, la période des couches smectiques d , le pas hélicoïdal p et l'angle de rotation entre deux blocs consécutifs noté $\Delta\Psi$. Ces cinq paramètres sont constants, dans tout le volume, pour une phase donnée à une température fixe.

1.2 Propriétés physiques des cristaux liquides ferroélectriques

L'étude des cristaux liquides a pour moteur notamment leur utilisation dans le domaine de l'affichage qui s'appuie fortement sur la richesse de leurs propriétés optiques, diélectriques et mécaniques. Ce mémoire s'intéresse à l'étude de ces propriétés pour des composés cristaux liquides à la fois ferroélectriques et photosensibles. Avant d'aborder l'ensemble de ces propriétés, nous allons rappeler brièvement quelques notions fondamentales et nécessaires à la réalisation de ces études et à la compréhension du fonctionnement d'un dispositif à cristaux liquides.

1.2.1 Caractéristiques des mésophases

1.2.1.1 Biréfringence

Une onde électromagnétique incidente dans un milieu biréfringent se dédouble en deux ondes : une onde ordinaire et une onde extraordinaire, qui se propagent à des vitesses différentes. Les indices de réfraction principaux, ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e) sont liés aux vitesses de propagation des deux ondes. L'indice extraordinaire est mesuré si l'onde incidente est polarisée parallèlement à la direction du directeur ; l'indice ordinaire est mesuré si l'onde est polarisée perpendiculairement à la précédente. La birefringence maximale, Δn est définie comme étant la différence entre ces deux indices : $\Delta n = n_e - n_o$. Cette dernière dépend de la température et de la longueur d'onde. Expérimentalement, cette birefringence est relativement élevée à faible température (environ 0.1 à 0.2) et décroît rapidement à l'approche de la température de transition.

Pour les cristaux liquides en forme de bâtonnets, l'axe optique se confond en première approximation avec le directeur. Il est donné plus précisément par la direction moyenne des parties rigides des molécules, car c'est là que sont situés en général les groupements polarisables. Tout changement de la direction du directeur (par application d'un champ électrique par exemple) est accompagné par une modulation de la lumière transmise par le milieu cristal liquide.

1.2.1.2 Élasticité et orientation des cristaux liquides

1.2.1.2.1 Élasticité

A cause de l'élasticité des cristaux liquides, des distortions apparaissent, généralement, pour empêcher un alignement parfait sous une contrainte extérieure (surfaces et/ou champ électrique). Le comportement du cristal liquide sera donc déterminé si l'on prend en compte à la fois ses propriétés élastiques, les conditions limites imposées aux surfaces et/ou le champ électrique appliqué.

Les propriétés élastiques d'un cristal liquide nématique (par exemple et pour rester dans un cas relativement simple), ont été initialement décrites par Oseen [24] et Frank [25], dans le cadre de la théorie de l'élasticité d'un milieu continu. Trois types de distortions principales ont été introduites qui traduisent l'anisotropie des constantes élastiques du cristal liquide. Cette anisotropie traduit le fait qu'il est facile de déformer le champ du directeur selon certaines directions. Dans le cas des nématiques, les trois constantes élastiques principales (notées K_{11} , K_{22} et K_{33}) correspondent respectivement aux trois déformations de caractères différents du directeur : éventail ou gerbe (splay), torsion (twist) et courbure (bend). Ces trois déformations sont schématiquement illustrées dans la figure 1.11.

1.2.1.2.2 Orientation des cristaux liquides

L'étude expérimentale d'un cristal liquide nécessite la réalisation de cellules orientées par un alignement du directeur aux surfaces selon une direction définie. Dans le cas d'échantillons minces (de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns) l'alignement préférentiel du directeur sur une surface anisotrope se propage en volume à travers tout l'échantillon (milieu élastique). On distingue généralement deux types d'orientation selon l'angle que fait le directeur avec la surface : l'orientation planaire, où le directeur s'aligne parallèlement à la surface, et l'orientation homéotrope, où le directeur s'aligne perpendiculairement à la surface (Figure 1.12). Pour les phases smectiques, cela correspond à une direction des plans des couches respectivement perpendiculaire et parallèle aux surfaces. L'alignement planaire est souvent obtenu par dépôt de couches minces de polymères frottées et l'alignement homéotrope par le dépôt d'une fine couche d'un surfactant tel que le nHTAB (mélange alcool+HexadecylTrimethylAmmonium Bromide). Hormis les orientations planaire et homéotrope, il est également possible d'obtenir des angles intermédiaires entre le directeur et la surface. Pour la plupart des effets électro-optiques, ainsi

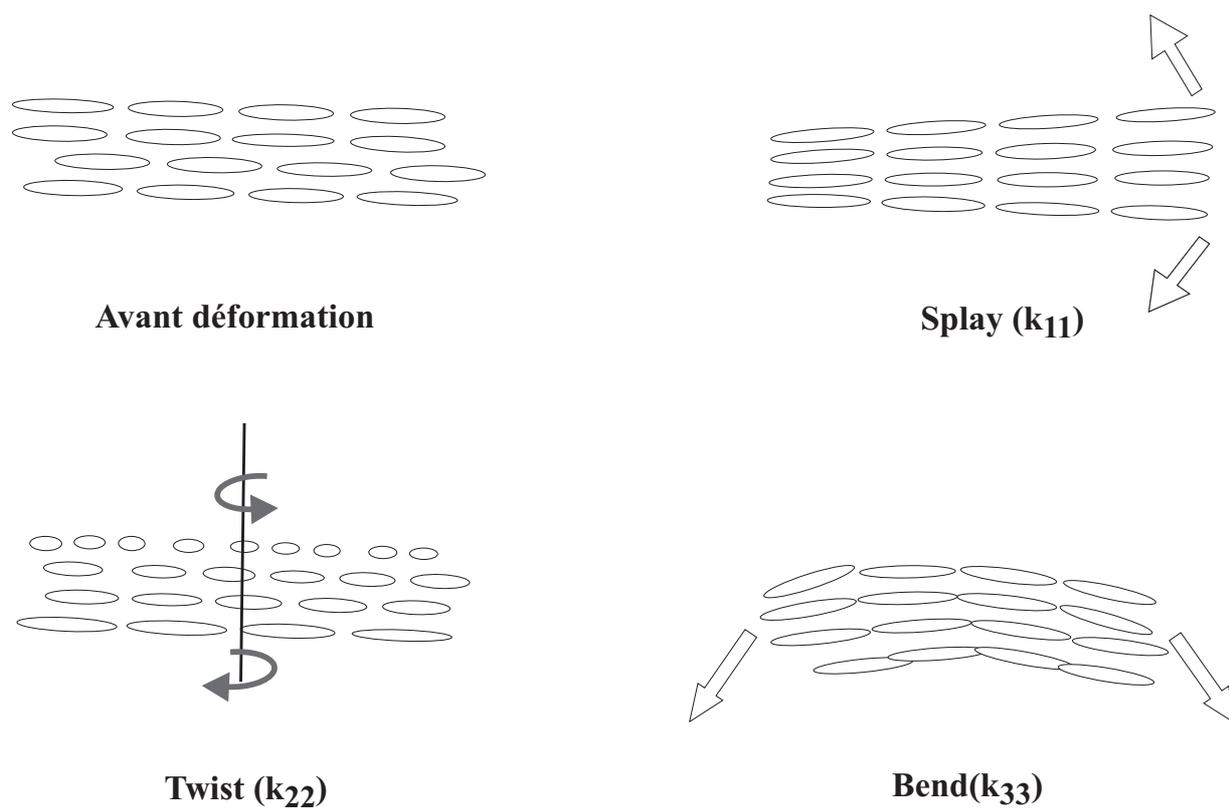


FIG. 1.11 – Les trois types de déformations principales d'un cristal liquide nématique aux quelles sont associées trois constantes élastiques différentes (K_{11} , K_{22} et K_{33}).

que pour le dispositif SSFLC, l'alignement recherché est planaire.

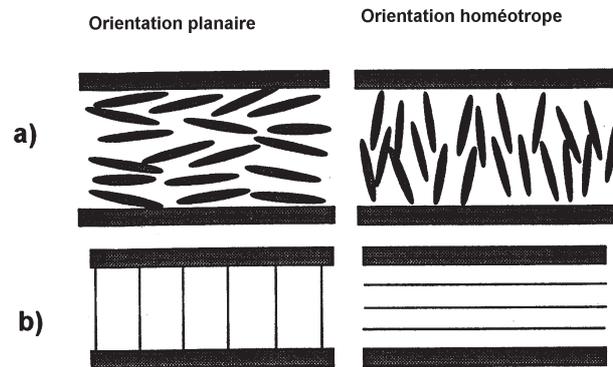


FIG. 1.12 – Orientations planaire et homéotrope. a) alignement du directeur et b) alignement des couches smectiques.

1.2.2 Transition SmA-SmC* : modèle simplifié de LANDAU

Thermodynamiquement, une phase stable à basse température possède une symétrie plus élevée; une transition de phase à plus haute température se traduit généralement par une perte de symétrie. Physiquement, chaque phase se caractérise par son paramètre d'ordre. Si la variation du paramètre d'ordre, lors d'une transition de phase, se fait de manière continue alors celle-ci est qualifiée du second ordre. Elle est du premier ordre si cette évolution se fait de manière discontinue.

Théoriquement, l'étude de la transition SmA-SmC* s'appuie sur la théorie de Landau [27,46] qui a été appliquée à d'autres transitions de phases observées dans les cristaux liquides [28,29].

La théorie de Landau relative à la transition de phase SmA-SmC fut proposée par Blinc dans le cas non chiral [32]. Idenbom et al. [33] se penchèrent quant à eux sur le problème relatif au cas chiral. Dans la phase SmA, le directeur moléculaire s'oriente perpendiculairement aux plans smectiques; il forme un angle θ avec la normale aux plans smectiques en phase SmC*. Cet angle θ (angle d'inclinaison) est nul dans la phase haute température (SmA) et non nul dans la phase de basse température (SmC*). Dans la théorie de Landau, les paramètres d'ordre primaire et secondaire, introduits pour caractériser la transition SmC*-SmA, sont respectivement l'angle de tilt θ et la polarisation P ; l'interaction de Van der Waals étant considérée comme trop faible

pour générer la transition SmA-SmC*. La transition se produit donc suite aux interactions quadripolaires induites par l'inclinaison du directeur moléculaire et non suite aux interactions des dipôles moléculaires transverses. Ceci montre que les paramètres d'ordre de cette transition sont une combinaison de l'angle d'inclinaison moléculaire θ et de la polarisation P_s .

Idenbon et al. ont réalisé une description thermodynamique complète de la transition de Landau. Pour une transition du second ordre, observé généralement expérimentalement lors des études de composés cristaux liquides, ils montrèrent qu'il n'existait pas d'invariance de troisième ordre dans le développement de l'énergie libre.

1.2.2.1 Transition SmC*-SmA sans champ électrique

Au voisinage de la transition, l'énergie libre G du cristal liquide peut prendre la forme décrite par la relation suivante :

$$G = \frac{1}{2}a P^2 + \frac{1}{4}b P^4 + \frac{1}{6}c P^6 \quad (1.2)$$

Dans cette relation, la polarisation P_s a été substituée à l'angle d'inclinaison (ou angle de tilt) en tant que paramètre d'ordre, car l'un et l'autre ont la même symétrie. Les paramètres $a = \alpha (T - T_c)$ où T_c représente la température de transition SmA-SmC* et T la température. Si la transition SmC*-SmA est du premier ordre le paramètre b est négatif ($b < 0$) et si elle est de second ordre il est positif ($b > 0$). L'évolution de la polarisation spontanée et de l'angle de tilt au voisinage de la température de transition SmC*-SmA sont représentés sur la figure 1.13.

Pour $b > 0$ et $(T - T_c) \simeq 0$, le terme d'ordre 6 de l'énergie libre peut être négligé (P petit). Dans ces conditions, la minimisation de l'énergie libre permet de relier les paramètres α et b , ce qui conduit à la valeur de la polarisation spontanée à l'équilibre :

$$P_s = \epsilon_0 \chi C \theta \quad (1.3)$$

avec

$$\theta = \sqrt{\frac{\alpha}{b}(T_c - T)} \quad (1.4)$$

Les variations de l'énergie libre G en fonction de la polarisation P sont représentées sur la figure 1.14. Cette figure montre l'existence de deux phases : la première phase ferroélectrique pour $T < T_c$ et la seconde phase paraélectrique pour $T > T_c$.

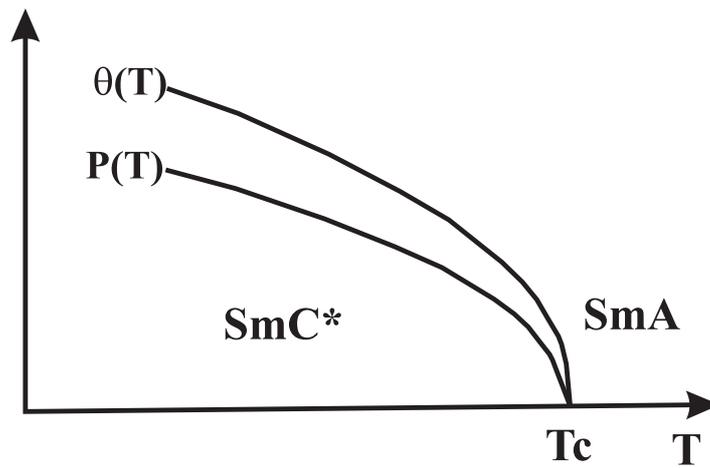


FIG. 1.13 – Allures la polarisation spontanée $P(T)$ et de l'angle de tilt $\theta(T)$ selon la théorie simplifiée de Landau.

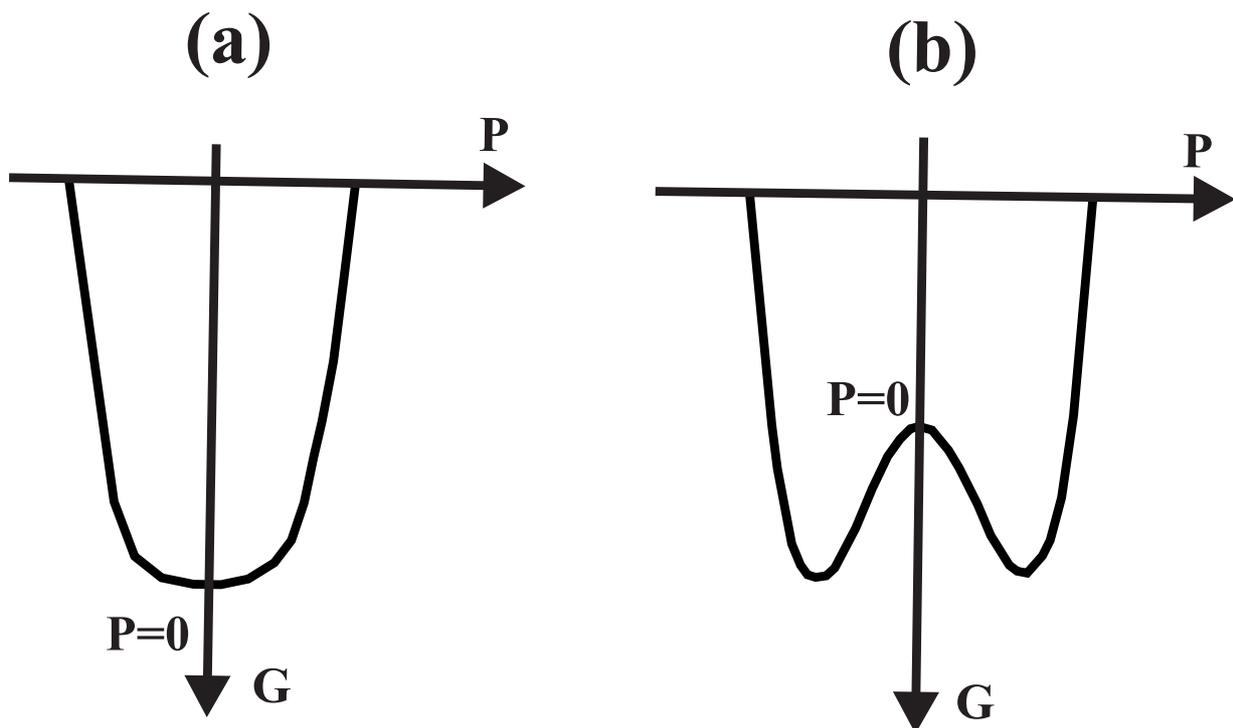


FIG. 1.14 – Allure de l'énergie libre G en fonction de la polarisation P : (a) dans la phase paraélectrique ; (b) dans la phase ferroélectrique.

A l'équilibre, la polarisation P peut prendre deux valeurs ($+P, -P$) dans la phase ferroélectrique correspondant à deux valeurs d'angle de tilt ($+\theta, -\theta$). Ces deux valeurs sont associées aux deux minima de l'énergie libre G (bistabilité). En revanche, G présente un seul minimum dans la phase paraélectrique ($P = 0$), par conséquent $\theta = 0$. Notons que cette description n'est valable que dans le cas où la structure est totalement déroulée. Ce cas de figure est accessible par une réduction de l'épaisseur de la cellule. La présence d'une hélice en volume annulerait la polarisation macroscopique P comme nous l'avons signalée auparavant.

1.2.2.2 Effet d'un champ électrique statique

Si l'on applique un champ électrique \vec{E} perpendiculaire à la structure hélicoïdale d'une phase SmC^* , le couplage du champ avec la polarisation dans chaque couche provoque un mouvement collectif des molécules autour de la normale aux plans afin d'aligner les dipôles transverses dans la direction du champ. L'énergie libre du système s'exprime par la relation suivante (1.5) :

$$G = \frac{1}{2}aP^2 + \frac{1}{4}bP^4 - PE \quad (1.5)$$

Ces mouvements des molécules autour du cône smectique se traduisent par une modification de l'énergie libre qui a pour conséquence de favoriser l'une des deux valeurs de polarisation ($-P$ ou $+P$) (figure 1.15). Minimiser l'énergie G revient donc à orienter la polarisation dans la direction et le sens du champ électrique appliqué.

1.2.3 Propriétés électro-optiques des cristaux liquides ferroélectriques

1.2.3.1 L'effet Clark-Lagerwall dans les cellules SSFLC

Cet effet est observé dans les cellules dites SSFLC dont l'épaisseur est inférieure au pas hélicoïdal [13, 34]. Les molécules sont en configuration planaire dans ces cellules. Les forces d'ancrage sont transmises dans le volume empêchant ainsi la formation de la structure hélicoïdale : on peut alors observer des domaines ferroélectriques séparés par des défauts et associés à deux états de polarisation opposée (figure 1.16). Dans de tels échantillons, la structure obtenue ressemble à une étagère de livres (souvent appelée "structure bookshelf" ou "bookshelf geometry"). L'inversion du champ électrique appliqué dans la phase ferroélectrique provoque le passage d'un état à un autre par retournement de la polarisation et une commutation du

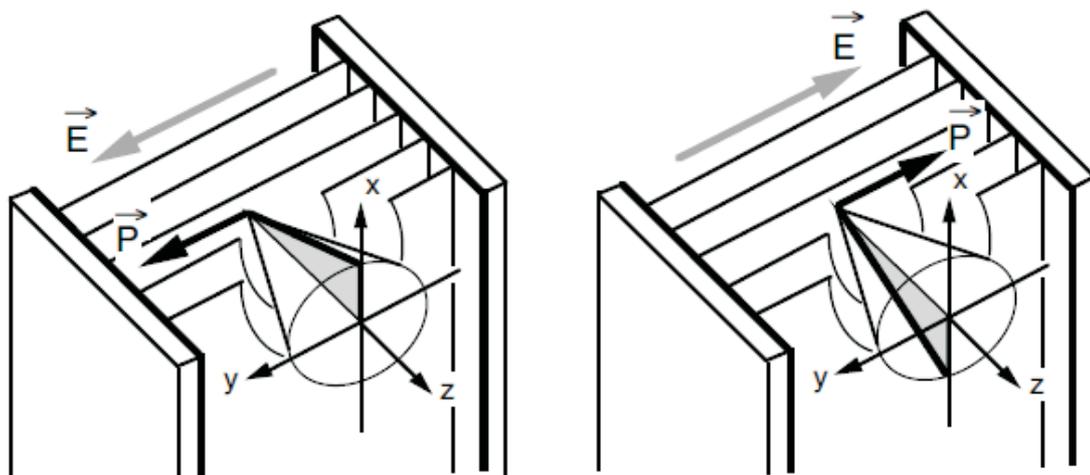


FIG. 1.15 – Basculement des molécules de cristal liquide observé sous l'action d'un champ électrique. Le vecteur polarisation s'aligne parallèlement au champ appliqué.

directeur sur le cône smectique entre les deux états stables : cet effet est appelé "Clark-Lagerwall".

Quand une tension V est appliquée entre les deux électrodes, le champ électrique \vec{E} résultant favorise l'un des deux états en fonction de sa direction (figure 1.15). Inverser la direction du champ électrique \vec{E} appliqué entraîne une rotation des molécules d'un angle azimutal ϕ autour du cône smectique, par couplage de la polarisation moléculaire avec le champ \vec{E} .

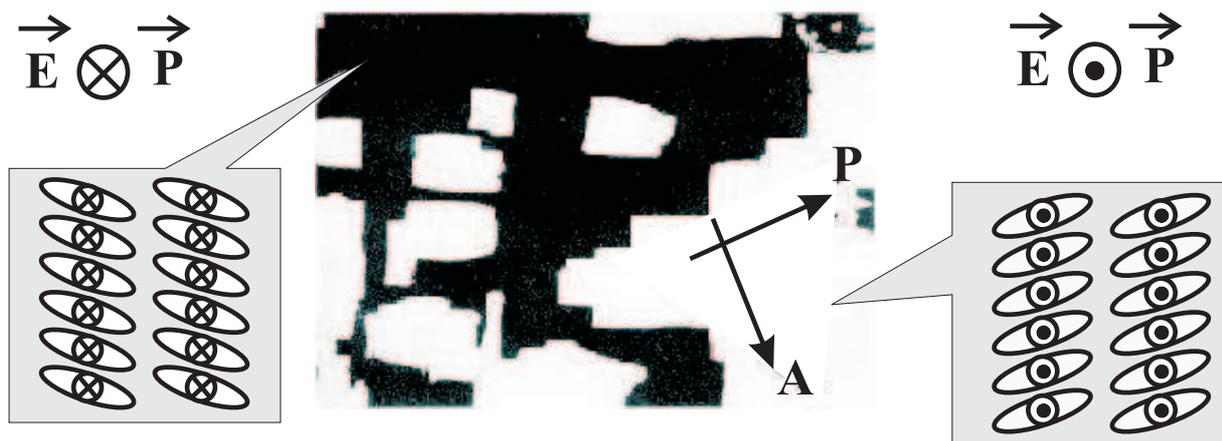


FIG. 1.16 – Domaines ferroélectriques séparés par des défauts et associés aux deux états opposés de polarisation.

Cette rotation des molécules d'un angle azimutal ϕ est assimilable au basculement d'un

angle de tilt θ vers $-\theta$, entraînant une rotation de l'axe optique moyen de l'échantillon d'un angle 2θ . Il suffit alors de placer une cellule de cristal liquide entre deux polariseurs croisés, et cette rotation entraîne un changement de l'intensité lumineuse transmise. Cet effet est à la base du fonctionnement des afficheurs à cristaux liquides ferroélectrique bistables (figure 1.15).

Ce mécanisme nécessite une amplitude du champ appliqué supérieure à une valeur minimale appelée champ seuil (E_s), ce dernier dépend de l'énergie d'ancrage W_s des molécules sur la surface et de la polarisation spontanée P_s . Le champ seuil E_s est donné par la relation 1.6 ci-dessous [35] :

$$E_s = \frac{W_s}{d \cdot P_s} \quad (1.6)$$

d étant l'épaisseur de la cellule. Le temps de réponse, τ_s , d'un tel dispositif est inversement proportionnel au champ électrique appliqué E et à P_s [35] :

$$\tau_s = \frac{\gamma}{P_s \cdot E} \quad (1.7)$$

γ étant la viscosité rotationnelle. Comparé au temps caractéristique des nématiques, τ_s est relativement faible ; il varie généralement entre quelques dizaines de micro-secondes et quelques centaines de micro-secondes soit trois ordres de grandeurs plus faibles qu'un afficheur nématique. Ceci rend ces dispositifs tout à fait avantageux dans le domaine de l'affichage à cadence rapide.

Dans tout ce qui vient d'être dit, nous avons supposé que l'application du champ n'entraîne pas de variation de l'angle d'inclinaison moléculaire θ . Ce qui revient à supposer que la polarisation induite par le champ est beaucoup plus faible que la polarisation spontanée ; cette hypothèse reste vérifiée, excepté aux abords immédiats de la température de transition vers la phase haute température.

1.2.3.2 L'effet DHF (Deformed Helix Ferroelectric)

Lorsqu'on applique à une cellule de cristal liquide en phase SmC* ferroélectrique un champ électrique perpendiculaire à l'axe hélicoïdal, l'évolution de l'angle azimutal ϕ est modifiée le long de cet axe. Il en résulte une réorientation de l'axe optique, faisant un angle non nul avec la normale aux couches smectiques. Cet effet, a été présenté et discuté pour la première fois par Ostrovski et al. [36]. Il est dû à une déformation de l'hélice dans la phase SmC* lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'échantillon [37, 38]. Ces dispositifs nécessitent une orientation

planaire de l'échantillon et un pas d'hélice inférieur à l'épaisseur de la cellule afin que la structure hélicoïdale reste enroulée. L'axe optique et la normale aux couches sont alors confondus. Pour un champ appliqué de faible amplitude par rapport au champ critique E_c , l'angle de réorientation de l'axe optique dépend linéairement de l'amplitude de ce champ.

Dans une configuration plane en l'absence d'un champ électrique appliqué la structure hélicoïdale est soumise aux seules forces élastiques. L'application d'un champ électrique, supérieur au champ critique E_c , déforme l'hélice. L'expression de E_c et du temps de réponse caractéristique sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{\pi^2 K \theta^2 q^2}{16 P} \\ \tau_G &= \frac{\gamma_G}{K \cdot q^2} \end{aligned} \quad (1.8)$$

γ_G est la viscosité rotationnelle, K étant la constante de rappel élastique, $q = \frac{2\pi}{p}$ où p est le pas hélicoïdal. τ_G est le temps de réponse caractéristique de cet effet, il est indépendant de la polarisation spontanée et du champ électrique appliqué.

1.2.3.3 Effet électroclinique

La transition de la phase ferroélectrique SmC^* vers la phase paraélectrique SmA est une transition de deuxième ordre (comme nous l'avons rappelé précédemment). Dans la phase SmA , la susceptibilité électrique croît rapidement à l'approche de la transition. Cette évolution s'explique par l'augmentation de l'amplitude des fluctuations de l'angle d'inclinaison des molécules en phase SmA (figure 1.17) quand on s'approche de la phase SmC^* .

Dans la phase SmA , ces fluctuations sont contrariées par une force de rappel élastique qui tend à maintenir les molécules dans une position orthogonale aux couches smectiques ($T \gg T_c$). Ces forces élastiques subissent néanmoins un relâchement lorsqu'on s'approche de la température de transition, T_c , et deviennent presque nulles à T_c , provoquant ainsi la transition vers la phase SmC^* . Or, compte-tenu de la relation qui lie l'angle d'inclinaison à la polarisation, les fluctuations du tilt moléculaire dans la phase SmA s'accompagnent de fluctuations locales croissantes de la polarisation. Ceci se traduit par le comportement quasi-divergent de la susceptibilité diélectrique à l'approche de T_c (figure 1.17).

L'application d'un champ électrique perpendiculaire au directeur moléculaire a pour conséquence l'augmentation des fluctuations locales de la polarisation ; le couplage entre la pola-

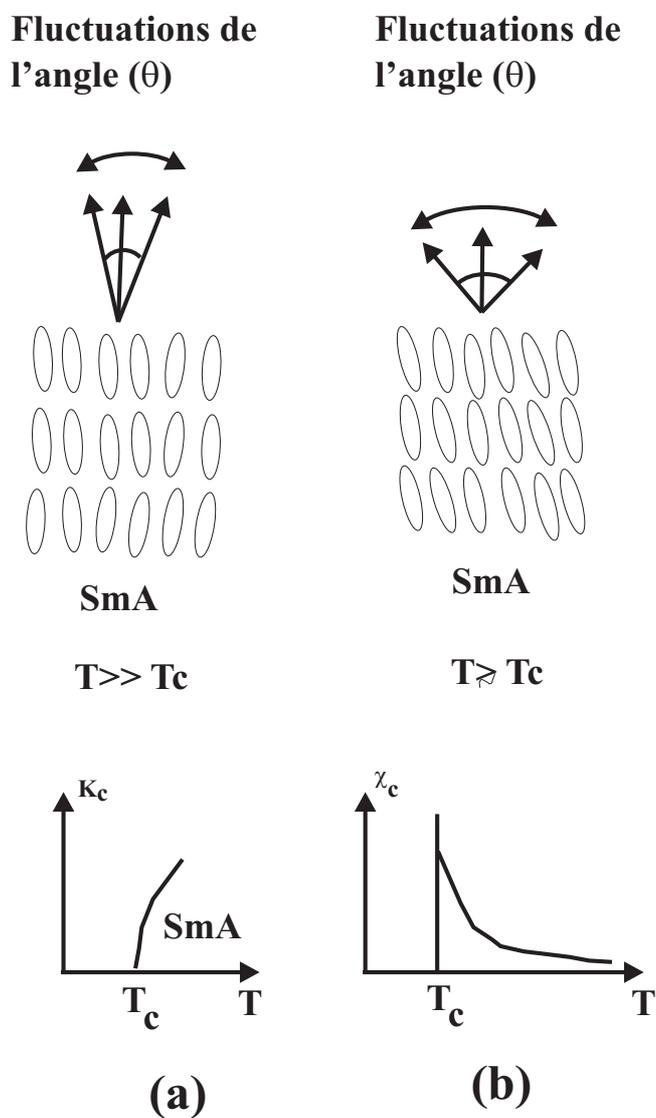


FIG. 1.17 – Fluctuation, en phase SmA, de l'angle θ pour $T \gg T_c$ et pour $T \gtrsim T_c$. Comportements au voisinage de T_c : (a) de la constante élastique (b) de la susceptibilité électrique.

risation et l'angle d'inclinaison conduit à un accroissement de l'amplitude de l'angle de tilt. L'induction d'un angle d'inclinaison moléculaire par un champ électrique appliqué s'appelle l'effet électroclinique. Cet effet a été observé pour la première fois par Garoff et Meyer [39, 40] en 1977. Il est lié par ailleurs à un mécanisme de relaxation diélectrique, appelé mode mou, au voisinage de la transition SmC*-SmA. L'observation de l'effet électroclinique a lieu dans une cellule de géométrie plane entre analyseur et polariseur croisés. L'angle d'inclinaison induit est proportionnel à l'amplitude du champ électrique appliqué :

$$\theta = e_C \cdot E \quad (1.9)$$

$$\text{avec } e_C = \frac{\chi_\infty C}{\alpha(T - T_c) + K q^2}$$

où T_c est la température de la transition SmA-SmC*, α une constante positive, χ_∞ la susceptibilité diélectrique, K la constante de rappel élastique, $q = \frac{2\pi}{p}$ et C la constante piézoélectrique ; e_C est appelé coefficient électroclinique. Le temps de réponse caractéristique τ_s de ce processus est indépendant du champ électrique appliqué :

$$\tau_s = \frac{\gamma_s}{\alpha(T - T_c) + K q^2} \quad (1.10)$$

où γ_s est la viscosité associée à ce phénomène. Les relations précédentes montrent que plus on s'approche de la transition de phase SmC*-SmA, plus l'effet électroclinique est important et lent.

1.2.4 Propriétés diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques

1.2.5 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est l'étude de l'interaction onde électromagnétique-matière. Elle se fait en fonction de la fréquence et de la température. Les parties réelles $\epsilon'(f, T)$ et imaginaire $\epsilon''(f, T)$ de la permittivité diélectrique complexe sont des grandeurs macroscopiques dépendant du couplage entre le champ électrique extérieur appliqué, les charges mobiles et les moments dipolaires présents dans le matériau. Dans le cas des cristaux liquides, les mesures de $\epsilon'(f, T)$ et $\epsilon''(f, T)$ permettent d'une part de préciser la dynamique moléculaire au sein du matériau à partir des paramètres caractéristiques (amplitude et fréquence critique) des mécanismes de relaxation mis en évidence et d'autre part d'interpréter les résultats expérimentaux

en prenant en compte l'arrangement dipolaire (ordre ferroélectrique), la nature des phases, ...

1.2.5.1 Mécanismes de relaxation diélectrique

La relaxation diélectrique concerne l'étude des mécanismes de ré-orientation dipolaires [38, 41]. Les dipôles concernés sont soit les molécules elles-mêmes, soit les dipôles élémentaires portés par certaines parties des molécules.

1.2.5.1.1 Polarisation diélectrique statique

La propriété d'orientation des dipôles sous l'action d'un champ électrique \vec{E} se traduit par la permittivité diélectrique ϵ du matériau. On peut exprimer les relations constitutives reliant les vecteurs champ électrique \vec{E} , déplacement électrique \vec{D} et polarisation statique \vec{P} [42, 43], soit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.11)$$

et

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (1.12)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et χ est la susceptibilité diélectrique. Pour des milieux homogènes isotropes et linéaires, χ est un scalaire, soit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (1.13)$$

où ϵ_r est appelée constante diélectrique ou permittivité relative statique

Si le milieu est anisotrope, la susceptibilité est un tenseur $\overline{\overline{\chi}}$:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \overline{\overline{\chi}} \vec{E} \quad (1.14)$$

Du point de vue microscopique, plusieurs phénomènes interviennent sous l'effet d'un champ électrique et contribuent à la polarisation diélectrique :

- la polarisation électronique P_e est due au déplacement et à la déformation du nuage électronique,
- la polarisation atomique ou ionique P_a est due aux déplacements des atomes ou des ions,
- la polarisation orientationnelle \vec{P}_o a pour origine l'alignement des dipôles permanents sous l'action du champ électrique appliqué. Cette dernière existe donc uniquement dans les milieux polaires ; elle dépend de la température et de la fréquence du champ appliqué.

Sous l'action d'un champ électrique continu externe, l'échantillon se polarise et après un temps suffisamment long, la polarisation statique du diélectrique résulte de la somme vectorielle des polarisations liées aux divers mécanismes de relaxation :

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_o \quad (1.15)$$

On peut donc noter que tous les mécanismes contribuent à la polarisation.

1.2.5.1.2 Polarisation diélectrique dynamique et permittivité complexe

Si on applique au matériau un champ électrique alternatif de fréquence f , la polarisation du milieu est alors fonction de f . Aux basses fréquences, tous les mécanismes contribuent à la polarisation et celle-ci reste en phase avec le champ excitateur. Aux plus hautes fréquences, l'inertie des molécules ne leur permet plus de suivre les variations, assez rapides, du champ appliqué ; il en est de même pour la polarisation. Ce qui se traduit par un retard entre l'orientation moyenne du moment dipolaire et le champ électrique appliqué (déphasage entre \vec{P} et \vec{E}). Il y a absorption de l'onde électromagnétique, \vec{P} est alors caractérisée par la permittivité complexe ϵ^* :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon^* - 1) \vec{E} \quad (1.16)$$

où $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$

Les composantes réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' sont caractéristiques des phénomènes de dispersion et d'absorption. L'étude de la polarisation est donc fortement liée de l'étude à la permittivité diélectrique, grandeur et directement accessible à la mesure.

1.2.5.2 Relaxation diélectrique

La théorie de la relaxation a pour objet de décrire les mécanismes à l'échelle moléculaire qui conduisent à des expressions d'une fonction de réponse macroscopique, $\phi(t)$ du milieu. La fonction $\phi(t)$ exprime la loi de retour à l'équilibre d'une population de dipôles après suppression du champ excitateur. $\phi(t)$ dépend du modèle choisi.

Le modèle de Debye [41] formule la proportionnalité entre la polarisation initiale $P(t_0)$ et la polarisation $P(t)$ à un instant t après la suppression du champ excitateur. Debye considère que la fonction réponse $\phi(t)$ est une exponentielle décroissante, caractérisée par un temps de relaxation τ , qui décrit le retour à l'équilibre thermodynamique des moments dipolaires

permanents après coupure du champ électrique à l'instant $t = 0$:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}(t_0) \cdot \phi(t) \quad (1.17)$$

avec $\phi(t) = \exp(-\frac{t}{\tau})$.

La permittivité complexe et la fonction réponse de la polarisation orientationnelle sont reliées par une transformée de Laplace complexe [10] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) L_{j\omega} \left\{ -\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \right\} \quad (1.18)$$

où ω étant la pulsation, $\omega = \frac{1}{\tau}$ et $L_{j\omega}\{\Phi(t)\}$ la transformée de Laplace complexe qui est donnée par :

$$L_{j\omega}\{\Phi(t)\} = \int_0^\infty \exp(-j\omega t) \Phi(t) dt \quad (1.19)$$

Si $\Phi(t) = \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}$ alors

$$L_{j\omega}\{\Phi(t)\} = -\frac{\tau}{1 + j\tau\omega} \quad (1.20)$$

La permittivité complexe s'écrit alors :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\tau\omega} \quad (1.21)$$

En séparant les parties réelle et imaginaire et en introduisant la fréquence de relaxation du mécanisme $f_R = \frac{1}{2\pi\tau}$, et l'amplitude diélectrique $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, les parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence f du champ électrique appliqué s'écrivent :

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\frac{f}{f_R})^2} \\ \epsilon'' &= \frac{\Delta\epsilon \frac{f}{f_R}}{1 + (\frac{f}{f_R})^2} \end{aligned} \quad (1.22)$$

Les spectres diélectriques de dispersion et d'absorption sont ainsi obtenus en traçant, respectivement, ϵ' et ϵ'' en fonction $\log(f)$. Le maximum de ϵ'' obtenu à la fréquence de relaxation f_R correspond au maximum de l'absorption ; il correspond à la moitié de l'amplitude de relaxation diélectrique (Figure 1.18).

Le modèle de Debye repose sur l'hypothèse que toutes les réorientations des moments dipolaires permanents qui contribuent à la polarisation orientationnelle se caractérisent par un même temps de relaxation τ . La validité expérimentale de cette approximation se vérifie en

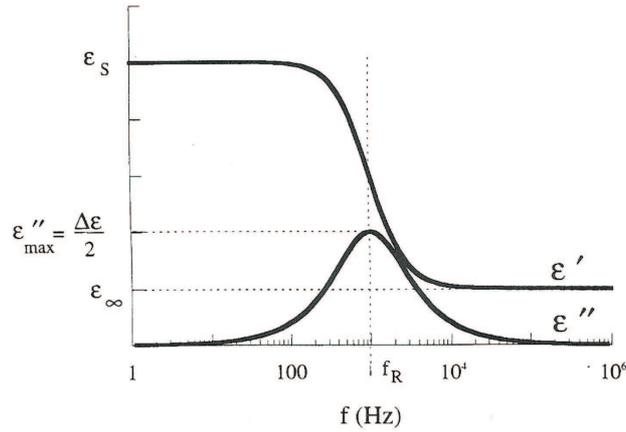


FIG. 1.18 – Spectre diélectrique d'une relaxation de type Debye.

traçant le diagramme de Cole-Cole c'est-à-dire la courbe expérimentale $\epsilon'' = f(\epsilon')$ qui doit fournir un demi-cercle.

Si des déviations apparaissent sur ce diagramme, divers cas de figures sont envisageables. La présence de plusieurs maximums sur la courbe d'absorption $\epsilon''(f)$ implique l'utilisation d'autant de temps de relaxation distincts et la permittivité complexe consiste en une simple somme de mécanismes de relaxation de type Debye. Dans le cas d'un élargissement du pic d'absorption, une telle distribution discrète n'est plus adéquate et le passage à une distribution continue s'impose. Les fonctions réponses correspondantes s'écrivent :

- Pour une distribution discrète :

$$\Phi(t) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \text{ et } \sum_k g_k = 1 \quad (1.23)$$

- Pour une distribution continue :

$$\Phi(t) = \int_0^\infty g(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \text{ et } \int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1. \quad (1.24)$$

Généralement, la variation en τ de la fonction de distribution continue est de nature logarithmique et la fonction réponse se note de préférence :

$$\Phi(t) = \int_0^\infty G(\ln \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d(\ln \tau) \text{ et } \int_0^\infty G(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1. \quad (1.25)$$

La fonction de distribution des temps de relaxation $G(\ln \tau)$ est a priori inconnue. Pour la déterminer, il faut procéder empiriquement en modélisant les données expérimentales par une

permittivité complexe de forme plus élaborée que celle d'un simple mécanisme de Debye. Pour cela, plusieurs formes généralisées de la permittivité complexe ont été suggérées. L'ajustement des paramètres régissant ces expressions permet ensuite de remonter à la fonction de distribution associée, et donc à la fonction réponse.

Trois types de description empirique de la relaxation diélectrique sont principalement utilisés pour les cristaux liquides :

- Représentation de Cole-Cole (généralisée) :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\tau\omega)^{1-\alpha}} \quad (1.26)$$

où α est un paramètre de distribution des temps de relaxation qui varie entre 0 et 1. Pour $\alpha = 0$, on trouve un simple mécanisme de Debye. Le diagramme de Cole-Cole obtenu à l'aide de cette relation est un arc de cercle dissymétrique par rapport à l'axe des $\epsilon'(f)$ et le décalage du centre du demi-cercle renseigne sur la valeur du paramètre de distribution α .

- Représentation de Cole-Davidson :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\tau\omega)^\beta} \quad (1.27)$$

Pour $\beta = 1$, on trouve un simple mécanisme de Debye. Le diagramme de Cole-Cole obtenu à l'aide de cette relation est dissymétrique par rapport à la fréquence de relaxation.

- Représentation d'Havriliak-Negami :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (j\tau\omega)^{1-\alpha})^\beta} \quad (1.28)$$

Cette relation générale exprime l'élargissement et l'aplatissement liés à α (Cole-Cole) et la dissymétrie liée à β (Cole-Davidson).

1.2.5.3 Application aux cristaux liquides

La forte anisotropie spatiale des molécules calamitiques, considérées classiquement comme des bâtonnets rigides dotés d'un grand axe longitudinal et d'un petit axe transverse, se répercute sur la permittivité diélectrique qui est de nature tensorielle. En alignant le cristal liquide, ce tenseur peut se réduire à deux composantes, respectivement parallèle et perpendiculaire au grand axe moléculaire. Pour une orientation planaire, la normale aux couches smectiques est dirigée

parallèlement aux électrodes de mesure, le champ électrique appliqué dans le plan des couches permet d'évaluer la composante transverse de la permittivité diélectrique ϵ_{\perp} . Inversement, une orientation homéotrope, conduit à la mesure de la composante parallèle $\epsilon_{//}$ (Figure 1.19).

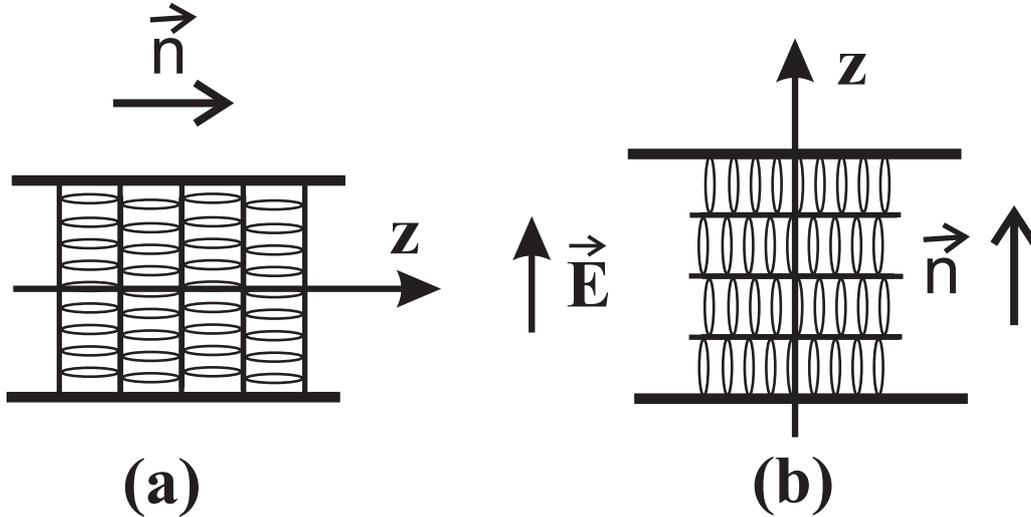


FIG. 1.19 – Mesure des permittivités diélectriques ϵ_{\perp} et $\epsilon_{//}$: (a) Une orientation planaire permet la mesure de ϵ_{\perp} . (b) Une orientation homéotrope permet la mesure de $\epsilon_{//}$.

Les évolutions thermique et fréquentielle des composantes ϵ_{\perp} et $\epsilon_{//}$ diffèrent considérablement. En effet, aux réorientations moléculaires inhérentes à tout milieu polaire s'ajoutent des processus collectifs propres aux cristaux liquides ferroélectriques. L'intensité de la réponse diélectrique liée à ces deux types de contributions dépend de la direction d'application du champ de mesure.

1.2.5.3.1 Excitations individuelles

Les molécules polaires possèdent un moment dipolaire permanent μ qui se décompose en une composante longitudinale $\mu_{//}$ parallèle au grand axe moléculaire et une composante transverse μ_{\perp} selon le petit axe moléculaire.

Si on néglige les mouvements des dipôles induits liés à la polarisabilité du matériau et aux rotations et vibrations intramoléculaires qui n'interviennent qu'à très haute fréquence, trois types de mouvements contribuant à la polarisation orientationnelle peuvent être associés à une molécule polaire qui s'écarte du directeur \vec{n} de la phase [38] :

- rotation autour du grand axe moléculaire,

- rotation autour du petit axe moléculaire, appelée aussi basculement ou flip-flop,
- libration dans le plan contenant les deux axes moléculaires (réorientation du grand axe moléculaire).

Ces mécanismes peuvent se détecter par la spectroscopie diélectrique large bande (du continu et 10 GHz).

En orientation homéotrope, le spectre diélectrique de la composante $\epsilon_{//}^*$ présente deux relaxations diélectriques liées à la rotation autour du petit axe et aux réorientations du grand axe, aussi bien pour les nématiques que pour les smectiques, et ce indépendamment de la chiralité du milieu.

En orientation planaire, le spectre diélectrique de la composante ϵ_{\perp}^* montre également deux relaxations : un mode haute fréquence lié à la rotation autour du grand axe moléculaire (composante μ_t) qui ne subit pas de ralentissement à la transition SmA - SmC*, un mode à plus basse fréquence lié aux réorientations du grand axe (composante μ_l , activée thermiquement et qui devient difficilement détectable dans les phases smectiques du fait de sa faible amplitude diélectrique).

Contrairement à $\epsilon_{//}^*$, la chiralité du matériau modifie la réponse diélectrique ϵ_{\perp}^* : deux mécanismes de forte amplitude diélectrique apparaissent en phase smectique et masquent le mode basse fréquence.

1.2.5.3.2 Excitations collectives

En orientation planaire, le mode de Goldstone en phase SmC* et le mode mou, au voisinage de la température de transition SmA - SmC*, tout deux d'origine structurelle sont optiquement actifs.

1.2.5.3.2.1 Mode de Goldstone

En phase SmC*, le directeur moléculaire est incliné d'un angle θ par rapport à la normale aux couches et fluctue librement sur un cône, en raison de l'agitation thermique. Du fait de l'existence de la structure hélicoïdale, cette variation locale de l'angle azimutal ϕ se propage le long de l'axe hélicoïdal et se produit en phase pour l'ensemble des molécules (Figure 1.20). Les fluctuations azimutales en phase du directeur moléculaire et de la polarisation spontanée correspondent au mode de Goldstone.

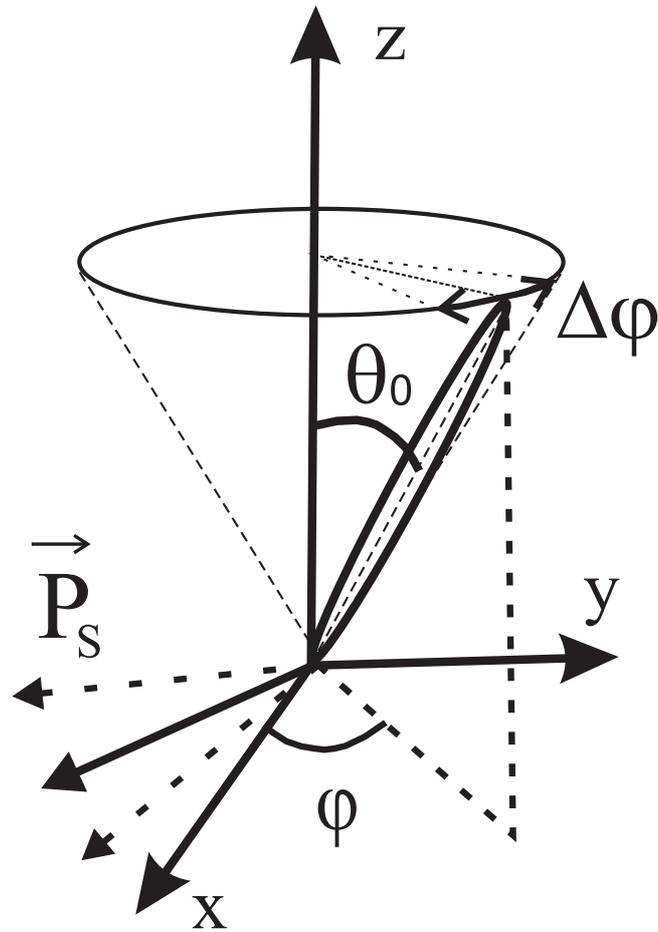


FIG. 1.20 – Mode de Goldstone en phase SmC*.

Ce mode de Goldstone induit une relaxation de très forte amplitude diélectrique. Sa fréquence de relaxation, comprise généralement entre 10^2 Hz et 10^4 Hz suivant le composé, reste quasiment constante dans la majeure partie de la phase SmC*. Néanmoins, elle passe souvent par un minimum pour une température située environ un degré en-dessous de la transition SmA - SmC* et augmente alors jusqu'à la transition, comportement inverse à celui du pas de l'hélice. L'application d'un champ électrique continu d'amplitude suffisamment élevée, superposé au champ alternatif de mesure, déroule la structure hélicoïdale et supprime par conséquent la contribution du mode de Goldstone à la réponse diélectrique.

1.2.5.3.2.2 Mode Mou

En phase SmA, la constante d'énergie élastique tend à maintenir l'alignement des molécules parallèlement à la normale aux couches. L'agitation thermique entraîne des fluctuations du directeur moléculaire qui s'incline par rapport à sa position d'équilibre. A l'approche de la transition SmA - SmC*, la contrainte élastique gouvernant ces fluctuations s'assouplit et leur amplitude augmente : la phase perd graduellement sa stabilité et devient instable à la température de transition (Figure 1.21). Les fluctuations d'amplitude en phase de l'angle d'inclinaison moléculaire et de la polarisation spontanée correspondent au mode mou (soft mode).

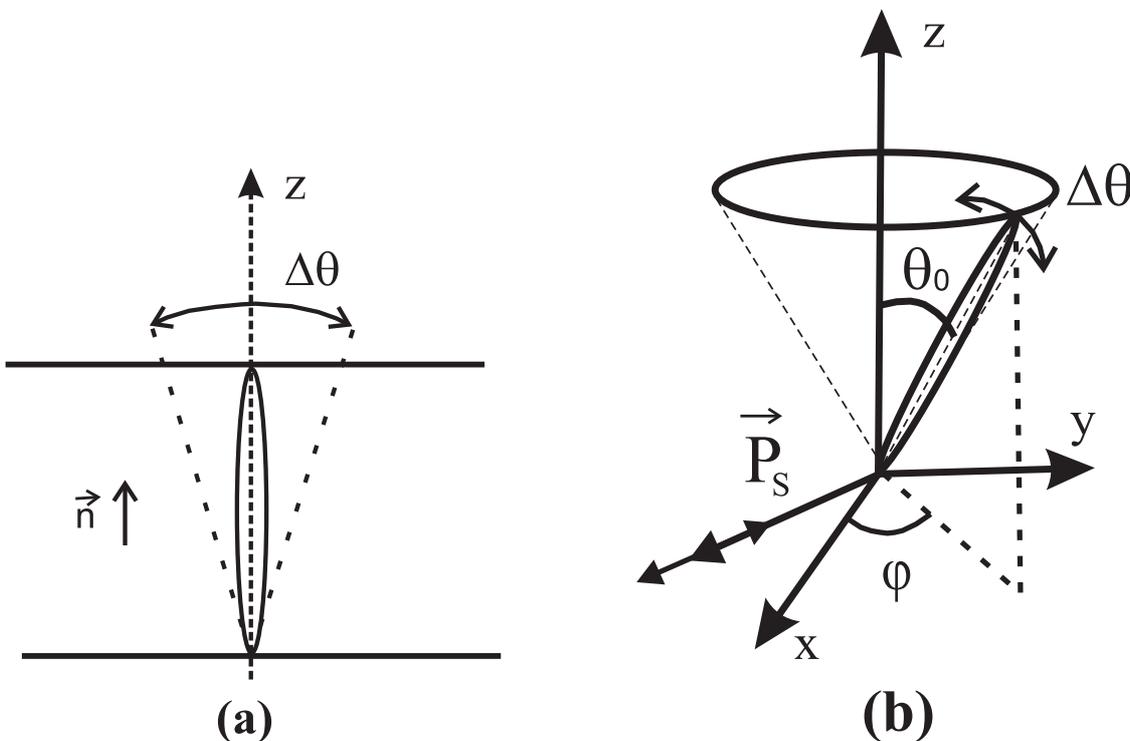


FIG. 1.21 – Mode mou : (a) en phase SmA et (b) en phase SmC*.

Ce mode mou existe autour de la transition de phase SmA - SmC*. La relaxation diélectrique associée à ce mécanisme n'apparaît cependant qu'en phase SmA car elle est masquée en phase SmC* par le mode de Goldstone (en raison de sa faible amplitude diélectrique). La détermination de ses caractéristiques en phase SmC* nécessite la suppression de la structure hélicoïdale. Toutefois, le comportement ainsi obtenu ne reflète pas parfaitement la réalité car le champ continu déroulant l'hélice affecte également le mode mou principalement au voisinage de la transition SmC*-SmA. La fréquence de ce mode de relaxation (généralement comprise entre 10^3 Hz et 10^6 Hz) est l'inverse de l'amplitude diélectrique obéissent à la loi de Curie-Weiss de part et d'autre de la transition et donc varient comme $(T - T_c)$ où T_c est la température de transition (ou température de Curie).

Quatre autres modes de relaxations diélectriques ont été reportés dans la littérature. D'abord Beresnev et al. [45] ont proposé deux mécanismes appelés modes de domaines. Ces deux modes sont diélectriquement actifs en phase SmC* déroulée pour des matériaux à forte polarisation spontanée. Les deux autres modes ne sont pas d'origine moléculaire ; mais sont souvent rencontrés lors de la mesure diélectrique. Ils sont considérés comme des contributions parasites qui s'ajoutent aux mécanismes de réorientation moléculaire. Le premier survient aux basses fréquences ; il est la conséquence du mouvement des charges libres et est relié à la conductivité du matériau. Le second, rencontré à plus hautes fréquences est du à la résistance des électrodes constituées d'une couche conductrice d'ITO (Oxyde d'Indium et d'Etain).

1.2.5.3.3 Expressions des amplitudes et des fréquences de relaxation

Les résultats expérimentaux confirment ceux de la théorie de Landau pour le mode de Goldstone et le mode mou. Le calcul détaillé des caractéristiques de ces deux mécanismes de relaxation fut réalisé par Blinc [46], et plus tard par Carlsson [49] en étudiant la réponse dynamique du système soumis à un champ électrique sinusoïdal. Les amplitudes ($\Delta\epsilon$), les fréquences critiques (f_G) et les temps de relaxation ($\tau = \frac{1}{2\pi f_G}$) des mécanismes liés au mode de Goldstone et au mode mou sont les suivants :

(a) Pour le mode de Goldstone :

$$\Delta\epsilon_G = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{K_{33} q^2} \quad ; \quad f_G = \frac{K_{33} q^2}{2\pi \gamma_G} \quad ; \quad \tau_G = \frac{\gamma_G}{K_{33} q^2} \quad (1.29)$$

(b) Pour le mode mou (soft mode) en phase SmC^* :

$$\Delta\epsilon_S = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{2\alpha(T - T_C) + K_{33} q^2} ; \quad f_S = \frac{2\alpha(T - T_C) + K_{33} q^2}{2\pi \gamma_S} ; \quad (1.30)$$

$$\tau_S = \frac{\gamma_G}{2\alpha(T - T_C) + K_{33} q^2}$$

(c) Pour le mode mou en phase SmA :

$$\Delta\epsilon_S = \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{\alpha(T - T_C) + K_{33} q^2} ; \quad f_S = \frac{\alpha(T - T_C) + K_{33} q^2}{2\pi \gamma_S} ; \quad (1.31)$$

$$\tau_S = \frac{\gamma_G}{2\alpha(T - T_C) + K_{33} q^2}$$

où $q = \frac{2\pi}{p}$, p étant le pas hélicoïdal.

Les viscosités γ_G et γ_S peuvent être déduites des relations précédentes :

$$\gamma_G = \frac{\chi^2 C^2}{\Delta\epsilon_G f_G} ; \quad (\gamma_S)_{SmC^*} = \frac{\chi^2 C^2}{\Delta\epsilon_S f_S} ; \quad (\gamma_S)_{SmA} = \frac{2\chi^2 C^2}{\Delta\epsilon_S f_S} \quad (1.32)$$

Dans la pratique, les amplitudes et les fréquences de relaxation sont déduites en analysant les résultats expérimentaux à l'aide des modèles de Cole-Cole ou de Havriliak-Negami, ce qui permet de déterminer les viscosités et les constantes élastiques associées aux modes diélectriques considérés.

1.3 Le photochromisme

1.3.1 Définition

Le photochromisme [2] résulte d'une réaction photochimique réversible, photoinduite dans au moins un sens, entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents (Figure 1.22). Le rayonnement électromagnétique induisant la transformation doit appartenir au domaine de l'UV, du visible ou du proche IR. Le passage de l'état A à l'état B ($A \rightarrow B$) s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A correspondant à une zone d'absorption du photochrome à l'état A, et celui de $B \rightarrow A$ par irradiation à une longueur d'onde λ_B dans la zone d'absorption du photochrome à l'état B, ou par réaction thermique (Δ). Il existe deux types de photochromes si l'on considère la réaction de retour de B vers A :

- type P, si le retour a lieu uniquement par voie photochimique,
- type T, si le retour peut aussi avoir lieu par voie thermique.

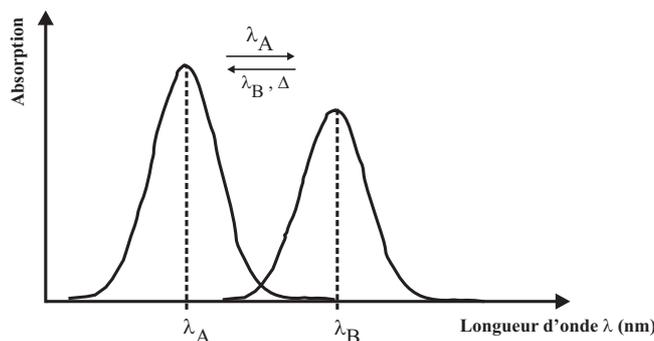


FIG. 1.22 – Schéma de principe du photochromisme uni-moléculaire : les spectres d'absorption des espèces A et B sont différents.

Cette propriété donne lieu à une forte modification de la configuration électronique et par conséquent à d'importantes modifications de certains paramètres physiques (moment dipolaire, indice de réfraction, conductivité, constante diélectrique \dots). Les modifications structurales peuvent être liées à différents processus suivant la famille de photochromes étudiée : transfert de proton [55–58], ouverture fermeture de cycles [51, 59–62] et isomérisation Trans-Cis autour de doubles liaisons [50]. Les réactions ne nécessitant pas de grandes modifications de conformations moléculaires peuvent être observées aussi bien en solution qu'en phase cristalline. Le photochromisme ouvre un large champ d'études de part la diversité des molécules photochromiques ainsi que la diversité des formes sous lesquelles on peut les observer : solution, polymère [9], cristaux liquides [8], sol-gel [54], phase amorphe, phase cristalline \dots .

De plus l'isomérisation Trans-Cis se rencontre dans l'étude de diverses familles de composées chimiques. Les stilbènes, les azobenzènes [18] et leurs dérivés présentent une isomérisation de la double liaison C=C ou N=N sous irradiation UV. Le changement de couleur entre les deux formes n'est généralement pas très prononcé en raison d'une faible différence de conjugaison entre les deux états. Toutefois, ces composés sont largement utilisés du fait de leur facilité de mise en oeuvre et leurs comportements dichroïque et biréfringent [64].

Ce travail concerne l'étude de molécules de cristaux liquides appartenant aux familles azobenzènes pour lesquelles le photochromisme résulte de l'isomérisation Trans-Cis autour de la double liaison azoïque (N=N) sous l'effet d'une excitation lumineuse.

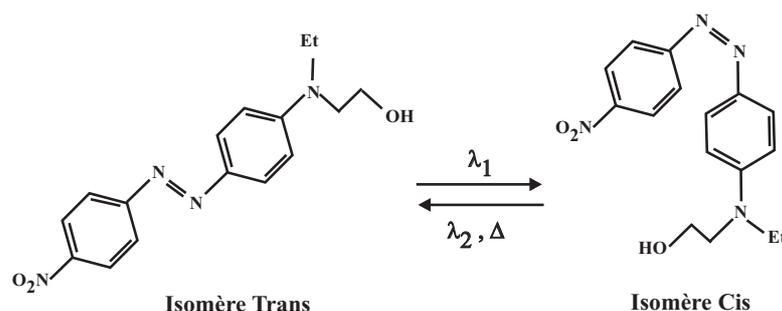


FIG. 1.23 – Photoisomérisation cis-trans du "Disperse Red one" (DR1), exemple d'azobenzène.

1.3.2 Les composés azoïques (azobenzènes)

Les composés azoïques se caractérisent par la présence du groupement $\phi - N = N - \phi$ (ou ϕ est un cycle benzénique), et tirent leur nom de la présence de la double liaison $-N=N-$ (liaison azoïque). La molécule d'azobenzène existe sous la forme de deux isomères : l'isomère Trans (ou E) et l'isomère Cis (ou Z) qui furent isolés pour la première fois par Hartley en 1937 grâce à des extractions successives (Figure 1.24) [67]. Cependant, Hartley a montré que la forme Trans est plus stable thermodynamiquement que la forme Cis car l'écart d'énergie entre les deux formes est de l'ordre de $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [68].

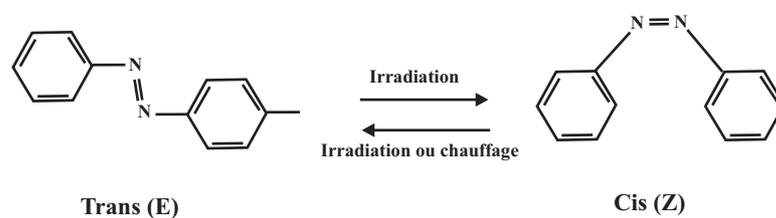


FIG. 1.24 – Isomérisation réversible des composés azobenzènes.

Les deux isomères Trans et Cis peuvent être séparés et leur structure moléculaire confirmée par une analyse aux rayons X [69]. La forme Z n'est pas stable thermiquement elle revient après quelques heures/jours vers la forme E dans l'obscurité. Suite à une absorption de photons sous une irradiation lumineuse à une longueur d'onde caractéristique qui dépend de la nature du composé azoïque [70], la molécule peut passer de sa forme Trans à sa forme Cis (voir figure 1.25). On parlera alors d'isomérisation photochimique ou de photo-isomérisation. Cette réaction est réversible soit par voie photochimique, soit par activation thermique. L'isomérisation thermique

se fait en effet dans la direction Cis-Trans car la forme Trans a une énergie plus faible que la forme Cis.

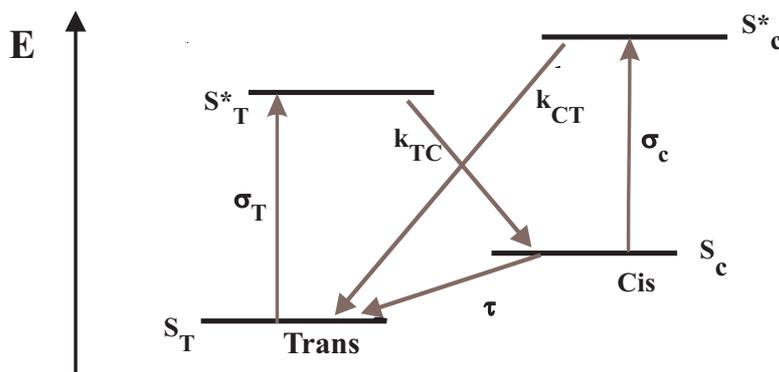


FIG. 1.25 – Diagramme d'énergie des états trans et cis de l'azobenzène. T désigne l'isomère Trans ; C : l'isomère Cis ; S_T et S_C les états fondamentaux ; S_T^* , S_C^* les états excités ; σ_T , σ_C les sections efficaces d'absorption ; k_{TC} , k_{CT} les constantes de désexcitation ; τ : constante de relaxation thermique Cis-Trans.

Comme on peut le voir sur la Figure 1.25, l'isomérisation Trans→Cis entraîne une variation importante de la structure de la molécule. La structure quasi plane [72] de l'isomère Trans fait que celui-ci est bien stabilisé par résonance, contrairement à la forme Cis, dont les substituants situés de part et d'autres de la double liaison sont hors du plan, et ce pour des raisons de gênes stériques. Dans l'isomère Cis, la conjugaison est donc moins bonne, et l'espèce est donc moins stable, ce qui provoque une plus grande réactivité (le passage d'une phase ordonnée à la moins ordonnée). L'existence de ces deux géométries distinctes explique notamment la variation importante de la polarité de la molécule azobenzène observée lors de l'isomérisation.

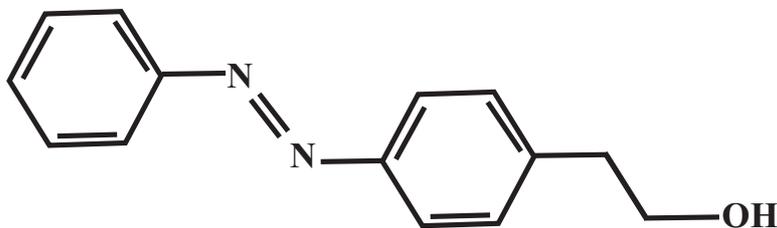
Outre la variation de la géométrie des composés azoïques lors de l'isomérisation, on observe également un changement important des propriétés optiques et plus particulièrement du spectre d'absorption.

1.3.2.1 Classification des composés azoïques

Les composés azoïques peuvent être séparés en trois grandes familles, par analyse spectroscopique, bien décrite par Rau [73] :

- les molécules de type azobenzène,
- les molécules de type aminoazobenzène,
- les molécules de type pseudo-stilbène (ou push-pull).

Les molécules type azobenzène (figure 1.26) montre une bande d'absorption $n \rightarrow \pi$ peu intense dans le domaine visible et une bande $\pi \rightarrow \pi^*$ intense dans le domaine UV. La différence d'énergie entre les deux bandes est assez grande pour permettre une bonne séparation des deux bandes.



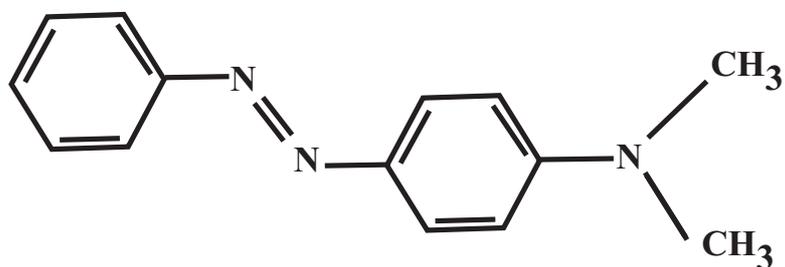
4-(phénylazo)phénéthyl alcool

FIG. 1.26 – Exemple de molécules de type azobenzène.

Ajouter des substituants aux composés azobenzènes peut mener à des changements mineurs ou majeurs de la réponse spectroscopique. Plus particulièrement, la substitution en position ortho ou para d'un groupement à caractère donneur d'électrons (habituellement un aminé, $-NH_2$) a comme conséquence une nouvelle classe de composés appelée aminoazobenzènes (figure 1.27). Le spectre d'absorption de ces composés présente deux bandes $n \rightarrow \pi$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ très proches en énergie, ce qui rend difficile la détection de la bande $n \rightarrow \pi$ car elle est le plus souvent masquée par la bande intense $\pi \rightarrow \pi^*$. Considérant que les azobenzènes sont assez peu sensibles à la polarité des solvants, les bandes d'absorption d'aminoazobenzènes sont décalées vers des énergies plus élevées dans les solvants apolaires et vers des énergies basses pour des solvants polaires.

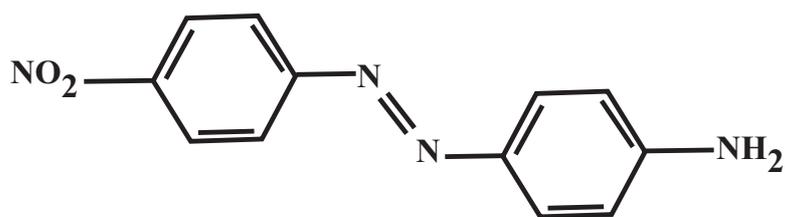
Lorsqu'on substitue, en position 4 et 4', un couple donneur/accepteur d'électrons (tel qu'un aminé et un nitro), on obtient des molécules type pseudo-stilbène ou push-pull (figure 1.28). Le caractère donneur/accepteur a pour effet d'augmenter le phénomène de transfert de charge de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et de déplacer fortement la bande ($\pi\pi^*$) vers le rouge.

La fluorescence est observée dans quelques aminoazobenzènes et beaucoup de pseudo-stilbènes, mais pas dans les azobenzènes, tandis que la phosphorescence est absente dans chacune des trois classes.



4-(diméthylamino)azobenzène

FIG. 1.27 – Exemple de molécules de type aminoazobenzène.



4-nitro-4'-aminoazobenzène -(DO3)

FIG. 1.28 – Exemple de molécules de type push-pull.

1.3.2.2 Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques

Le mécanisme de l'isomérisation a suscité beaucoup de controverses au sein de la communauté scientifique (figure 1.29). L'isomérisation a lieu par une rotation autour de la liaison N=N avec la rupture de la double liaison, ou par inversion de l'un des doublets libres de l'azote. Il est aujourd'hui admis dans la communauté scientifique que la relaxation thermique se fait par l'intermédiaire de la rotation, tandis que pour l'isomérisation photochimique, les deux mécanismes semblent viables [74]. Historiquement le mécanisme de rotation (mécanisme de rotation du stilbène) a été favorisé pour la photoisomérisation, sans pour autant éliminer l'inversion qui sous certaines conditions peut contribuer [75]. Des expériences plus récentes, basées sur des contraintes moléculaires à l'isomérisation de l'azobenzène, soutiennent fortement l'inversion [76, 77]. Des études de spectroscopie Raman picoseconde et de fluorescence femtoseconde montrent l'existence d'une double liaison (N=N) confirmant le mécanisme d'inversion [78, 79]. En revanche, Ho et al. [80] ont mis en évidence que la photoisomérisation du composé spécifique (nitro-azobenzène) passe par l'intermédiaire de la rotation. En outre, les calculs *ab initio* et les calculs fonctionnels de densité indiquent que les deux voies sont énergétiquement accessibles, bien que l'inversion soit préférée [81, 82]. Ainsi, les deux mécanismes peuvent se concurrencer, l'un ou l'autre peut dominer selon le chromophore et l'environnement particulier. Actuellement, le consensus semble être que l'inversion est la voie dominante pour la plupart des azobenzènes [83]. Ceci semble expliquer le fait que les azos peuvent s'isomériser facilement même dans des matrices rigides, telles que les polymères vitreux, puisque le mécanisme d'inversion a besoin d'un plus petit volume que la rotation pour se réaliser.

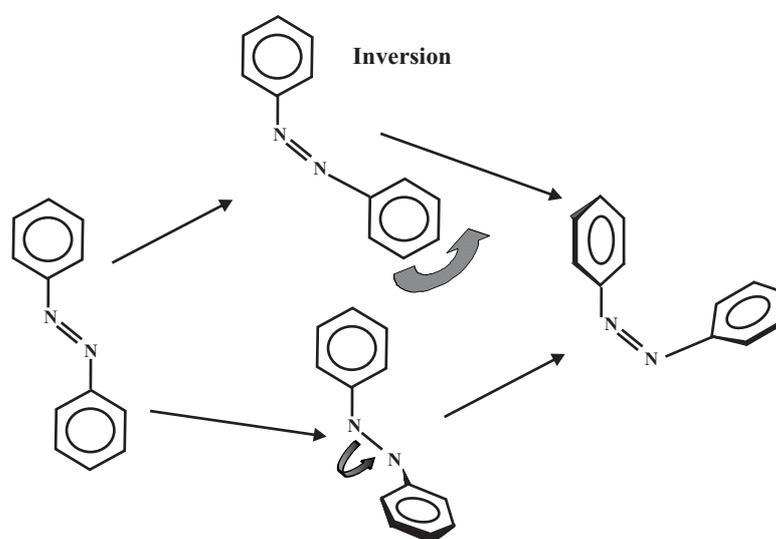


FIG. 1.29 – Mécanismes d'isomérisation de l'azobenzène par l'intermédiaire de la rotation et de l'inversion.

Bibliographie

- [1] Oswald, P., Pieranski, P. les cristaux liquides. ed. Gordon and Breach, 2000, Tome 1. 522p.
- [2] Photochromism : Molecules and Systems / ed. by Dürr, H., Bouas-Laurent, H. Elsevier : Amsterdam , 1990.
- [3] Friedel, G. , Ann. Phys., 1922, 9, p. 273.
- [4] Chandrasekhar, S., Liquid Crystals. ed. Cambridge University Press, Second Edition, 1992.
- [5] De Gennes, P.G., Prost, J. The physics of Liquid Crystals. ed. Oxford Science Publications, Second Edition, 1998.
- [6] Purdy, K. R., Dogic, Z., Fraden, S., Rühm, A., Lurio, L. and Mochrie, S. G. J., Phys. Rev. E, 2003, 67, p. 031708.
- [7] Davidson, P., Petermann, D. and Levelut, A. M., J. Phys. II France, 1995, 5, p. 113-131.
- [8] Lagerwall, S. T. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals. ed. Wiley-VCH, first Edition, 1999
- [9] Brand, H.R., Cladis, P.E., Flinn, P.L., Phys. Rev. A, 1985, 31, p. 361.
- [10] Meyer, R.B., Mol. Cryst. Liq. Crys., 1977, 40, p. 33.
- [11] Meyer, R.B., Liebert, L., Strzelecki, L. and Keller, P., J.Phys.Lett., 1975, 36, 3, p. 69-71.
- [12] Zeks, B., Filipic, C., Carlsson, T., Phys. Scripta, 1989, 25, p. 362.
- [13] Clark, N. and Lagerwall, S. T., Appl. Phys. Lett., 1980, 36, p. 899.
- [14] Clark, N.A., Lagerwall, S.T., Ferroelectrics, 1984, 59, p. 25.

- [15] Chandani, A.D.L., Gorecka, E., Ouchi, Y., Takezoe, H., and Fukuda, A., *Jpn. J. Appl. Phys*, 1989, 28, p. 1265-1268.
- [16] Heppke, G., Kleinberg, P. and Löttsch, D., *Liq. Cryst.*, 1993, 14, p. 67-71.
- [17] Cladis, P.E. and Brand, H.R., *Liq. Cryst.*, 1993, 14, p. 1327.
- [18] Kleman, M. *Points, Lines and Walls in Anisotropic Fluids and Ordered Media*. New York : ed. John Wiley and Sons, 1983.
- [19] Renn, S.R., Lubensky, T.C., *Phys. Rev. A*, 1988, 38, 4, p. 2132.
- [20] Goodby, J.W. et al., *Nature (London)*, 1989, 337, p. 449.
- [21] Lubensky, T.C., Renn, S.R., *Phys. Rev. A*, 1990, 41, p. 4392.
- [22] Nguyen, H.T. et al., *J. Phys. II France*, 1992, 2, p. 1889.
- [23] Brunet, M. et al., *Eur. Phys. J. E*, 2002, 7, p. 5-11.
- [24] Oseen, C.W., *J. Chem. Soc.- Faraday Trans. II*, 21933, 9, p. 883.
- [25] Frank, F. C., *Discussion of the Faraday Soc.*, 1958, 25, p. 19.
- [26] Blinc, R., Zeks, B., *Phys. Rev. A*, 1978, 18, p. 740.
- [27] Martino-Lagarde, Ph., Durand, G., *J.Phys. Lett.*, 1980, 41, p. 43.
- [28] Landau, L. D., Lifshitz, E. M., *Thermodynamics*. oxford : ed. Pergamon Press, 1969.
- [29] Tolédano, J. C., Tolédano, P., *The Landau Theory of Phase Transition*, Singapore : ed. Word Scientific, 1987.
- [30] Gennes, P.G., *Solid state Commun*, 1972, 10, p. 753.
- [31] Prost, J., *Int. Conf. Liq. Cryst. of one and two dentionnal order*, Garmish-Partenkirchen (1980)
- [32] Blinc, R., *Ferroelectrics*, 1976, 14, p. 603.
- [33] Idenbom, V. L., Pikin, S.A. and E.B. Loginov, *Kristalografija*, 1976, 21, p. 1093.
- [34] Lagerwall, S.T., *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Weinheim : ed. Wiley- VCH, 1999.
- [35] Musevic, I., Blinc, R. Zeks, B., *The physics of Ferroelectric and Antiferroelctric Liquid Crystals*. Singapore : ed. World Scientific, 2000, 526p.

- [36] Ostrovski, B. I., Chiginov, V. G., *Kristallografiya*, 1980, 25, p. 560.
- [37] Madhusudana, N. V. , Srikanta, B. S. , Subramaya, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 82, p. 25.
- [38] Legrand, C., *Habilitation à Diriger des recherches*, Université des Sciences et technologie de Lille : 1994 : n°H68.
- [39] Meyer, R. B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1977, 40, p. 33.
- [40] Garoff, S. , Meyer, R.B., *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 38, p. 848.
- [41] Kremer, F., Schönhals, A., *Broadband dielectric spectroscopy*. Berlin Heidelberg New York : ed. Springer-Verlag, 2002.
- [42] Pérez, J. Ph., Carles, R., Fleckiger, R., *Electromagnétisme - vide et milieux matériels*. Paris : ed. Masson,1990.
- [43] Kittel, C., *Physique de l'état solide*. Paris : ed. Dunod, 1998.
- [44] Bibonne, F., *Contribution à l'étude de la dynamique moléculaire dans les Cristaux Liquides Antiferroélectriques à partir de leurs propriétés diélectriques*. Thèse : Université de Bordeaux 1 : 1997.
- [45] Beresnev, L.A., Pfaffner, M., Haase, W., Loseva, M. V., Chernova, N. I. and Adomenas, P. V., *JETP Lett*, 1991, 53 (3).
- [46] Blinc, R., Zeks, B., *Phys. Rev. A*, 1978, 18, p. 2.
- [47] Martinot-Lagarde, P., Durand, G., *J. Phys. Lett.*, 1980, 41, p. 43.
- [48] Landau, L.D., Lifshitz, E.M., *Thermodynamics* . Oxford : ed. Pergamon Press, 1969.
- [49] Carlsson. T., Zeks. B., Filipic. C., Levstik, A., *Phys. Rev. A*, 1990, 42, p. 877.
- [50] Sekkat, Z. , Knoll, W., *Photoreactive Organic Thin Films*. Amsterdam : ed. Elsevier, 2002.
- [51] Houbrechts, S., Clays, K., Persoons, A., Prikamenou, Z. and Lehn, J.M., *Chem. Phys. Lett.* 1996, 258, p. 485.
- [52] Beyer, P., Krueger, M., Giesselmann, F., Zentel, R., *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, p. 109-114.

- [53] Saipa, A., Osipov, M. A., Lanham, K.W., Chang, C. H., Walba, D. M., Giesselmann, F., *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, p. 4170-4177.
- [54] Serwaczak, M., Wubbenhorst, M., Kuchaeski, S., *J. Sol-Gel. Sci. Techn.*, 2006, 40, p. 39-44.
- [55] Cohen, M. D. , Schmidt, G. M. J., *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, p. 2442-2446.
- [56] Becker, R. S., Richey, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, p. 1298.
- [57] Hadjoudis, E., Hayon, E., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, p. 3184.
- [58] Nakagaki, R., Kobayashi, T., Nakamura, J., Nagakura Bull, S., *Chem. Soc. Jpn.*, 1977, 50, p. 1909-1912.
- [59] Berkovic, G., Krongauz, V., Weiss, V., *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 1741-1753.
- [60] Schaudel, B., Guermeur, C., Sanchez, C., Nakatani, K., Delaire, J. A., *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, p. 61-65.
- [61] Benard, S., Yu, P., *Adv. Mater.*, 2000, 12, p. 48-50.
- [62] Spagnoli, S., Block, D., Botzung-Appert, E., Colombier, I., Baldeck, P. L., Ibanez, A., Corval, A., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, p. 8587-8591.
- [63] Rau, H., *Photochemistry and photophysics*. Boca Raton, ed. Rabek, J.F. CRC Press : 1990, vol 2.
- [64] Delaire, J. A., Nakatani, K., *Chem. Rev.*, 2000, 100, p. 1817-1845.
- [65] Calvert, J.G., and Pitts, J.N., *Photochemistry*. New-York : John Wiley & Sons, 1966.
- [66] Jaffé et Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. New-York : John Wiley & Sons, 1962.
- [67] Hartley, G. S., *Nature*, 1937, 140, p. 281.
- [68] Rau, H., *Photochemistry and photophysics*. Boca Raton, ed. Rabek, J.F. CRC Press : 1990, vol 2 ; 119-143 p.
- [69] Mostad, A., Romming, C., *Acta Chem. Scand.*, 1971, 25, p. 3561.
- [70] Wildes, P. D., Pacifici, J. G., Irick, G. I., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, p. 2004.

- [71] Lednev, I. K., Ye, T. Q., Hester, R. E., and Moore, J. N., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 32, p. 13338-13341.
- [72] Bouwstra, J. A., Schouten, A., Kroon, J., *Acta Crystallogr.*, 1983, C39, p. 1121.
- [73] Rau, H., *Photochemistry and photophysics*. Boca Raton, ed. Rabek, J.F. CRC Press : 1990, vol 2; 119-141 p.
- [74] Xie, S., Natansohn, A. and Rochon, P., *Chem. Mater.*, 1993, 5, p. 403.
- [75] Gegiou, D., Muszkat, K. A. and Fischer, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, p. 3907.
- [76] Rau, H. and Lueddecke, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, p. 1616.
- [77] Altomare, A., Ciardelli, F., Tirelli, N. and Solaro, R., *Macromolecules*, 1997, 30, p. 1298.
- [78] Fujino, T. and Tahara, T., *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, p. 4203.
- [79] Fujino, T., Arzhantsev, S. Y. and Tahara, T., *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, p. 8123.
- [80] Ho, C. H., Yang, K. N. and Lee, S. N., *J. Polym. Sci. Part A*, 2001, 39, p. 2296.
- [81] Angeli, C., Cimiraglia, R. and Hofmann, H. J., *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 259, p. 276.
- [82] Jursic, B. S., *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 261, p. 13.
- [83] Ikeda T. and Tsutsumi, O., *Science*, 1995, 268, p. 1873.

Chapitre 2

METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION THERMO-OPTIQUE ELECTRO-OPTIQUE ET DIELECTRIQUE

Sommaire

2.1	Introduction	61
2.2	Caractéristiques structurales et thermodynamiques	61
2.2.1	Températures de transitions et identification des mésophases	61
2.2.2	Mesure du pas hélicoïdal	61
2.3	Mesures électro-optiques	65
2.3.1	Préparation des échantillons	65
2.3.2	Mesures de l'angle d'inclinaison	66
2.3.3	Principe de mesure de la polarisation spontanée	67
2.3.4	Temps de réponse électrique τ et viscosité rotationnelle γ_φ	70
2.4	Mesures diélectriques	72
2.4.1	Dispositif de mesure diélectrique	72
2.4.2	Mesures des permittivités diélectriques	73
2.4.3	Exploitation des résultats	75

2.1 Introduction

Dans un premier temps, nous présenterons la méthode de détermination du pas hélicoïdal ainsi que la méthode de préparation des échantillons en vue des caractérisations physico-chimiques. Dans un second temps, les différentes techniques expérimentales d'analyse mises en oeuvre, ainsi que les paramètres pertinents accessibles par ces méthodes, seront présentés.

2.2 Caractéristiques structurales et thermodynamiques

2.2.1 Températures de transitions et identification des mésophases

Pour déterminer les températures de transitions de phases du composé étudié, nous avons utilisé deux méthodes qui ont fait leurs preuves dans l'étude des cristaux liquides, il s'agit de l'analyse enthalpique différentielle (AED) et de la microscopie optique.

2.2.1.1 L'analyse enthalpique différentielle (AED)

Cette technique consiste à mesurer les échanges d'énergie lors des transitions de phases mais ne permet pas de déterminer la nature des mésophases. Les résultats obtenus permettent de préciser les températures de transition ainsi que le caractère premier ou second ordre des transitions. Certaines transitions, qualifiées de faiblement du premier ordre ou du second ordre ne sont pas discernables par l'AED, c'est parfois le cas de la transition SmC^* - SmA .

2.2.1.2 L'observation par microscopie optique polarisant

L'observation se fait entre analyseur et polariseur croisés sur des préparations placées, généralement, entre lame et lamelle. Cette méthode permet d'identifier le type de mésophase à partir de sa (ou ses) texture(s) caractéristique(s). Cependant il n'est pas toujours possible d'établir une classification basée sur la simple observation de ces textures. En particulier, il est par exemple très difficile de distinguer les phases N^* et TGB.

2.2.2 Mesure du pas hélicoïdal

Trois méthodes, complémentaires, sont généralement utilisées dans notre laboratoire. La première, appelée méthode de Grandjean-Cano, est de loin la plus précise des trois, la seconde est la méthode de réflexion sélective et la troisième la méthode de la goutte libre.

2.2.2.1 Méthode de Grandjean-Cano

Cette méthode a été initialement mise au point pour mesurer le pas hélicoïdal dans la phase cholestérique N^* [1, 2]. Elle s'est ensuite révélée assez efficace pour l'étude des phases SmC^* [3] et TGB(A ou C) [4, 20]. Le cristal liquide étudié est placé entre deux lames formant un prisme d'angle α très faible (α de l'ordre de la fraction du degré). La condition nécessaire pour la création et l'observation des défauts de Grandjean-Cano est que l'axe de torsion du cristal liquide étudié soit perpendiculaire au plan du prisme, pour cela les surfaces sont traitées pour réaliser :

- une orientation planaire pour l'étude des phases N^* , TGBA et TGBC (figure 2.1a).
- une orientation homéotrope dans le cas de la mésophase SmC (figure 2.1b).

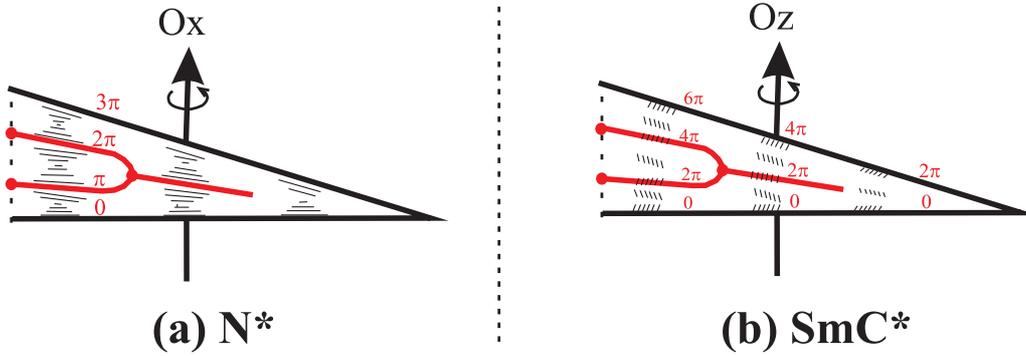


FIG. 2.1 – Prismes de Grandjean-Cano pour l'étude des phases : (a) N^* (alignement planaire). (b) SmC^* (alignement homéotrope).

Pour comprendre le principe de cette méthode, intéressons nous au cas simple de la phase N^* . La figure 2.2(a) donne une description schématique des orientations moléculaires dans un prisme cholestérique N^* . En imposant une orientation unique (planaire) aux molécules des deux surfaces en regard, la préparation obtenue est telle que le directeur \vec{n} tourne d'un multiple de π d'une lame à l'autre, soit :

$$\phi' = q' e = k \pi \quad (2.1)$$

où k est un entier et $q' = \frac{2\pi}{p'}$ est la torsion contrainte.

La torsion "contrainte" q' diffère de la torsion naturelle q relative au pas naturel p . L'entier k varie par saut d'unité de manière à ce que la torsion "contrainte" q' soit toujours la plus proche possible de la torsion naturelle q . Cela confère à la préparation une configuration en

marches d'escalier, numérotées par l'entier k et séparées les unes des autres par *des lignes de défauts* que l'on appelle aussi défauts de Grandjean-Cano [7].

La figure 2.2(b) donne une description analogue pour un prisme rempli d'un cristal liquide en phase SmC^* . Dans cette dernière phase, une ligne de défaut fait varier l'entier k de deux unités parce que la périodicité y est le pas entier (et non plus le demi-pas comme dans le cas de la phase N^*). La différence d'épaisseur du prisme au niveau de deux défauts successifs de Grandjean-Cano est ainsi égale au demi-pas pour la phase cholestérique et au pas entier pour la phase SmC^* .

L'étalonnage des épaisseurs du prisme, combiné à la connaissance de la distance entre deux défauts de Grandjean-Cano consécutifs, permet de déduire la valeur du pas. Cet étalonnage est réalisé préalablement à l'aide de franges d'interférences de coin d'air observées en lumière monochromatique, avant l'introduction du cristal liquide par capillarité :

- En phases N^* et TGB : $p = 2(d_k/k) \cdot \tan\alpha$
- En phase SmC^* : $p = (d_k/k) \cdot \tan\alpha$

où d_k est la distance mesurée correspondant à k marches de Grandjean-Cano et α l'angle du prisme déduit de l'étalonnage.

2.2.2.2 Méthode de la réflexion sélective

La lumière blanche envoyée sur l'échantillon par le microscope est sélectivement réfléchi par celui-ci selon un principe analogue à celui rencontré en diffraction de rayons X. Il est possible de montrer que la longueur d'onde ainsi réfléchi λ est proportionnelle au pas p de la phase traversée [3] :

$$\lambda = n p \tag{2.2}$$

où n est l'indice de réfraction moyen du cristal liquide. Cet indice est de l'ordre de 1,5.

Grâce à la propriété ($\lambda = n p$) et en se basant sur la couleur réfléchi par la préparation, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur du pas et de vérifier ainsi la cohérence des résultats de la méthode de Grandjean-Cano. Ce moyen de vérification rapide n'est, bien entendu, applicable que dans le domaine du visible. Cela correspond à un pas de valeur minimale $0.25\mu\text{m}$ qui donne une réflexion dans l'ultraviolet ($\lambda \simeq 0.4\mu\text{m}$), et de valeur maximale de $0.5\mu\text{m}$ à la limite de l'infrarouge ($\lambda \simeq 0.75\mu\text{m}$). Il existe également des réflexions sélectives liées à la condition

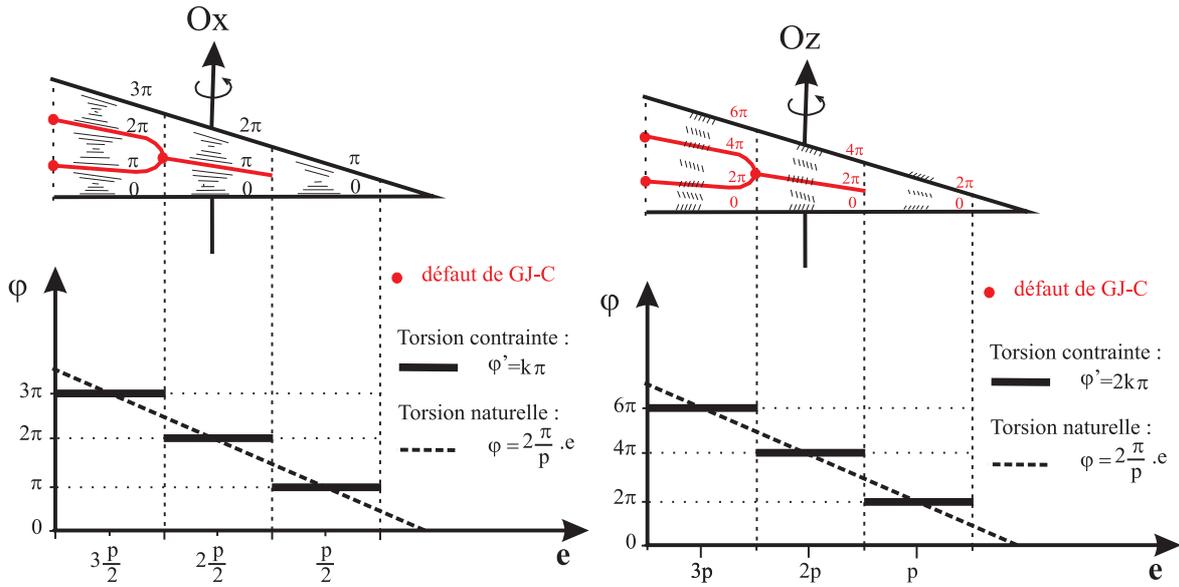


FIG. 2.2 – Coupe d'un prisme représentant schématiquement les défauts de Grandjean -Cano (p = pas hélicoïdal, e = épaisseur) ; variation de l'angle de torsion du cristal liquide en fonction de l'épaisseur : (a) dans le cas des phases N^* et TGB $\phi' = k\pi$ (b) dans le cas de la phase SmC^* , $\phi' = 2k\pi$

($\lambda = 2np$). Il est possible de les trouver en phase SmC^* quand le pas est suffisamment faible (de l'ordre de 0.12 à $0.25\mu m$). Elles sont autorisées dans cette phase car la périodicité y est le pas entier. La précision de cette méthode est améliorée en analysant la lumière réfléchie, dans les domaines UV, visible et proche IR, à l'aide d'un spectromètre.

2.2.2.3 Méthode de la goutte à surface libre

Cette méthode est indispensable quand on veut approcher les valeurs limites du pas près des transitions SmC^* - SmA et SmC^* -TGB(A ou C) [20]. Elle est basée sur l'étude de certaines propriétés optiques des mésophases torsadées [8]. Elle ne nécessite l'utilisation que d'une seule lame de verre, qui est traitée en géométrie homéotrope. On y dépose une goutte de cristal liquide, étalée de manière à ne pas être trop bombée. La préparation est ensuite amenée dans la phase SmC^* . Entre polariseur et analyseur croisés, on peut observer la présence, en bord de goutte, de franges d'égalles épaisseurs ou franges de Friedel [6, 20]. L'ajout d'une lame quart d'onde peut en améliorer le contraste. Ces franges correspondent aux variations d'ellipticité de la lumière émergente. Leur périodicité s'avère être le demi-pas. Leur déplacement par augmentation de la température permet d'estimer l'ordre de grandeur des variations du pas. En particulier, à

la transition SmC^* - SmA faiblement du premier ordre ou du second ordre, où le pas en phase SmC^* chute brutalement, on peut observer un resserrement de ces franges de Friedel au bord de la goutte.

2.3 Mesures électro-optiques

2.3.1 Préparation des échantillons

La structure ainsi que les propriétés du matériau étudié dépendent d'une manière générale du soin apporté dans la préparation des échantillons. De cette préparation dépendra la reproductibilité des mesures et donc la fiabilité des résultats obtenus.

2.3.1.1 Préparation des cellules

Le cristal liquide sous étude est introduit en phase isotrope dans une cellule commerciale (EHC Inc. Japan) d'épaisseur donnée figure 2.3. L'épaisseur de la cellule est fournie par le fabricant et vérifiée à l'aide d'un phénomène d'interférences obtenu en analysant le signal fourni par un analyseur de spectre. L'erreur est inférieure à 5%. La cellule est constituée de deux plaques de verre munies chacune d'une électrode conductrice transparente ITO (Oxyde d'Indium, Etain) de surface égale à 25 mm^2 et collées en regard l'une de l'autre.



FIG. 2.3 – Cellule EHC ((a) en perspective et (b) de face). La zone claire représente la partie utile de la cellule (ITO).

Chacune des plaques est recouverte par un film de polyimide brossé, favorisant ainsi un ancrage planaire des molécules aux surfaces du verre (figure 2.3). Les molécules sont ancrées parallèlement à la surface (figure 2.4). Les couches smectiques sont ainsi perpendiculaires aux

lames de verre. En phase isotrope, le cristal liquide déposé à la jonction des deux lames de verre pénètre naturellement par capillarité au sein de la cellule.

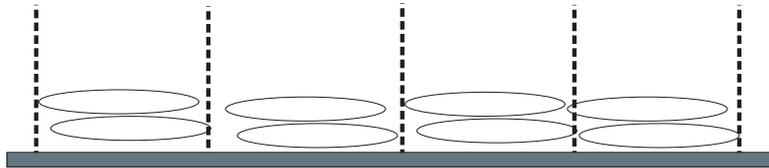


FIG. 2.4 – Ancrage planaire des molécules aux surfaces de verre obtenu grâce à la présence d’une couche de polyimide brossé. Les couches smectiques sont perpendiculaires aux lames de verre.

Les connections électriques sont réalisées à température ambiante à l’aide d’une laque d’argent conductrice de forte viscosité, ceci afin d’éviter toute diffusion au sein de la cellule qui mettrait les deux électrodes ITO en court circuit.

2.3.1.2 Alignement du cristal liquide dans les cellules

Les techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse nécessitent l’apport d’un soin particulier à l’alignement du cristal liquide. Cet alignement s’effectue par action simultanée de la température T et d’un champ électrique E appliqué à la cellule. Ce champ électrique alternatif à une forme en créneau, d’amplitude comprise entre 1.5 et $2.5V/\mu m$ crête à crête avec une fréquence proche de 10 à $20Hz$. L’échantillon est soumis à des cycles de température avec un incrément de l’ordre de $0.1^{\circ}C/min$ entre les phases Isotrope et SmC^*-I . Ce traitement permet l’obtention d’une texture monodomaine et un alignement des couches smectiques perpendiculairement aux électrodes. Un fort champ permet également d’éviter la présence de chevrons. Les textures sont observées en permanence au microscope optique polarisant. L’alignement est considéré comme étant correct lorsqu’il est possible d’obtenir une extinction lumineuse entre polariseur et analyseur croisés dans la phase SmC^* .

2.3.2 Mesures de l’angle d’inclinaison

Le dispositif expérimental, présenté dans la figure 2.5 permet la détermination expérimentale de l’angle d’inclinaison. La méthode de mesure de l’angle d’inclinaison consiste à appliquer un champ électrique alternatif de très basse fréquence aux bornes de l’échantillon (cristal liquide

SmC*). L'application de ce champ sur les électrodes, oriente le dipôle ferroélectrique parallèlement au champ. L'inversion du champ se traduit par le basculement des molécules d'un angle 2θ (figure 2.6) par rapport à la normale aux couches smectiques \vec{n} .

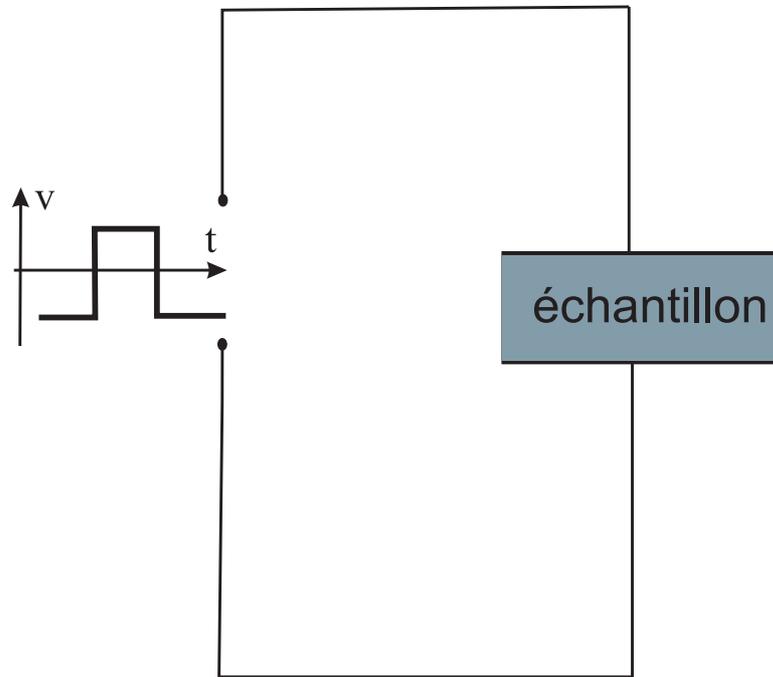


FIG. 2.5 – Représentation schématique du circuit électrique permettant la mesure de l'angle d'inclinaison θ .

L'angle 2θ est mesuré de la façon suivante : l'échantillon, en phase SmC*, est observé à l'aide d'un microscope polarisant possédant une platine tournante étalonnée en degrés. Pour chaque alternance du champ, on observe un basculement de l'axe optique ; à chaque alternance on va rechercher l'extinction par rotation de la platine. L'angle de rotation de la platine du microscope correspondant au basculement du champ entre les deux positions est égal au double de l'angle d'inclinaison (c'est-à-dire à 2θ).

2.3.3 Principe de mesure de la polarisation spontanée

La mesure du courant de dépolarisation est largement utilisée pour la caractérisation des cristaux liquides ferroélectriques. Cette technique permet la détermination de la polarisation spontanée P_s , le temps de réponse électrique τ et la viscosité rotationnelle γ_ϕ des composés étudiés.

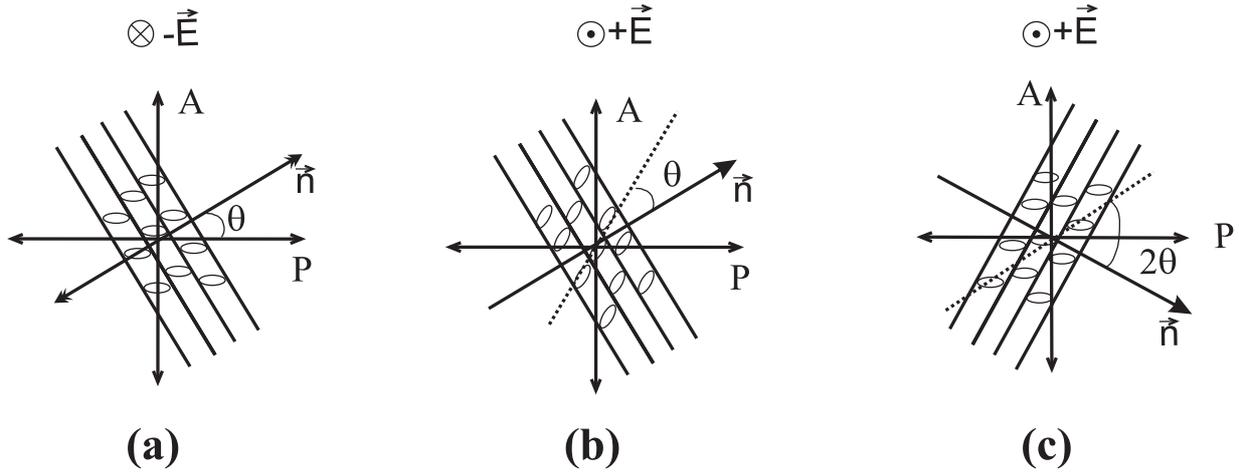


FIG. 2.6 – Illustration des étapes de mesure de l'angle d'inclinaison θ (\vec{n} : normale aux couches smectiques).

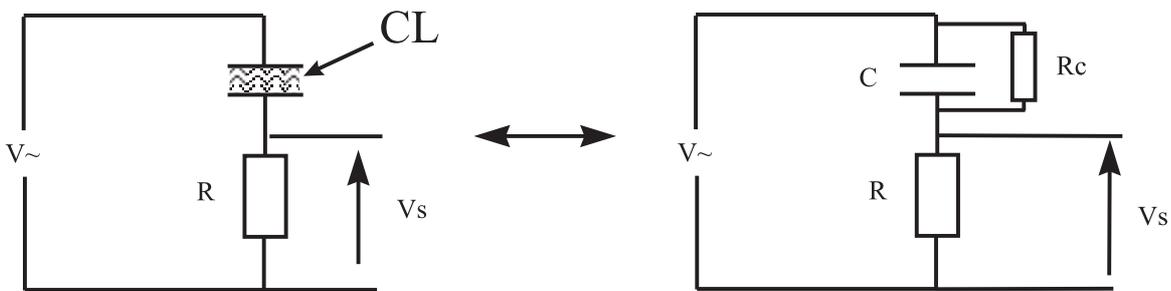


FIG. 2.7 – Schéma du montage expérimental permettant la mesure de la polarisation d'un cristal liquide.

La cellule de cristal liquide ferroélectrique (SmC^*) munie d'électrodes et montée en série avec une résistance R , est alimentée par une tension alternative (signal carré ou triangulaire) (fig. 2.7). Ayant une résistivité finie, la cellule de cristal liquide est équivalente à un condensateur de capacité C en parallèle avec une résistance R_c .

L'application d'un champ électrique entre les deux électrodes entraîne le retournement des dipôles par le biais du couplage entre la polarisation spontanée du milieu et le champ appliqué. Lorsque la polarisation du cristal liquide change de signe sous l'effet d'un renversement du champ électrique, la résistance R est parcourue par un courant $i_p = \frac{dQ_p}{dt}$ créé par les charges Q_p qui viennent sur les électrodes pour écranter les charges de polarisation. Dans une cellule de surface S et de polarisation spontanée P , le renversement implique une charge totale égale

à $2Q_p$, soit :

$$\int_0^{\infty} i_p dt = 2Q_p = 2\sigma_p \cdot S = 2 \cdot P \cdot S$$

où σ_p est la densité surfacique de charges.

Dans le circuit utilisé, au courant i_p s'ajoute deux autres courants :

- le courant dû à la capacité propre C de la cellule calculé sans tenir compte de la polarisation spontanée : $i_c = \frac{dQ_c}{dt}$; $Q_c = C \cdot V_c$.
- le courant dû à la résistivité finie (R_c) de l'échantillon : $i_r = \frac{V}{R_c + R}$.

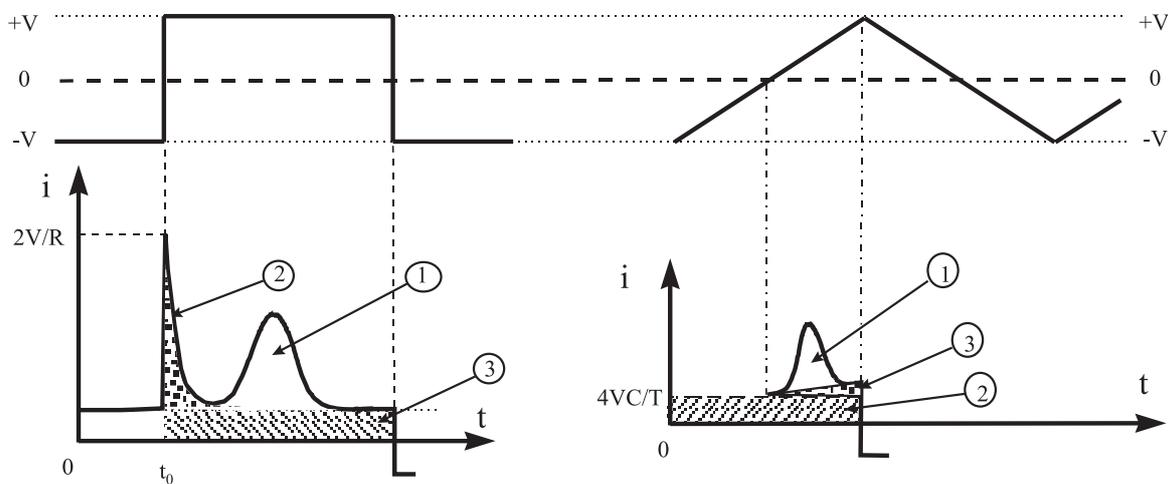


FIG. 2.8 – Contributions au courant total dans la cellule en réponse à des signaux carré et triangulaire. (1) i_p , (2) i_c et (3) i_r

La tension V_s enregistrée par l'oscilloscope comporte trois contributions (Figure 2.8) :

$$V_s = R \cdot i = R \cdot (i_p + i_c + i_r) \text{ dont une seule nous intéresse : } \mathbf{R \cdot i_p} = V_s - R \cdot (i_c + i_r).$$

La polarisation est alors calculée par intégration numérique du courant i_p . Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer la polarisation spontanée est représenté sur la figure 2.9. Ce dispositif comporte les éléments suivants :

- une résistance R en série de $10k\Omega$.
- un générateur de fonctions (HP33120A : $F=0.1$ mHz-15 MHz), associé à un amplificateur de tension (gain = 10, $V_{Smax}=160$ Volts) réalisé au laboratoire,
- un oscilloscope numérique (HP54645A) qui permet de visualiser les tensions appliquée à l'échantillon et détectées aux bornes de R .
- une platine chauffante (Linkam LTS120), associée à un régulateur de température (Linkam

PE 94), dans laquelle est placée la cellule commerciale (EHC Inc, Japan) remplie du cristal liquide étudié,

- un ordinateur doté du logiciel Agilent VEE ou HPVEE (Hewlett-Packard's Visual Engineering Environment), permettant l'acquisition des mesures et leur traitement.

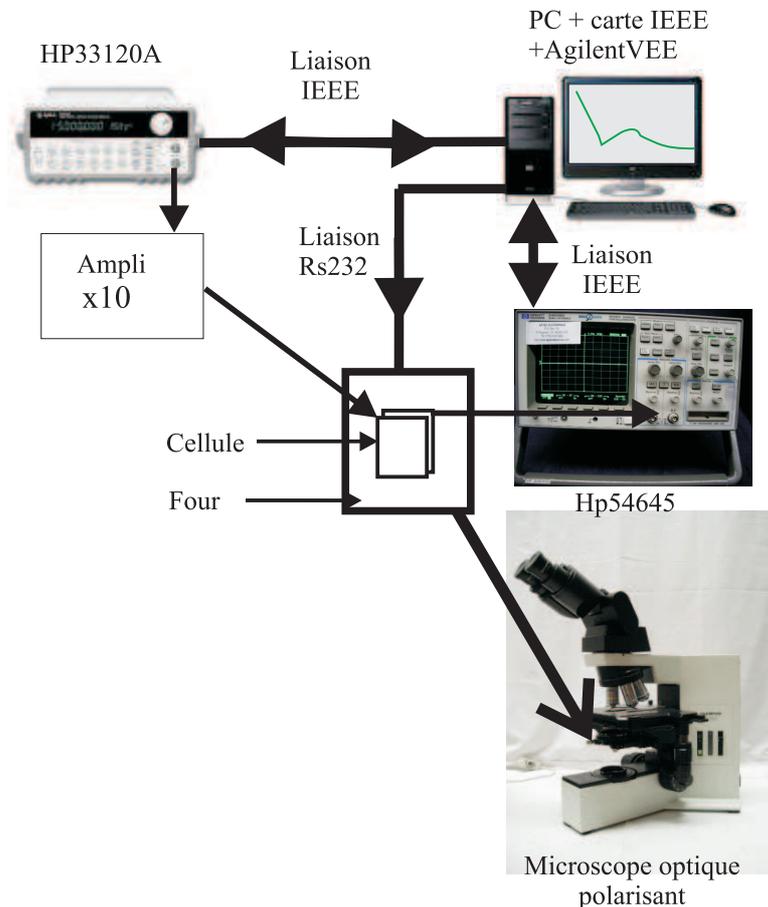


FIG. 2.9 – Schéma du montage expérimental permettant la mesure de la polarisation.

2.3.4 Temps de réponse électrique τ et viscosité rotationnelle γ_φ

Dans une cellule de cristal liquide smectique SmC^* (planaire) soumise à l'action d'un champ électrique d'amplitude E , les mouvements du directeur sont décrits par l'équation suivante (si les contributions diélectrique et élastique à l'énergie libre sont négligées) :

$$\gamma_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t} + P E \sin \varphi = 0$$

où γ_φ est viscosité rotationnelle du SmC^* , φ est l'angle azimutal et P la polarisation du matériau.

Les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\varphi(t) = 2 \arctan\left(\tan \frac{\varphi_0}{2} e^{-t/\tau}\right)$$

où $\tau = \frac{\gamma_\varphi}{P E}$ et φ_0 est l'angle entre \vec{E} et \vec{P} à l'instant $t = 0$; le temps de réponse électrique τ est inversement proportionnel au produit du champ électrique et de la polarisation spontanée.

Le courant de polarisation s'écrit : $i_p = \frac{dQ_p}{dt} = -P S \sin \varphi \frac{d\varphi}{dt}$.

En remplaçant $\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\sin \varphi}{\tau}$ dans l'expression de i_p , on trouve que le courant de renversement de la polarisation i_p est décrit un pic d'équation :

$$i_p(t) = \frac{P S}{\tau} \sin^2 \varphi(t) \quad (0 \leq \varphi \leq \pi)$$

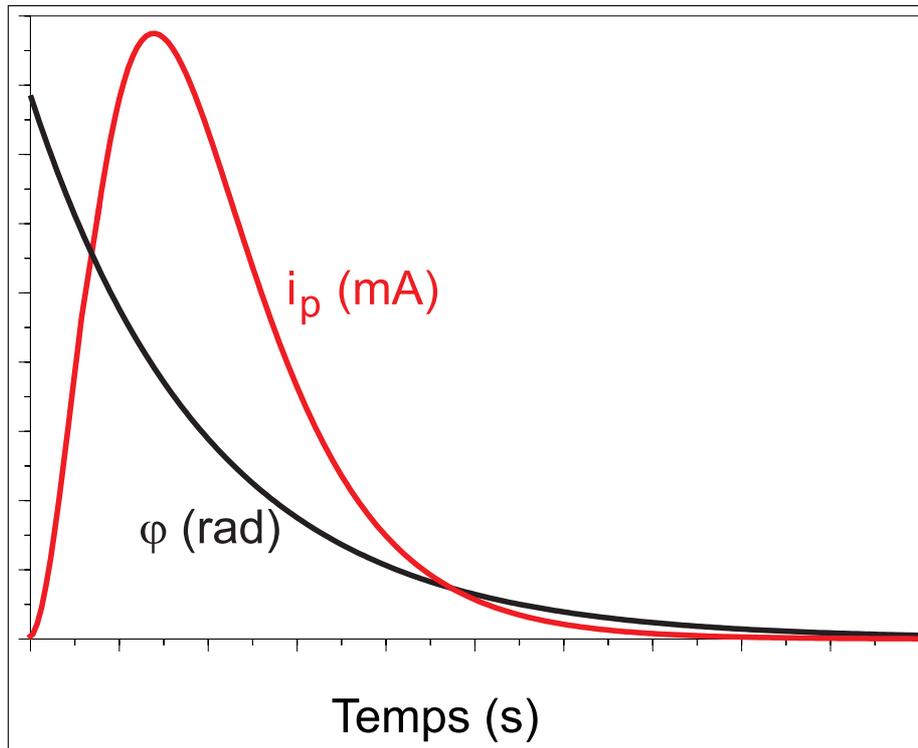


FIG. 2.10 – Variations de l'angle φ et de i_p en fonction du temps pour $P=70\text{nC}/\text{cm}^2$, $S=1\text{cm}^2$ et $\tau = 20 \cdot 10^{-6} \text{ s}$.

Le maximum de $i_p(t)$ est obtenu à l'instant $t=\tau$ pour $\varphi(\tau) = \frac{\pi}{2}$, soit :

$$(i_p)_{max} = \frac{P S}{\tau}$$

soit, $\tau = \frac{P S}{(i_p)_{max}} = \frac{\gamma_\varphi}{P E}$, d'où la viscosité rotationnelle :

$$\Rightarrow \gamma_\varphi = \tau P E = \frac{P^2 S E}{(i_p)_{max}}$$

Finalement, le temps de réponse électrique τ est déterminé expérimentalement à partir du pic de polarisation. Il correspond au temps entre l'inversion du champ électrique et le maximum du pic de polarisation. La viscosité rotationnelle est déterminée à l'aide de la relation précédente.

2.4 Mesures diélectriques

Le principe la spectroscopie diélectrique est basé sur la mesure de l'impédance d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence lors de l'application d'un champ électrique sinusoïdal de faible amplitude. Les caractéristiques diélectriques du matériau sont alors déterminées à partir de l'impédance (resp. l'admittance) mesurée, en se basant sur l'hypothèse que le matériau est équivalent à un circuit électrique passif constitué d'un condensateur (de capacité C_p (resp. susceptance B) et d'un résistor de résistance R_p (resp. conductance G) montés en parallèle (Figure 2.11).

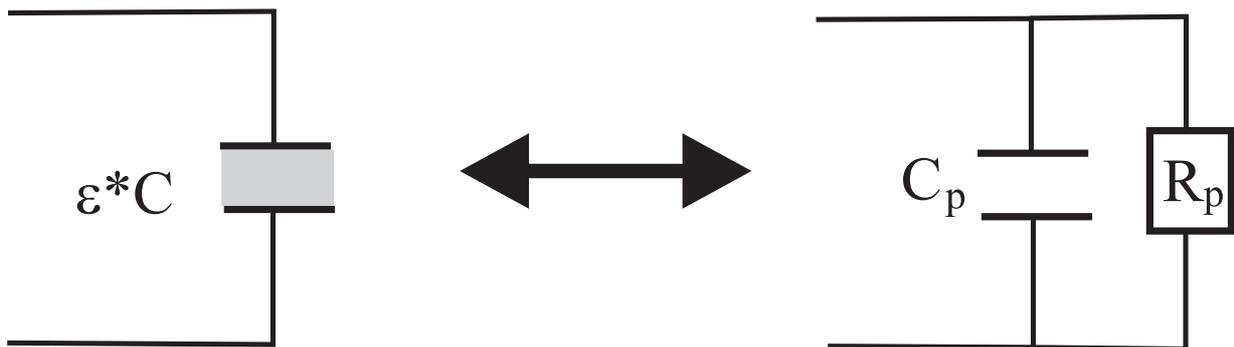


FIG. 2.11 – Schéma équivalent de la cellule remplie d'un cristal liquide.

2.4.1 Dispositif de mesure diélectrique

Le montage expérimental est représenté sur la figure 2.12 est constitué de :

- l'analyseur d'impédances Hewlett-Packard HP4192A, qui fonctionne dans la bande de fréquences 5 Hz - 13 MHz, délivre deux types de champ électrique : un champ alternatif de mesure (appelé champ de mesure) d'amplitude comprise entre 5 mV et 1,1 Volts ; un champ continu (appelé souvent champ "Bias") superposable au champ précédent et pouvant varier entre 0 et ± 35 Volts.
- un ordinateur PC équipé d'une carte d'acquisition IEEE assure à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire, l'acquisition des données et leur stockage pour un traitement ultérieur afin de déterminer les amplitudes et fréquences de relaxation des modes de relaxations diélectriques observés ainsi que d'autres paramètres comme la conductivité et le coefficient de distribution.
- les cellules de cristaux liquides utilisées sont identiques aux précédentes (cellules commerciales EHC). L'alignement du cristal liquide est réalisé de la même manière que précédemment.
- le contrôle de la température des cellules est réalisé à l'aide du même four et de la même platine chauffante que précédemment. La régulation de la température est assurée à 0.1°C près. Ces cellules sont observées continûment au microscope optique polarisant.

2.4.2 Mesures des permittivités diélectriques

La cellule étudiée, remplie de cristal liquide, forme un condensateur plan d'épaisseur d et de surface utile S . Si le cristal liquide se comportait comme un diélectrique parfait, la capacité serait donnée par la relation suivante :

$$C = \epsilon \frac{S}{d} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} = C_0 \epsilon_r$$

où $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ est la permittivité diélectrique du milieu ; ϵ_0 et ϵ_r sont, respectivement, les permittivités du vide et relative et C_0 est la capacité du condensateur à vide (sans cristal liquide).

Or il est bien connu que les cristaux liquides ne sont pas des isolants parfaits, la permittivité diélectrique relative est un nombre complexe $\epsilon_r^* = \epsilon' - j \epsilon''$; où ϵ' est la partie réelle et ϵ'' est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe qui représente les pertes diélectriques du milieu. La cellule est alors l'équivalent d'un circuit constitué d'un condensateur en parallèle avec une résistance, c'est-à-dire ayant comme admittance complexe :

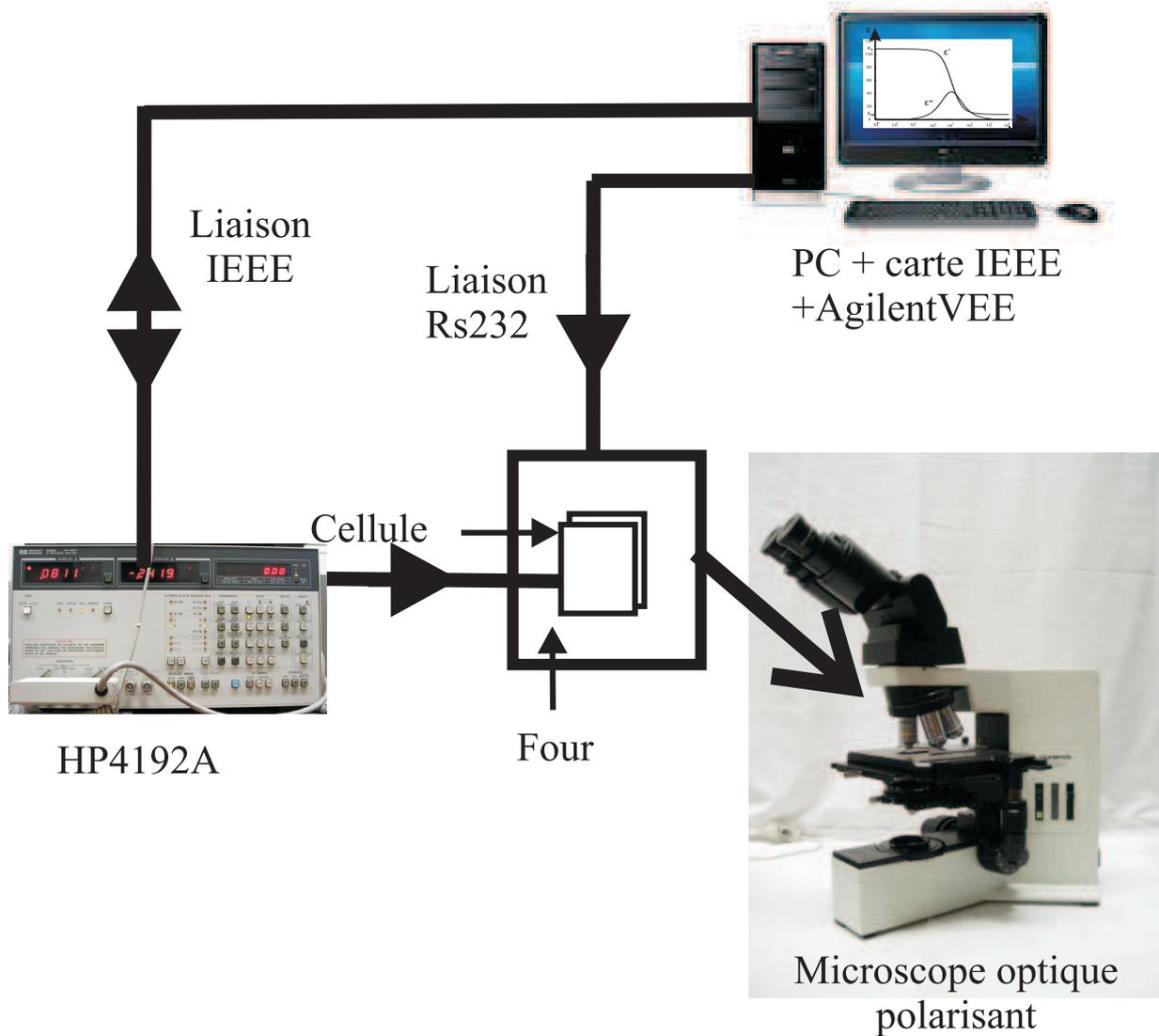


FIG. 2.12 – Schéma du montage permettant la détermination des permittivités diélectriques des cristaux liquides.

$$y = G + j B = j C \omega = j \epsilon_r^* C_0 \omega$$

par identification, on obtient :

$$\epsilon' = \frac{B}{C_0 \omega} \text{ et } \epsilon'' = \frac{G}{C_0 \omega}$$

La capacité C_0 est mesurée avant le remplissage de la cellule (cellule vide); la pulsation ω s'exprime en fonction de la fréquence de mesure ($\omega = 2\pi f$). La conductance G et la susceptance B sont directement accessibles à l'aide de l'analyseur d'impédance HP4192A; ainsi les permittivités expérimentales réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' sont déterminées. Leurs évolutions en fonction de la fréquence sont représentées simultanément sur l'écran de l'ordinateur.

2.4.3 Exploitation des résultats

Les résultats expérimentaux sont analysés à l'aide de la formule de Cole-Cole, correspondant à un mode de relaxation diélectrique, complétée par la contribution basse fréquence des charges libres (conductivité électrique σ du cristal liquide qui n'est pas un diélectrique parfait) [9, 10] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (j f / f_c)^{1-\alpha}} + \frac{\sigma}{j 2\pi f \epsilon_0}$$

L'analyse des spectres diélectriques à l'aide de ce modèle permet de déterminer : la permittivité statique ϵ_S , la permittivité hautes fréquences ϵ_∞ , l'amplitude de la relaxation diélectrique $\Delta\epsilon = \epsilon_S - \epsilon_\infty$, la fréquence de relaxation diélectrique f_C , le coefficient de distribution α et la conductivité σ (Figure 2.13).

La dernière relation se généralise facilement aux cas de m modes de relaxations :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^m \frac{\Delta\epsilon_i}{1 + (j f / f_{ci})^{1-\alpha_i}} + \frac{\sigma}{j 2\pi f \epsilon_0}$$

où i désigne le i^{me} mode de relaxation.

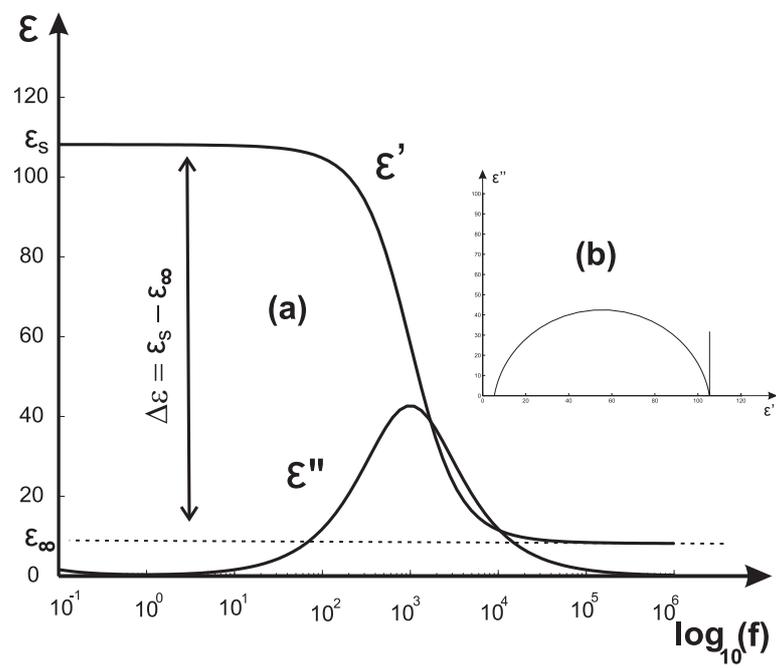


FIG. 2.13 – (a) Spectres diélectriques (ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour un mode de relaxation. (b) Diagramme de Cole-Cole.

Bibliographie

- [1] Grandjean, F., Acad, C.R., Sci. Paris, 1921, 172, p. 71.
- [2] Cano, R., Bull. Soc. Fr. Min. Cryst., 1968, 91, p. 20.
- [3] Isaert, N., Thèse de doctorat d'Etat, Lille 1 : 1980.
- [4] Nabor, M. F., Thèse de l'Université de Bordeaux 1 : 1991.
- [5] Bougrioua, F., Thèse de l'université de Lille 1 : 1997.
- [6] Laux, V., Thèse de l'université de Lille 1 : 1997.
- [7] Bouligand, Y., J. Phys., 1974, 35, p. 959.
- [8] Brunet, M. and Isaert, N., Ferroelectrics, 1988, 84, p. 25.
- [9] Ismaïli, M., Bougrioua, F., Isaert, N., Legrand, C. and Nguyen, H. T., Phys. Rev. E, 2001, 65, p. 011701.
- [10] F. Bibonne, Thèse de l'Université de Bordeaux 1 : 1997

Chapitre 3

CARACTERISATION THERMO-PHYSIQUE OPTIQUE ET DIELECTRIQUE

Sommaire

3.1	Introduction	81
3.2	Structure et propriétés du composé étudié	82
3.2.1	Présentation du composé	82
3.2.2	Propriétés mésomorphes	83
3.2.3	Spectroscopie d'absorption UV-visible	86
3.3	Etude des propriétés structurales	87
3.3.1	Modifications structurales photoinduites dans les mésophases	87
3.3.2	Mesures du pas d'hélice dans la phase SmC*	91
3.3.3	Propriétés diélectriques de la phase SmC* photo-ferroélectrique	94
3.3.4	Propriétés électro-optiques de la phase SmC* photo-ferroélectrique	104
3.3.5	Effet de l'irradiation sur la viscosité et l'élasticité du cristal liquide	110
3.4	Conclusion	114

3.1 Introduction

Dans ce chapitre l'effet de la lumière sur des cristaux liquides ferroélectriques azoïques purs sera étudié en phase SmC*. La molécule azobenzène et la plupart de ses dérivés peuvent s'isomériser dans les sens Trans \rightarrow Cis et Cis \rightarrow Trans par irradiation lumineuse (photo-isomérisation) à une longueur d'onde caractéristique qui dépend de la nature du composé azoïque [1]. Il existe également une possibilité d'isomérisation thermique dans le sens Cis \rightarrow Trans due à une stabilité thermodynamique plus importante de la forme Trans. Le passage d'un isomère à l'autre est réversible et photo-contrôlable ce qui constitue la propriété la plus intéressante des composés azoïques. La modification géométrique moléculaire en phase ferroélectrique résultant du processus de photo-isomérisation Trans-Cis se traduit par une modification de l'ordre ferroélectrique qui mène souvent à une transition de phase du type ferro-paraélectrique. Par conséquent, les propriétés optiques, électro-optiques et diélectriques sont également modifiées.

La plupart des études se sont concentrées sur les effets de la lumière sur les températures de transitions de phases et les propriétés optiques de ces systèmes photosensibles car ces caractéristiques sont critiques pour les applications industrielles. Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés, tout particulièrement, au contrôle des transitions de phases photo-induites dans différents systèmes, par exemple les transitions nématique-isotrope [2,3], smectique chiral C (SmC*)-smectique A (SmA) [4, 5] et SmA-Nématique [6]. Ils ont montré qu'en plus des changements photo-induits des températures de transition de phases, des phases cristallines liquides supplémentaires peuvent aussi être induites. Les effets de la lumière UV sur les comportements optiques et électro-optiques des systèmes azobenzènes ont été également rapportés [7–9].

La structure et les comportements électro-optiques des systèmes azoïques ne sont pas les seuls paramètres qui changent sous irradiation lumineuse, les propriétés physiques des relaxations diélectriques sont aussi affectées. Cependant, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de cet aspect [10, 11]. Les mesures diélectriques en phase SmC* donnent d'importantes informations sur les propriétés dynamiques de ces systèmes. Le mode Goldstone apparaît suite aux fluctuations de phase tandis que le mode mou est lié aux fluctuations d'amplitude de l'angle d'inclinaison. Le mode Goldstone est caractérisé par une forte amplitude et une faible

fréquence de relaxation diélectrique (quelques kHz) tandis que le mode mou est caractérisé par une faible amplitude de relaxation et une fréquence de relaxation plus importante (quelques dizaines de kHz). Expérimentalement, le dernier mode est uniquement observable quand l'amplitude du mode Goldstone devient faible c'est-à-dire au voisinage des transitions de phases SmC*-SmA, SmC*-TGB ou quand un champ électrique continu (Bias) est appliqué pour dérouler la structure hélicoïdale de la phase SmC*. Ce travail concerne les études d'un cristal liquide ferroélectrique photosensible pur en phase SmC*.

Dans ce chapitre nous commencerons par la présentation des principaux résultats concernant les propriétés structurales ainsi que les spectres d'absorption du composé étudié. Nous décrirons ensuite les résultats des mesures des relaxations diélectriques en phase SmC*. Ces études ont été réalisées en fonction de température et pour différentes intensités de lumière visible et UV. Une comparaison des résultats obtenus sans et sous irradiation lumineuse permet d'analyser et d'interpréter les comportements observés. Afin de comprendre l'effet de l'irradiation lumineuse et tout particulièrement de l'irradiation UV, sur l'évolution des amplitudes et fréquences du mode Goldstone et les paramètres physiques responsables des changements observés, nous avons réalisé également les mesures électro-optiques de l'angle d'inclinaison, de la polarisation spontanée P_s et de la viscosité rotationnelle. Nos mesures ont été réalisées avec une incertitude relative comprise entre 5 et 8%. Une approche théorique bien connue dans le domaine des cristaux liquides est utilisée pour déduire la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone et la constante élastique de torsion du cristal liquide étudié.

3.2 Structure et propriétés du composé étudié

3.2.1 Présentation du composé

La figure 3.1 montre la formule chimique de la série organique (nA) à laquelle appartient le composé étudié dans le cadre de ce travail, le (S)-4-(1-méthylheptyloxy)-3-fluoro-4'- (4-octadecenyloxybenzoyloxy)azobenzène (n=18, 18A). Cette série de composés a été synthétisée par le groupe de l'université de Bordeaux [13].

Ce composé cristal liquide mono fluoré possède un coeur azobenzène qui est à l'origine de sa photosensibilité.

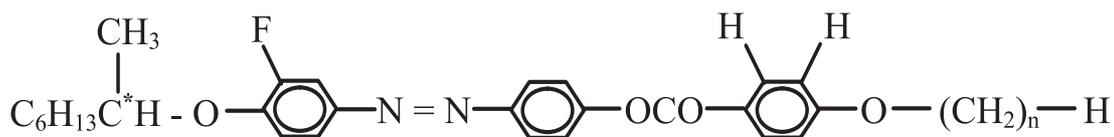


FIG. 3.1 – Formule chimique de la série organique nA.

3.2.2 Propriétés mésomorphes

Afin de mettre en évidence le polymorphisme, d'identifier les mésophases et les températures de transitions de phases du composé 18A, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :

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

3.2.2.1 Microscopie optique en lumière polarisée

L'observation se fait entre analyseur et polariseur croisés, l'image transmise d'une mésophase généralement biréfringente constitue sa texture. La texture observée correspond à une topologie de défauts de type disinclinaison, qui peuvent se comprendre comme des défauts d'orientation. Ces textures observées sous microscope résultent de l'arrangement de ces défauts et rendent compte de la structure des mésophases étudiées. Leurs évolutions en fonction de la température peuvent donner des indices sur la nature des mésophases. Les composés sont habituellement étudiés en milieu orienté (géométries homéotrope et planaire). Cependant il n'est pas toujours possible d'établir une classification basée sur la simple observation de ces textures.

Dans le cadre de cette étude, le cristal liquide est introduit, par capillarité en phase isotrope, soit entre lame et lamelle ou dans des cellules commerciales (EHC Inc. Japan) avec une géométrie planaire ou homéotrope. Afin de contrôler sa température, l'échantillon est inséré dans une platine chauffante (Linkam LTS120) associée à un régulateur de température (Linkam PE 94). L'observation des textures se fait, entre un polariseur et un analyseur, à l'aide d'un microscope polarisant (Olympus BX60). Les observations réalisées, aussi bien en orientation planaire qu'en orientation homéotrope, en lumière transmise révèlent la présence de deux mésophases entre la phase cristalline (Cr) et la phase liquide isotrope (I). La figures 3.2 illustre la texture de la

phase SmC^* en orientation planaire. Elle montre un réseau très dense de lignes de déroulement de l'hélice (lignes de déchiralisation). Ce réseau de lignes de défauts résulte de la structure hélicoïdale en volume, et de la structure homogène déroulée aux surfaces (défauts de type " 2π disinclinaisons"). La transition Cr-SmC^* est observée entre 50°C et 50.2°C . La seconde transition entre les phases SmC^* et TGBA est observée pour une température $T_C \simeq 112.2^\circ\text{C}$. La dernière transition entre les phases TGBA et liquide isotrope a lieu à une température $\simeq 113^\circ\text{C}$.

La figure 3.3 montre la texture observée à la transition de la phase SmC^* vers la phase TGBA dans une cellule EHC en orientation planaire. Dans cette configuration, l'axe hélicoïdal est parallèle aux surfaces de la cellule en phase SmC^* et perpendiculaire aux plans de cellule en phase TGBA [14].

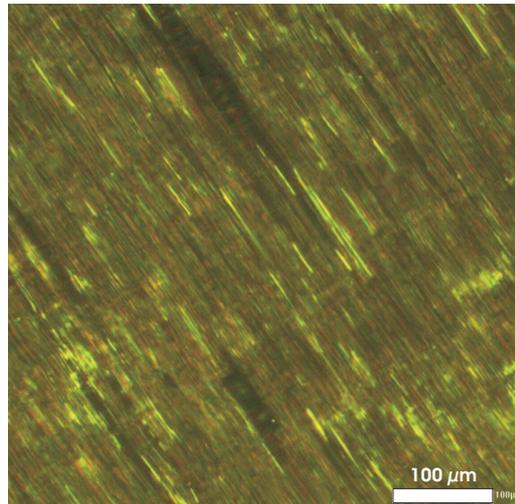


FIG. 3.2 – Texture de la phase SmC^* , du composé 18A, observée, en orientation planaire non déroulée, entre polariseur et analyseur croisés.

3.2.2.2 L'analyse enthalpique différentielle (AED)

Même si l'analyse enthalpique différentielle (AED) ne permet pas l'identification des mésophases, elle donne néanmoins les températures et les variations d'enthalpie des transitions de phases. L'enthalpie de changement d'état doit être suffisamment élevée pour être détectée par AED. Les thermogrammes présentent un pic endothermique ou exothermique dont l'aire correspond à l'énergie de transition de phases. Cette méthode a été largement utilisée pour étudier les cristaux liquides.

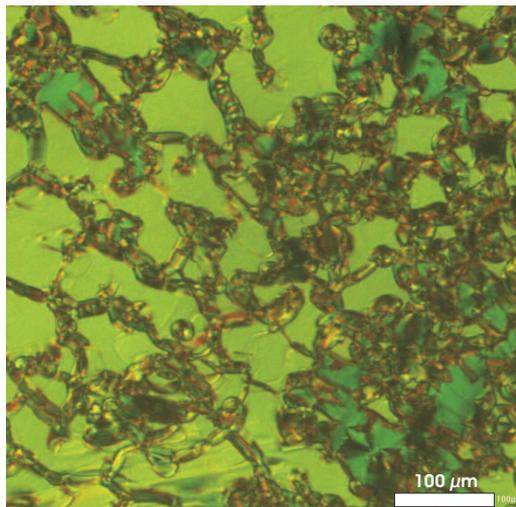


FIG. 3.3 – Texture observée à la transition SmC*-TGBA, en orientation planaire, entre polariseur et analyseur croisés.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé est un appareil de type DSC7 de Pékin-Elmer. Le cristal liquide étudié est placé dans une première capsule ; une deuxième capsule vide est utilisée comme référence. Les capsules sont disposés sur des plots localisés symétriquement par rapport aux parois d'un four. Un ensemble de deux thermocouples situé au niveau de chaque plot permet une mesure séparée des températures. L'appareil mesure la différence de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'égalité des températures entre l'échantillon et la référence ; cette dernière est directement liée à l'enthalpie de transition. Lors d'une transition de phase, l'échantillon nécessite une puissance proportionnelle à l'énergie absorbée ou dégagée [12] :

$$\Delta H_{Tr} = \int_{t_2}^{t_1} \Delta P(t) dt$$

t_1 représente l'instant qui correspond au début du pic et t_2 l'instant de récupération de la ligne de base.

Lors d'une étude par AED, il faut utiliser des rampes de température adaptées aux types d'échantillons et aux phénomènes à étudier. En effet, suivant les vitesses de chauffage et de refroidissement, les températures et les énergies de transition peuvent être sous-estimées ou sur-estimées, voire même non détectées.

La figure 3.4 représente le thermogramme obtenu, pour une vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, pour l'échantillon étudié (18A). L'analyse de ce thermogramme montre aussi bien au refroidissement qu'au chauffage deux transitions de phases. Les températures de transition de phase

observées ont été relevées au sommet des pics enthalpique. La séquence de phase obtenue par (AED) et identifiée par microscopie optique est donc la suivante :

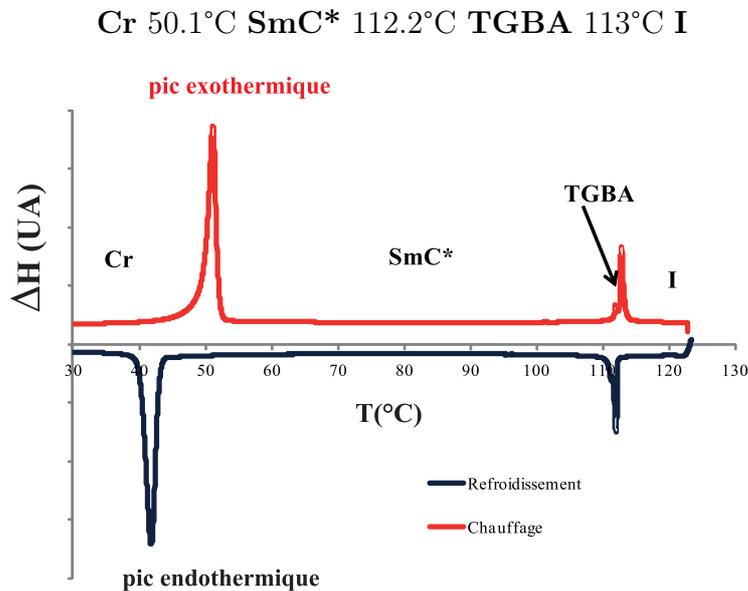


FIG. 3.4 – Thermogramme du cristal liquide ferroélectrique photosensible 18A au chauffage et au refroidissement.

3.2.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible du composé 18A en solution dans le dichlorométhane est représenté sur la figure 3.5. Les bandes d'absorption observées sont attribuées aux diverses transitions électroniques de la molécule contenant la liaison azobenzène [17]. Cette figure montre que le spectre obtenu sans irradiation (dans l'obscurité) attribué à la forme Trans est constitué de trois bandes principales : la bande centrée à 260nm correspond à des transitions électroniques de type π localisées dans les cycles benzéniques. La bande intense centrée à 365nm correspond à une transition $\pi \mapsto \pi^*$ localisée sur l'ensemble de la molécule (incluant la double liaison N=N). Enfin, la bande peu intense située entre 440 nm et 460 nm est une transition interdite $n \mapsto \pi^*$ due à la présence des doublets libres sur les deux atomes d'azote de la liaison azoïque. L'intensité relativement importante pour une transition interdite de la bande $n \mapsto \pi^*$ est attribuée à un couplage vibrationnel entre les états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ [18].

Le spectre d'absorption UV-visible de la forme Cis (sous irradiation UV de longueur d'onde $\lambda = 365nm$) diffère de celui de l'isomère Trans (Figure 3.5). En effet, la bande $\pi \mapsto \pi^*$ située

à $\lambda = 365 \text{ nm}$ (pour la forme Trans) s'est atténuée et s'est déplacée pour être centrée sur la longueur d'onde $\lambda = 325 \text{ nm}$ pour la forme Cis. La transition $n \mapsto \pi^*$ quant à elle se produit entre $\lambda = 440 \text{ nm}$ et 460 nm pour les deux isomères. En revanche, l'intensité de cette bande est devenue plus importante pour l'isomère Cis car à l'inverse de ce qui se passe pour la forme Trans, la transition $n\pi^*$ est une transition permise [19]. Ainsi, les spectres d'absorption UV-visible des deux isomères (Trans et Cis) sont assez différents pour permettre l'identification de chaque isomère.

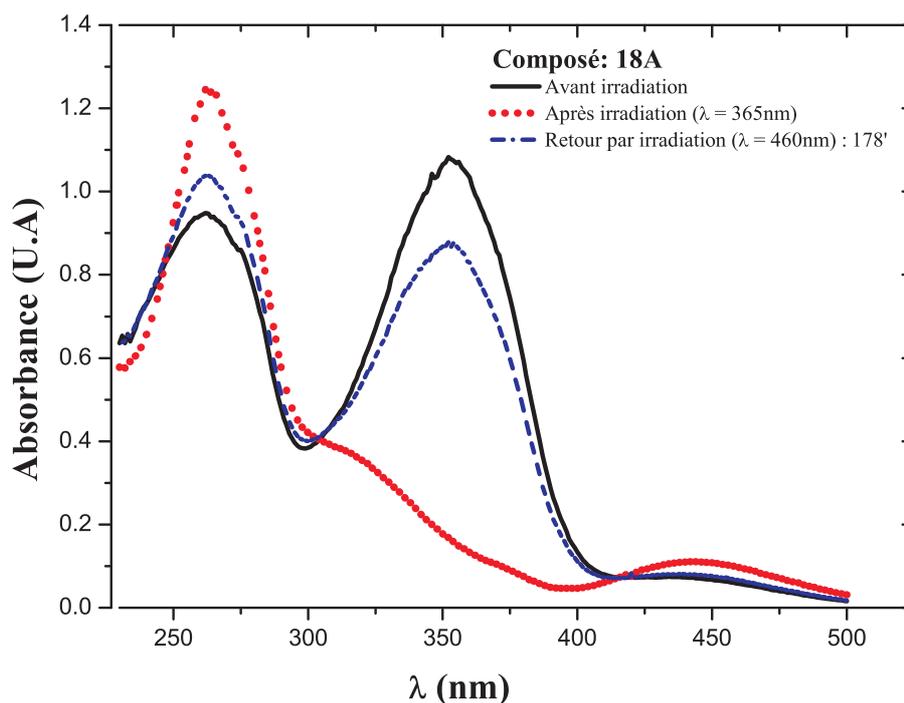


FIG. 3.5 – Spectre d'absorption ultraviolet et visible du cristal liquide 18A en solution de dichlorométhane.

3.3 Etude des propriétés structurales

3.3.1 Modifications structurales photoinduites dans les mésophases

L'irradiation du composé 18A photosensible en phase SmC* détruit l'ordre smectique et par conséquent modifie les paramètres physiques caractéristiques des mésophases. L'observation sous microscope optique des textures permet de suivre ces modifications jusqu'à la transition vers la phase isotrope. L'échantillon est placé entre polariseur et analyseur croisés et irradié, en transmission ou en réflexion, soit en lumière visible soit sous UV (lampe UV). Les modifications

structurales de l'échantillon sont observées sous un faible éclairage en lumière blanche. Les textures observées sont recueillies sur un support numérique à l'aide d'une caméra CCD pour une analyse ultérieure.

La figure 3.6 montre les changements de textures observés pour différentes températures en irradiant l'échantillon avec une intensité lumineuse visible égale à 150 Lux. Les changements de textures ne deviennent perceptibles qu'à partir de la température $T=110^{\circ}\text{C}$ c'est-à-dire à l'approche de la transition SmC^* -TGBA. Cette dernière a lieu à $T \simeq 112.2^{\circ}\text{C}$ et la transition TGBA-I à $T \simeq 113^{\circ}$. L'irradiation du même échantillon avec une intensité lumineuse visible de 3500 Lux pendant 15 minutes (figure 3.7), montre des textures similaires avec un décalage des températures de transitions SmC^* -TGBA et TGBA-I vers les faibles températures. On remarque en particulier la présence de deux domaines distincts : le premier domaine coloré correspond à la phase TGBA et le second domaine "noir" entre polariseur et analyseur croisés à la phase liquide isotrope puisque ces derniers restent inchangés après rotation et inclinaison de la platine chauffante.

Les observations ont ensuite été réalisées sous irradiation $\lambda=365\text{nm}$. Dans ce cas, les domaines isotropes apparaissent pour des intensités très faibles. La figure 3.8 regroupe les images du composé 18A obtenues, en transmission, en phase SmC^* à la température $T= 80^{\circ}\text{C}$. La figure 3.8(a) montre la texture observée avant l'irradiation de l'échantillon. Cette figure montre la texture "striée" caractéristique de la phase SmC^* planaire. La figure 3.8(b) est obtenue en irradiant la cellule, en mode transmission, pendant 15 minutes avec une intensité UV $I_{UV} = 2 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Elle présente toujours la texture "striée" avec un changement de coloration et surtout l'apparition de "taches" qui indiquent des changements liés à l'isomérisation Trans-Cis. La figure 3.8(c) montre la texture observée sous une irradiation UV de $3.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Les domaines isotropes apparaissent nettement avec toujours la présence de zones avec une texture striée caractéristique de la phase SmC^* . La figure 3.8(d) obtenue pour $I_{UV} = 5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ montre une prolifération des domaines isotropes. La quasi-totalité de l'échantillon est alors en phase optiquement isotrope. En effet, une rotation de la cellule, entre polariseur et analyseur croisés, ne modifie pas la transmission de ces zones. L'observation de l'échantillon, faiblement incliné, confirme le caractère isotrope de ces domaines. La texture observée présente donc deux domaines distincts caractéristiques d'un comportement biphasique. Les parties sombres

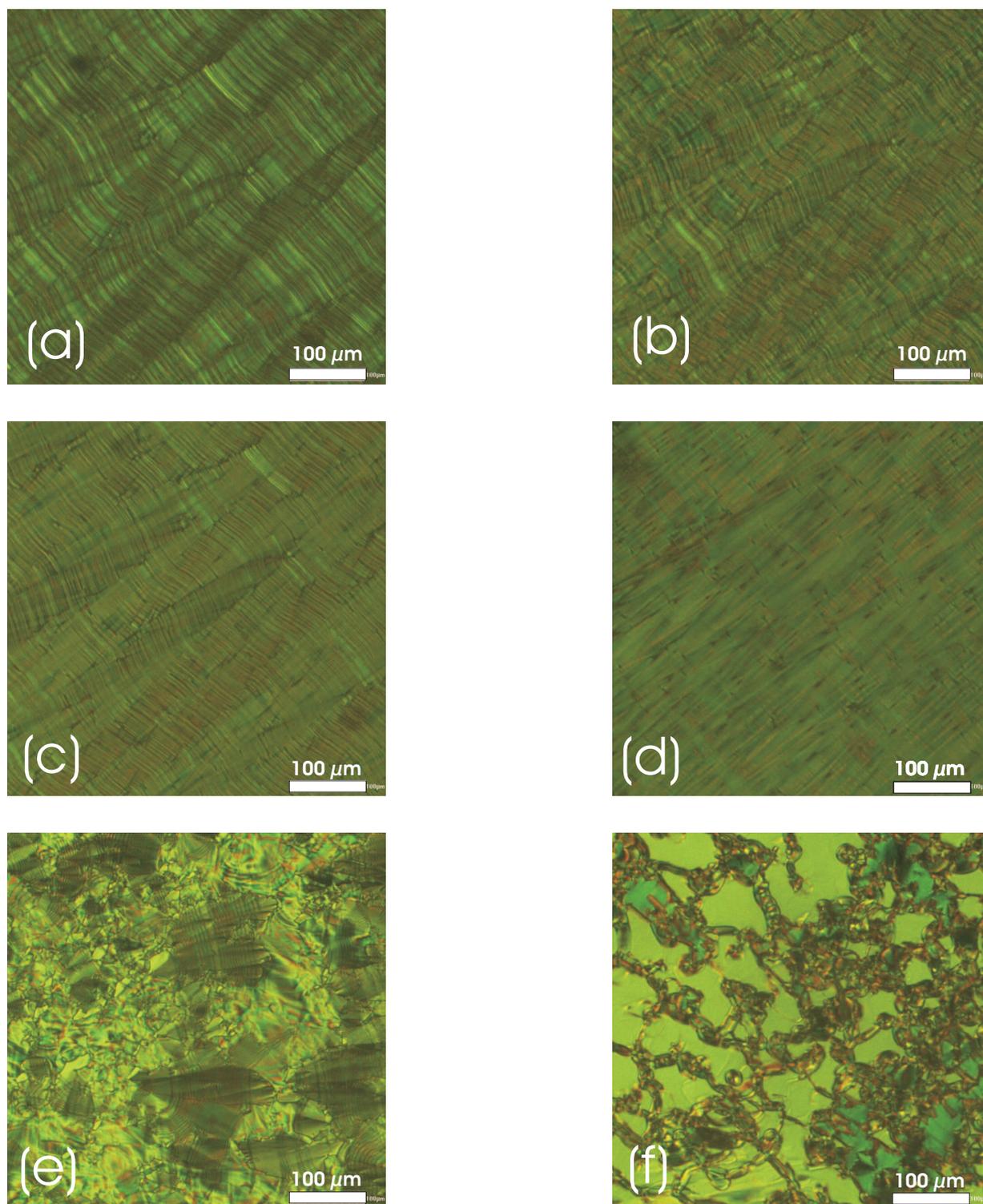


FIG. 3.6 – Textures du composé 18A observées sous irradiation visible de 150 Lux pour différentes températures en phases SmC^* , TGBA et isotrope : (a) $T=77.5^\circ\text{C}$, (b) $T=102.5^\circ\text{C}$, (c) $T=107.5^\circ\text{C}$, (d) $T=109.5^\circ\text{C}$, (e) $T=111^\circ\text{C}$ et (f) $T=111.5^\circ\text{C}$

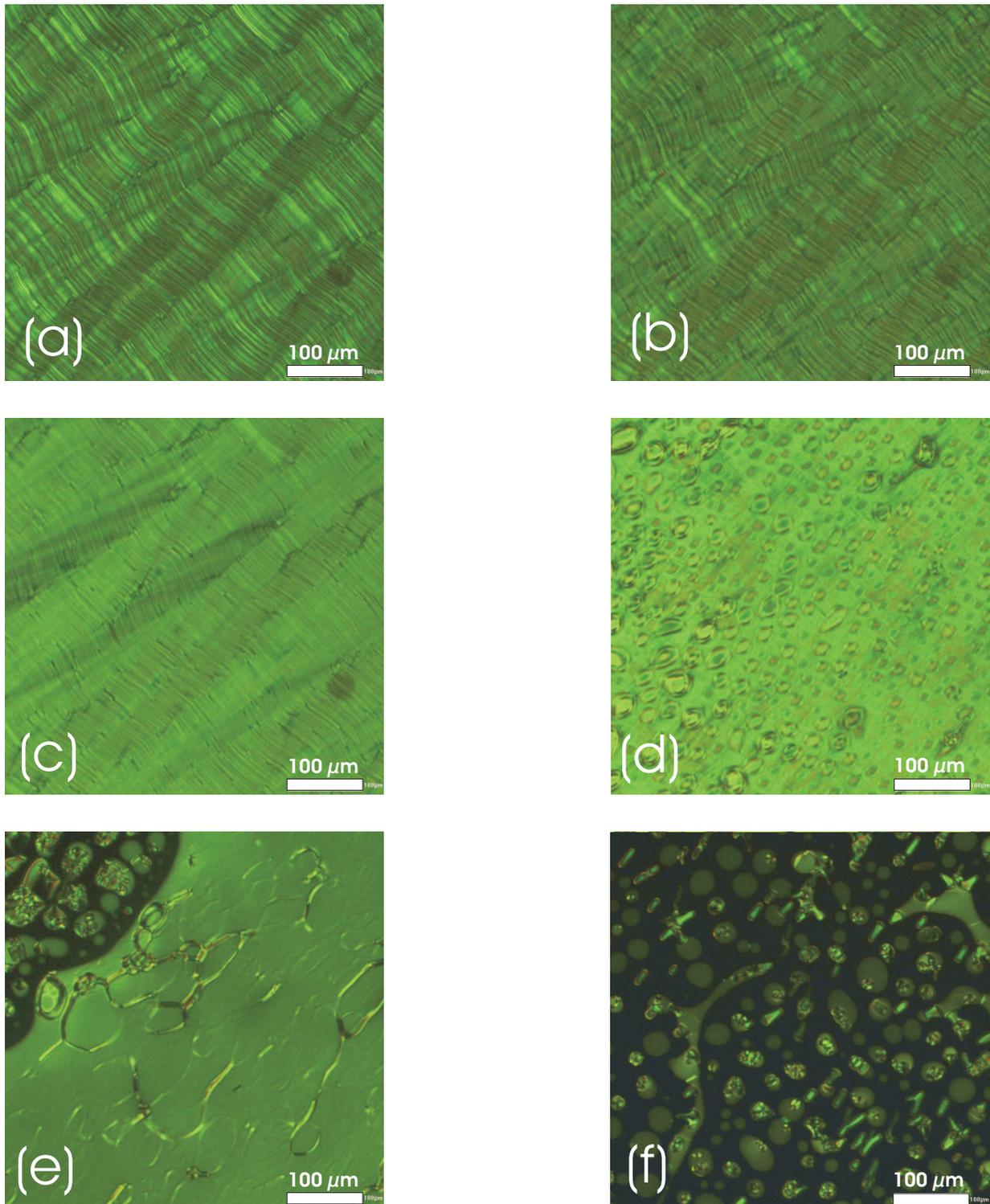


FIG. 3.7 – Textures du composé 18A observées sous irradiation visible de 3500 Lux pour différentes températures en phases SmC*, TGBA et isotrope : (a) T=77.5°C, (b) T=102.5°C, (c) T=107.5°C, (d) T=109.5°C, (e) T=110.5°C et (f) T=111°C

de l'échantillon se sont transformées en isomère Cis. Elles ont donc perdu leur caractère mésogène et ne sont plus mésomorphes. Les autres parties de l'échantillon présentent toujours l'isomère Trans et sont en principe toujours en phase SmC* même si la texture observée dans ces zones n'a pas pu réellement être identifiée comme étant celle de la phase SmC*. Plus l'intensité lumineuse d'irradiation croît, plus les domaines optiquement isotropes deviennent importants; il en résulte que les transitions vers les phases hautes température se produisent à des températures plus faibles lorsque l'intensité d'irradiation augmente. Notons enfin qu'une diminution de l'intensité lumineuse s'accompagne d'une diminution de ces zones optiquement isotropes. En coupant l'intensité d'irradiation, on fini par retrouver la texture initiale ce qui est caractéristique d'une transformation réversible.

En résumé, l'irradiation UV favorise le passage de la molécule de la forme Trans à la forme Cis (isomérisation Trans-Cis) qui se traduit par une destruction de l'ordre smectique; les phases moins ordonnées (TGBA et liquide isotrope) sont favorisées, sous irradiation, au détriment de la phase SmC*. Le retour à l'état initial se fait soit par irradiation dans le visible avec une longueur d'onde $\lambda = 460nm$, soit par relaxation thermique dans le noir ou sous une faible intensité UV ou visible. Cette étude montre clairement que les températures des phases de transition vers des phases moins ordonnées peuvent être modifiées par irradiation. Comment peut-on alors lier l'intensité lumineuse d'irradiation aux températures de transitions de phases ?

Dans la suite nous présenterons différentes études que nous avons réalisées afin de quantifier les modifications des paramètres physiques associées à l'isomérisation Trans-Cis du composé 18A en phase SmC*.

3.3.2 Mesures du pas d'hélice dans la phase SmC*

Le pas hélicoïdal du composé 18A étudié a été déterminé par la méthode de Grandjean-Cano décrite dans le chapitre précédent. En phase SmC* et sous un éclairage visible très faible (600lux), le pas hélicoïdal varie très peu en fonction de la température (figure 3.9). Ce comportement est en accord avec les résultats reportés dans la littérature pour la phase SmC* de composés non photosensibles [20]. On peut donc l'assimiler au comportement qui serait obtenu dans l'obscurité c'est-à-dire sans éclairage de l'échantillon. Ainsi on peut affirmer que sans illumination, le pas hélicoïdal en phase SmC* est quasi constant loin de la température de transition SmC*-TGBA ($p \simeq 0.77\mu m$) et augmente légèrement avec la température à l'approche

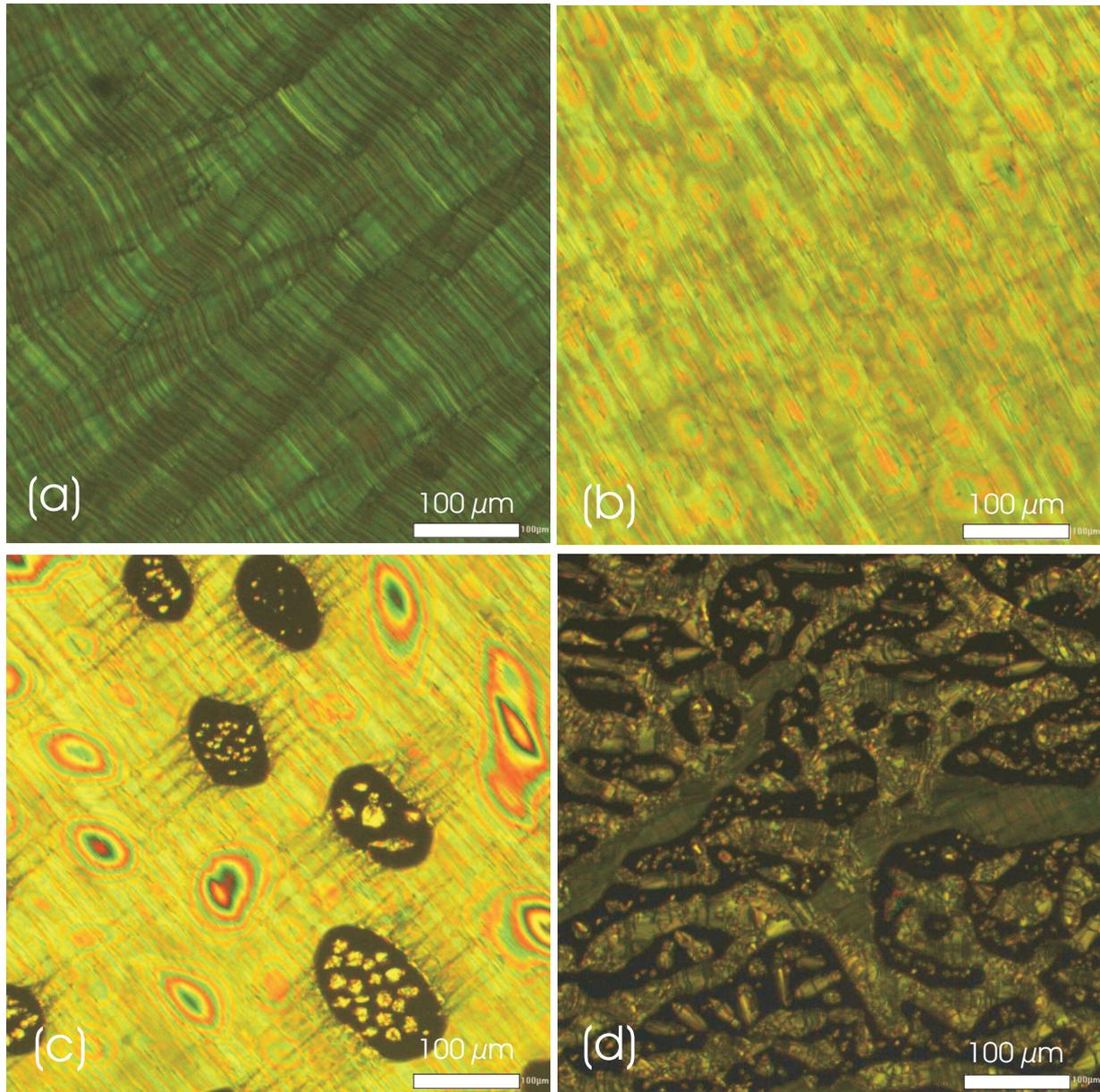


FIG. 3.8 – Évolution en fonction de l'irradiation UV des textures de la phase SmC* du composé 18A observées à $T=80^{\circ}C$: (a) avant irradiation ($I_{UV} = 0$, (b) $I_{UV} = 2 \text{ mW/cm}^2$, (c) $I_{UV} = 3.5 \text{ mW/cm}^2$ et $I_{UV} = 5 \text{ mW/cm}^2$

de la transition vers la phase TGBA pour atteindre la valeur proche de $0.83\mu\text{m}$ à la température de transition SmC*-TGBA.

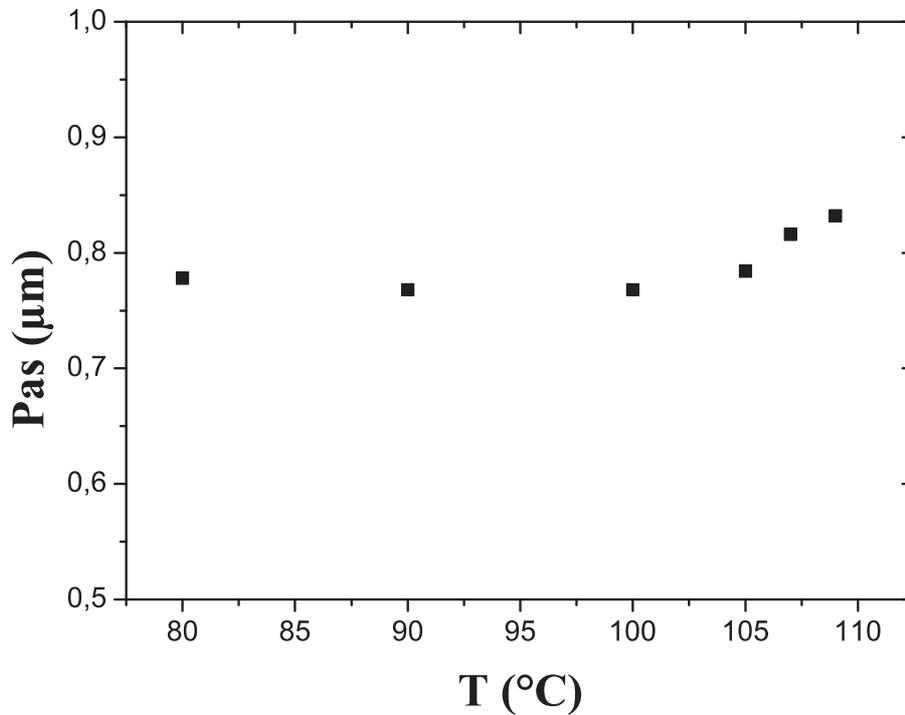


FIG. 3.9 – Evolution du pas hélicoïdal en phase SmC* en fonction de la température ; observation sous une illumination en lumière blanche très faible ($\simeq 600 \text{ lux}$).

Afin d'illustrer l'évolution de ce paramètre structural sous l'effet de la lumière, nous avons effectué une étude comparative de son évolution en fonction de la température dans la phase SmC* lorsque l'échantillon est faiblement éclairé (\simeq dans l'obscurité) et sous illumination avec une intensité lumineuse croissante. Les mesures du pas hélicoïdal sous lumière blanche et UV ($\lambda=365 \text{ nm}$) sont représentées dans les figures (3.10, 3.11). Ces résultats montrent d'une part une légère augmentation du pas hélicoïdal en fonction de l'intensité de la lumière visible et UV et d'autre part que l'allure générale du pas hélicoïdal en fonction de la température reste inchangée. On observe cependant une diminution de la température de transition SmC*-TGBA en augmentant l'intensité d'irradiation. Sous un éclairage en lumière blanche et une température donnée, on remarque une légère augmentation de l'amplitude du pas hélicoïdal en fonction de l'intensité. En augmentant l'intensité lumineuse visible de 600 à 17000 lux le pas hélicoïdal passe de $0.83 \mu\text{m}$ à $0.86 \mu\text{m}$ au voisinage de la température de transition de phase SmC*-TGBA. Le même comportement est observé sous éclairage en lumière UV pour une

intensité de 2 mW/cm^2 . Ces résultats montrent que quelque soit l'éclairement (lumière blanche ou UV), le pas hélicoïdal varie faiblement en phase SmC^* ; on pourra donc le considérer comme quasiment invariant en fonction de l'illumination. De plus le spectre de la lampe blanche couvre aussi bien le domaine visible qu'une partie des spectres UV et IR. Les résultats obtenus à l'aide de cette lampe, de large spectre, font intervenir des radiations UV et visibles dans des proportions incontrôlables. Pour des raisons de clarté, seuls les résultats expérimentaux obtenus sous irradiation UV seront donnés dans la suite de ce travail.

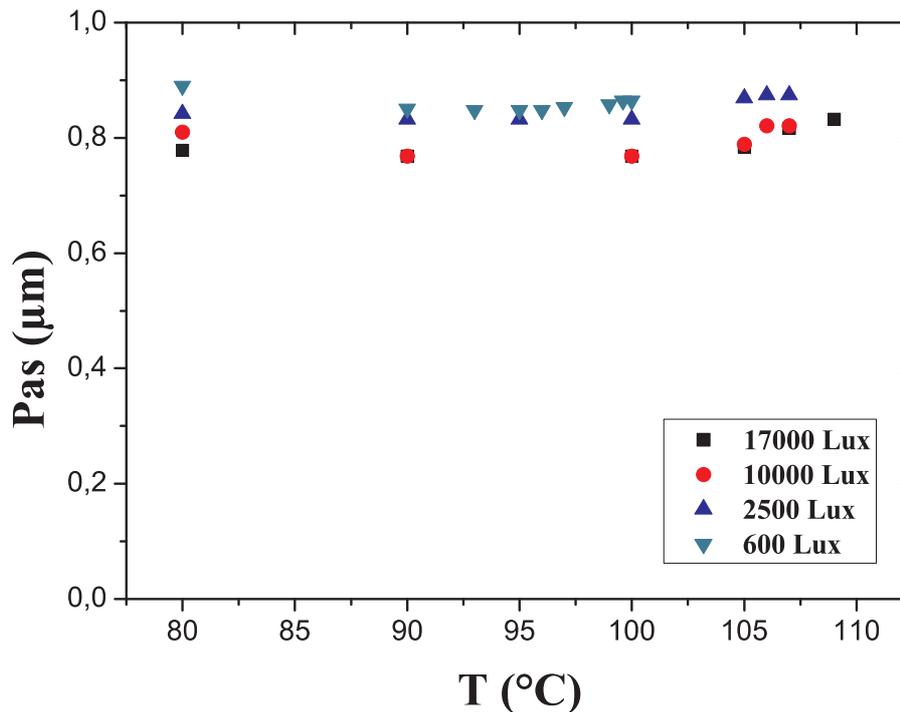


FIG. 3.10 – évolution du pas hélicoïdal en phase SmC^* en fonction de la température pour différentes intensités de lumière blanche.

3.3.3 Propriétés diélectriques de la phase SmC^* photo-ferroélectrique

L'originalité de cette étude réside dans le fait que le composé cristal liquide 18A est à la fois ferroélectrique et photosensible en phase SmC^* . Cette étude permettra de répondre à une multitude de questions telles que : quelles sont les paramètres physiques modifiés par l'irradiation UV ? Quels sont les conséquences de ces modifications sur la dynamique de ces systèmes ?, etc. Dans un premier temps, nous présenterons l'évolution des paramètres caractéristiques de la relaxation diélectrique du composé 18A (à savoir les amplitudes et fréquences de relaxation)

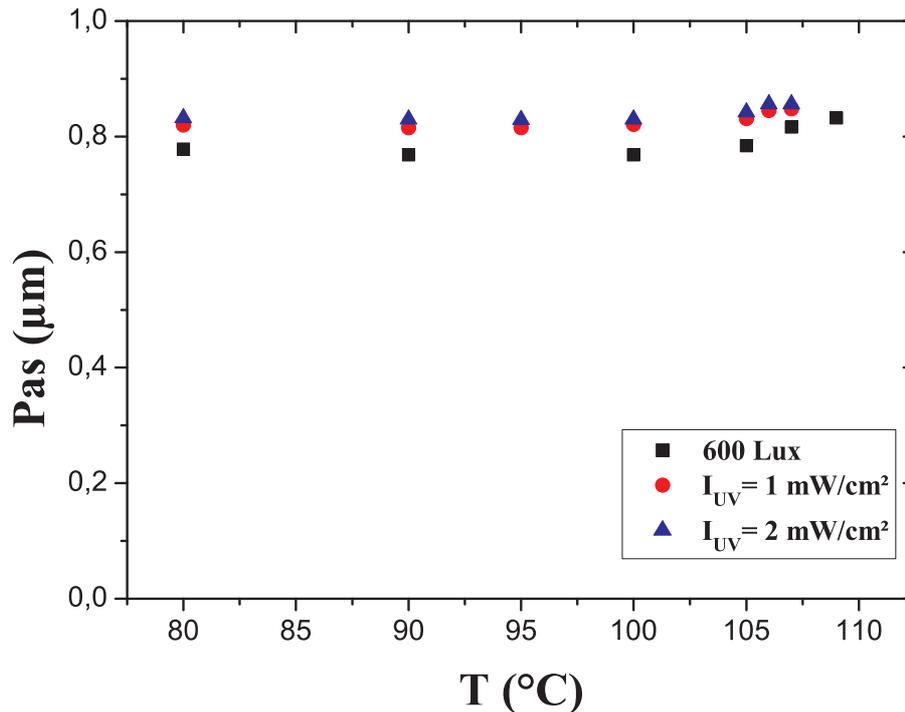


FIG. 3.11 – Evolution du pas hélicoïdal en phase SmC* en fonction de la température pour différentes intensités de lumière UV.

du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de la température obtenue sans irradiation lumineuse. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'effet de l'intensité UV sur la réponse diélectrique. Nous discuterons ensuite ces résultats afin de mettre en évidence le rôle des différents paramètres physiques qui gouvernent la réponse diélectrique en phase SmC* du composé étudié.

Dans cette partie, nous présenterons uniquement les résultats obtenus à l'aide de cellules commerciales EHC d'épaisseurs $15\mu\text{m}$. Le traitement thermique et électrique de ces cellules a été décrit au précédent chapitre. Les mesures diélectriques ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- l'amplitude de la tension sinusoïdale de mesure est égale à 100mV. Cette valeur permet de rester dans le régime linéaire et de garder une précision suffisante de l'analyseur d'impédance.
- les mesures ont été effectuées, sur les mêmes échantillons en fonction de la température, d'abord sans illumination puis sous illumination UV. La gamme de fréquence de mesure s'étend de 10Hz à 13MHz.

- le modèle de Cole-Cole a été utilisé pour déterminer les paramètres caractéristiques des modes de relaxation observés.

3.3.3.1 Modes de relaxation diélectriques observés

Tous les spectres diélectriques, obtenus expérimentalement avec et sans irradiation UV, présentent uniquement deux modes de relaxation. un exemple de spectres diélectriques de dispersion $\epsilon'(f)$ et d'absorption $\epsilon''(f)$ obtenus à $T=85^\circ\text{C}$ (sous irradiation UV et sans champ bias) est représenté dans la figure 3.12.

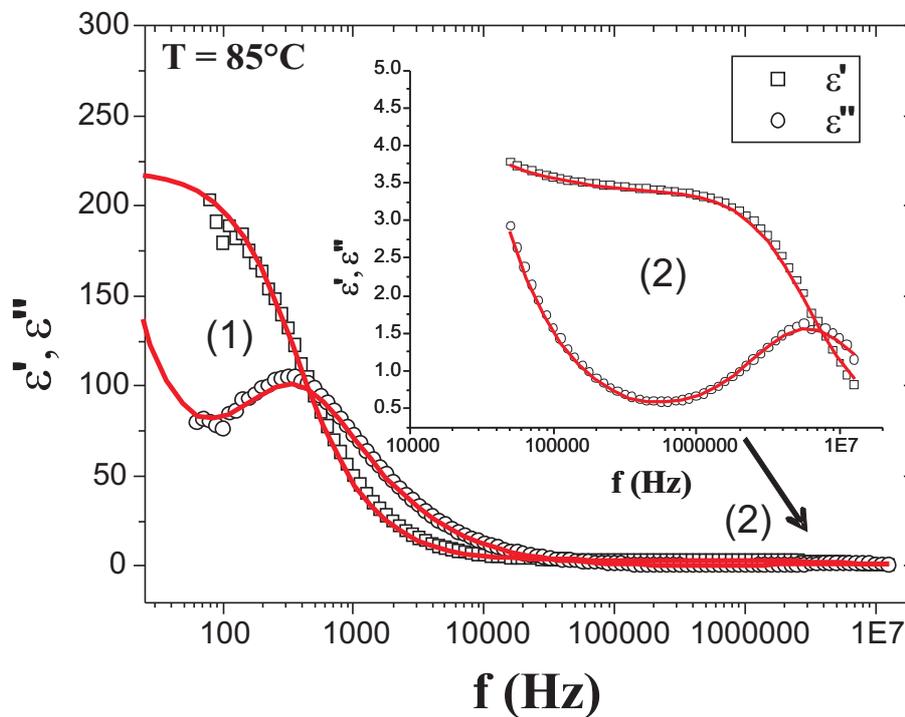


FIG. 3.12 – Exemple de spectres de dispersion et d'absorption obtenus en phase SmC^* du composé 18A. (1) Ils montrent deux modes de relaxation. Le premier, basses fréquences, est le mode de Goldstone. Le second mode, hautes fréquences, est dû aux couches conductrice de l'ITO. Le second mode a été agrandi dans l'encart (2)

Le premier mécanisme, de forte amplitude et de fréquences de relaxation approximativement comprises entre 1 kHz et 2.5 kHz, disparaît sous l'effet d'un champ électrique continu (champ bias) superposé au champ sinusoïdal de mesure. Ce mécanisme est attribué au mode de Goldstone [23, 24]; il est associé aux fluctuations de l'angle azimutal du directeur (voir chapitre 1.3.2.2).

Le deuxième mécanisme observé à plus hautes fréquences ($>1\text{MHz}$) présente une très faible amplitude. Les amplitudes et fréquences de relaxation ne varient quasiment pas avec la température et l'intensité d'irradiation. Ce mode est attribué à la résistance des pistes ITO constituant les électrodes de la cellule de mesure (voir chapitre 1). Dans la suite de notre discussion, nous nous intéresserons uniquement au premier mécanisme.

3.3.3.2 Etudes diélectriques sans irradiation

L'exploitation des spectres diélectriques, à l'aide du modèle de Cole-Cole (voir chapitre 1) permet de déterminer les évolutions des amplitudes $\Delta\epsilon_G$ et fréquences de relaxation f du mode de Goldstone en fonction de la température. Les courbes obtenues sont représentées dans les figures 3.13 et 3.14. Ces courbes montrent un comportement classique de $\Delta\epsilon_G$ et de f en fonction de la température. Pour les faibles températures, l'amplitude et la fréquence du mode de Goldstone varient légèrement jusqu'à $T=107.5^\circ\text{C}$ ($\Delta\epsilon_G$ chute de 210 à environ 200 et la fréquence f_G augmente de 600Hz à environ 700Hz). Des variations plus importantes sont observées à partir de $T=107.5^\circ\text{C}$: l'amplitude chute brutalement pour atteindre une valeur $\Delta\epsilon_G \simeq 146$ alors que la fréquence augmente rapidement jusqu'à $\simeq 1023$ Hz au voisinage de la température de transition SmC*-TGBA $T=112.2^\circ\text{C}$.

3.3.3.3 Etudes diélectriques sous irradiation UV

Les amplitudes $\Delta\epsilon_G$ et fréquences de relaxation f_G obtenues expérimentalement pour différentes intensités d'irradiation UV sont représentées sur les figures 3.15 et 3.16. Les allures générales de $\Delta\epsilon_G$ et de f_G en fonction de la température présentent un comportement classique donnant l'évolution bien connue du mode de Goldstone en phase SmC* ferroélectrique [15, 16].

Ces figures montrent clairement que les amplitudes et les fréquences de relaxation dépendent fortement de l'intensité d'irradiation UV. D'une part, ces variations se manifestent par l'apparition d'écarts quantitativement mesurables, des amplitudes et fréquences de relaxation, en fonction des intensités d'illumination UV et d'autre part, la température T_c de transition SmC*-TGBA diminue en fonction de l'intensité UV. Ces écarts sont d'autant plus importants que l'intensité UV augmente. L'amplitude du mode de Goldstone croît en fonction de l'intensité UV. Elle passe de 210 à 255 lorsque l'intensité UV varie de 0 à 2 mW/cm^2 . Quant à la fréquence de relaxation, elle diminue d'environ 620 à 530 Hz lorsque l'intensité UV augmente de 0 à 2 mW/cm^2 . Ces comportements sont observés dans tout le domaine d'existence de la phase

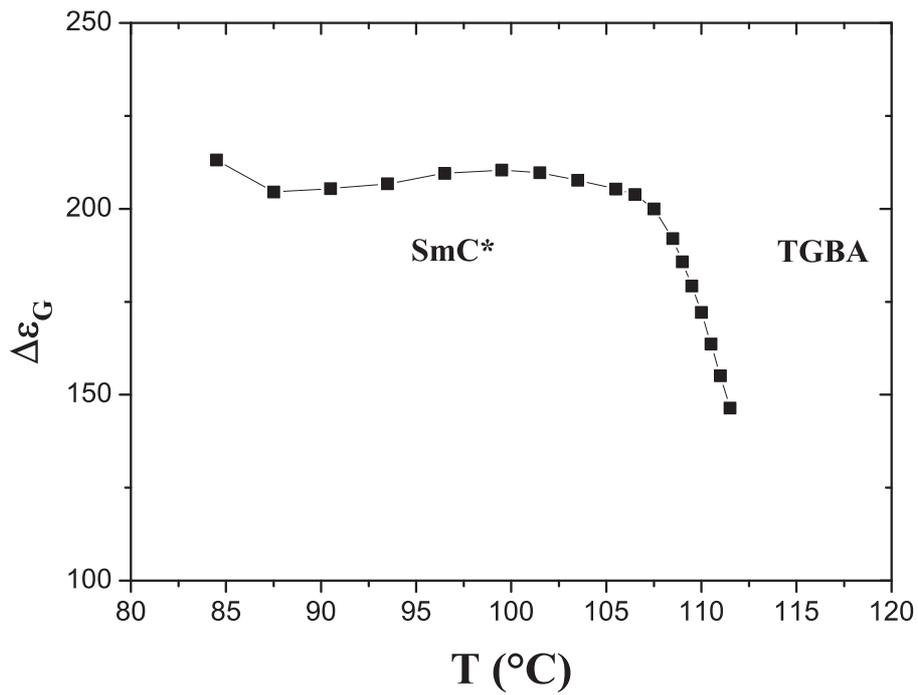


FIG. 3.13 – Evolution de l’amplitude du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de la température obtenue sans irradiation.

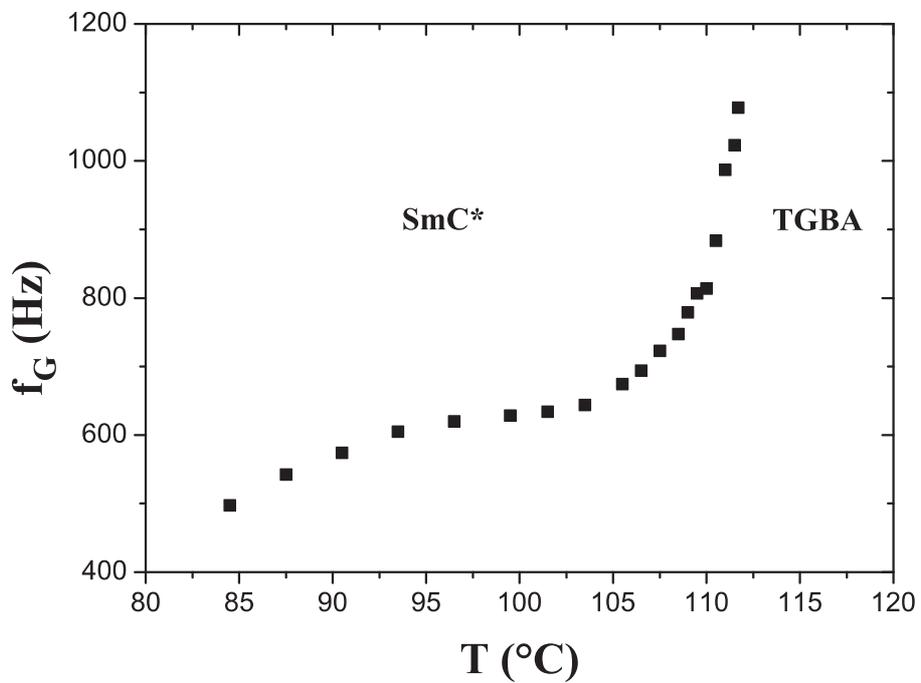


FIG. 3.14 – Evolution de la fréquence du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de la température obtenue sans irradiation.

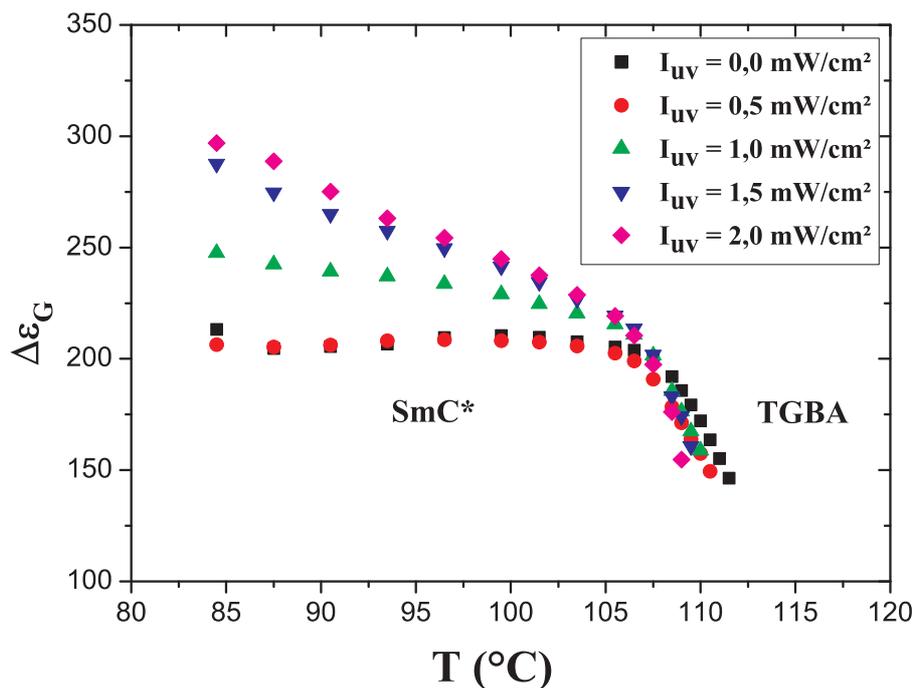


FIG. 3.15 – Evolution de l'amplitude du mode de Goldstone en phase SmC^* en fonction de la température pour différentes irradiations UV.

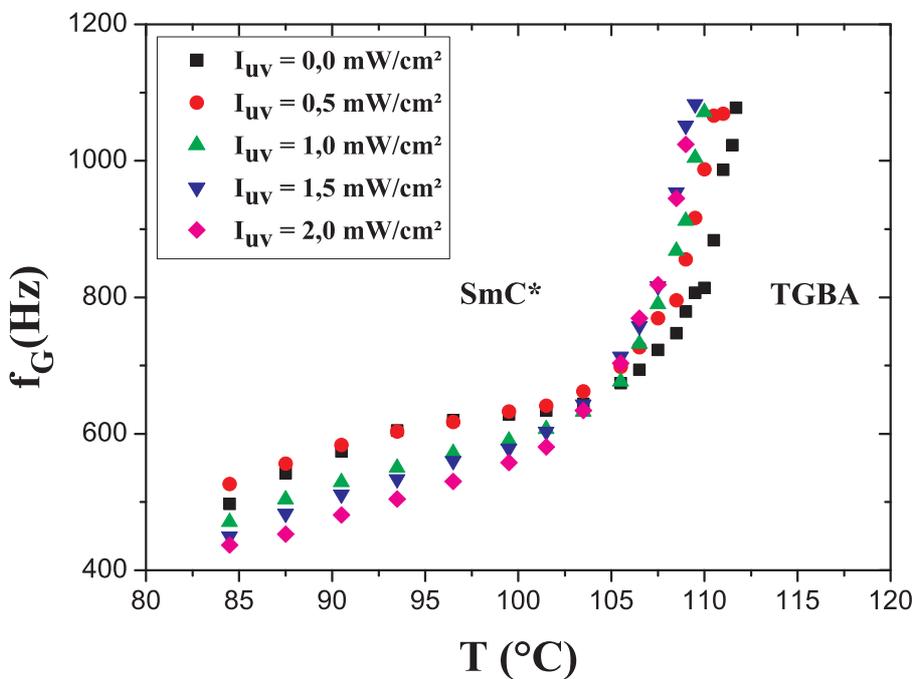


FIG. 3.16 – Evolution de la fréquence du mode de Goldstone en phase SmC^* en fonction de la température pour différentes irradiations UV.

SmC*. Les figures 3.17 et 3.18 montrent les variations en fonction de l'intensité UV de $\Delta\epsilon_G$ et de f_G à T=96°C. Ces courbes montrent que :

- $\Delta\epsilon_G$ et de f_G ne varient quasiment pas entre 0 et 0.5 mW/cm². Des mesures plus précises montrent la présence d'une intensité seuil proche de 0.5 mW/cm².
- $\Delta\epsilon_G$ croît linéairement et f_G décroît linéairement entre 0.5 et 2.0 mW/cm².

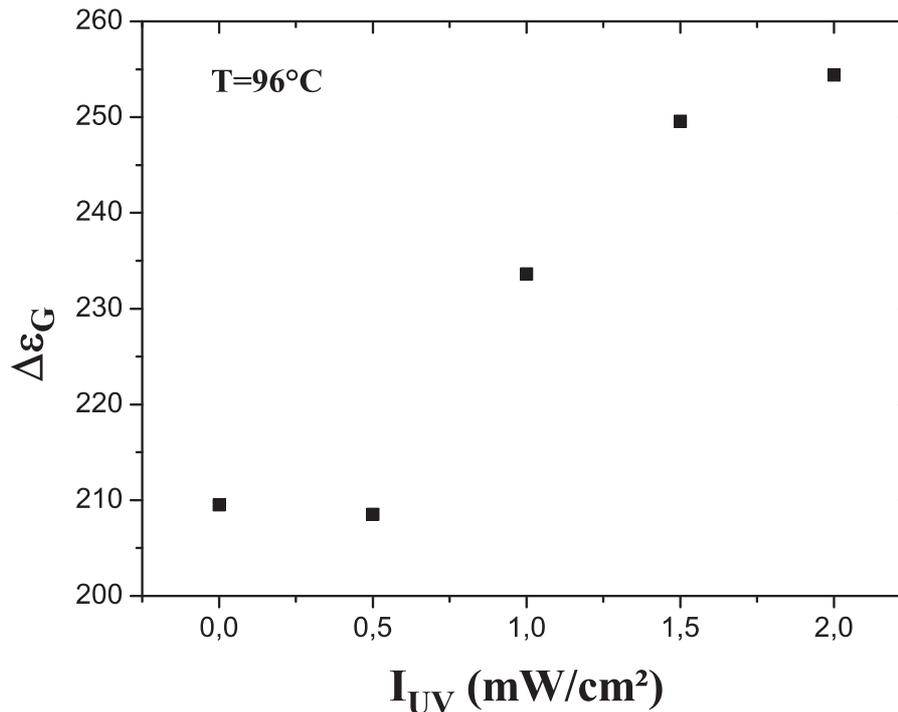


FIG. 3.17 – Evolution de l'amplitude du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de l'intensité UV obtenue pour T=96°C.

L'évolution de la température T_c de transition de phase SmC*-TGBA est représentée sur la figure 3.19. Cette courbe montre effectivement que T_c décroît comme nous l'avons déjà signalé précédemment ; T_c baisse d'environ 2.5°C lorsque l'intensité lumineuse UV passe 0 à 2.0 mW/cm². Ces comportements ont déjà été reportés dans la littérature. En effet, Prasad et Col. ont observé des résultats semblables dans l'étude du mode mou d'un cristal liquide qui présente une phase SmC*_α [21].

Généralement l'influence de l'irradiation UV sur les matériaux photo-ferroélectrique est séparée en deux effets, primaire et secondaire [22]. L'effet primaire est relié à la transformation d'isomère en forme Trans vers la forme Cis. Les changements résultant de la géométrie molé-

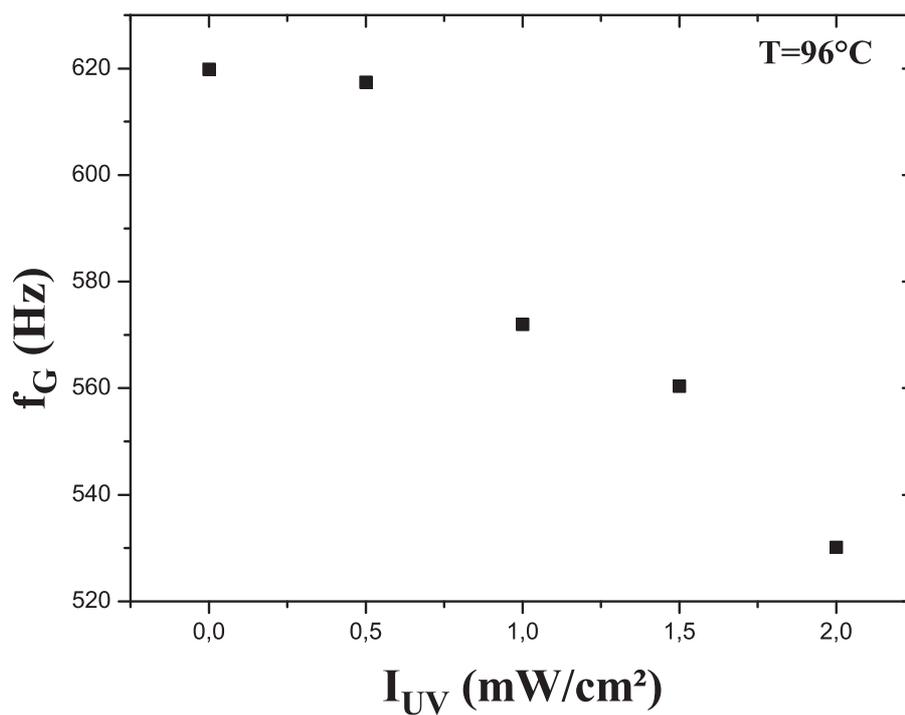


FIG. 3.18 – Evolution de la fréquence du mode de Goldstone en phase SmC^* en fonction de l'intensité UV obtenue pour $T=96^\circ C$.

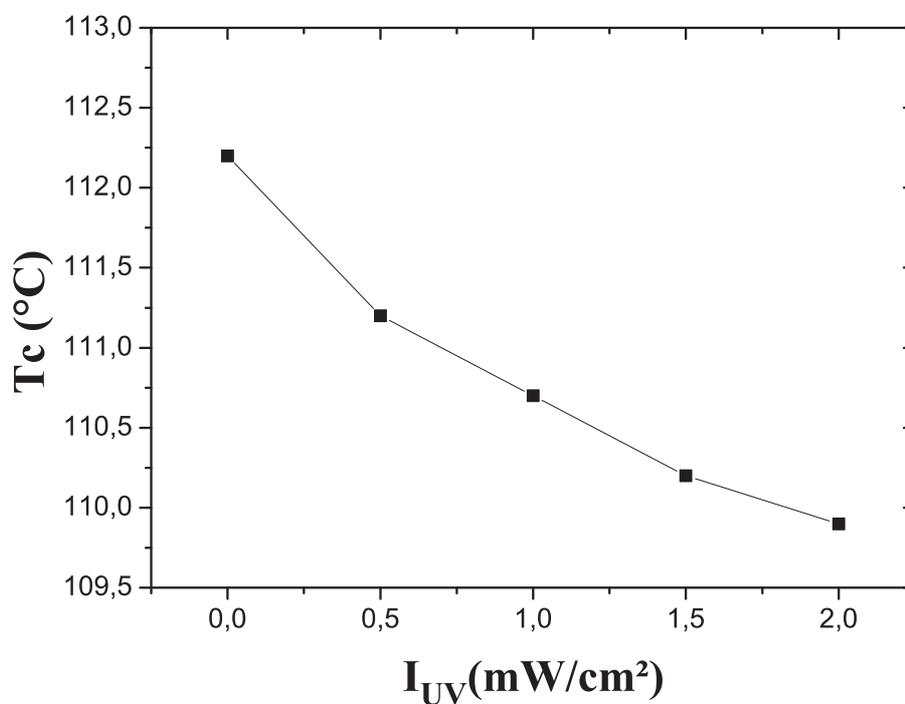


FIG. 3.19 – Evolution de la température de transition T_c en fonction de l'intensité UV obtenue pour $T=96^\circ C$.

culaire modifient l'ordre polaire de la phase SmC* ce qui se traduit par une réduction de la polarisation spontanée. L'effet secondaire est dû à l'augmentation de la proportion de l'isomère Cis qui agit comme des impuretés en réduisant le domaine d'existence de la phase SmC* et par conséquent la température de transition de phase SmC*-TGBA. Afin de mieux cerner ce problème, nous avons séparé les effets primaire et secondaire (effet thermique). Pour cela, nous avons représenté (Figures 3.20 et 3.21) l'amplitude et la fréquence de relaxation obtenues avec et sans irradiation UV en fonction de la température réduite ($T_c - T$). D'une part, ces courbes montrent clairement que l'effet purement radiatif (effet de l'illumination UV) est moins important aussi bien aux hautes qu'aux basses températures. En effet aux températures élevées et pour une intensité UV donnée, deux phénomènes réduisent les effets des UV : d'abord, la saturation de l'isomérisation Trans-Cis et ensuite l'augmentation de la contribution thermique qui tend à s'opposer à cette transformation. On peut donc dire que les comportements observés aux températures élevées peuvent être dus au retour thermique (isomérisation cis-trans). D'autre part, les courbes (Figures 3.20 et 3.21) montrent clairement que les courbes expérimentales obtenues sans illumination et pour une illumination de 0.5 mW/cm^2 sont parfaitement superposées. Ce qui confirme l'existence d'un effet de seuil.

Nous avons représenté (Figure 3.22) l'évolution du produit de l'amplitude et de la fréquence de relaxation $\Delta\epsilon_G \times f_G$ en fonction de la température. Cette figure montre d'une part que quelque soit l'intensité UV, ce produit croît en fonction de la température jusqu'à la transition SmC*-TGBA où il chute brutalement et d'autre part qu'à une température T donnée, ce dernier augmente globalement avec l'intensité UV. Rappelons que théoriquement cette quantité s'exprime par la relation suivante (voir chapitre 1) :

$$\Delta\epsilon_G \times f_G = \frac{(Ps)^2}{4\pi\epsilon_0\gamma_G}$$

Ce dernier dépend des deux paramètres d'ordre Ps et θ et de la viscosité rotationnelle γ_G . Afin de comprendre quels sont exactement les paramètres physiques responsables des modifications expérimentales observées, nous avons entrepris des études électro-optiques sans et sous irradiation UV. Ces études vont nous permettre de déterminer les évolutions de la polarisation spontanée Ps et de l'angle d'inclinaison θ en fonction de la température et de l'intensité d'irradiation UV. Ces deux paramètres nous permettront de caractériser la dynamique de nos systèmes.

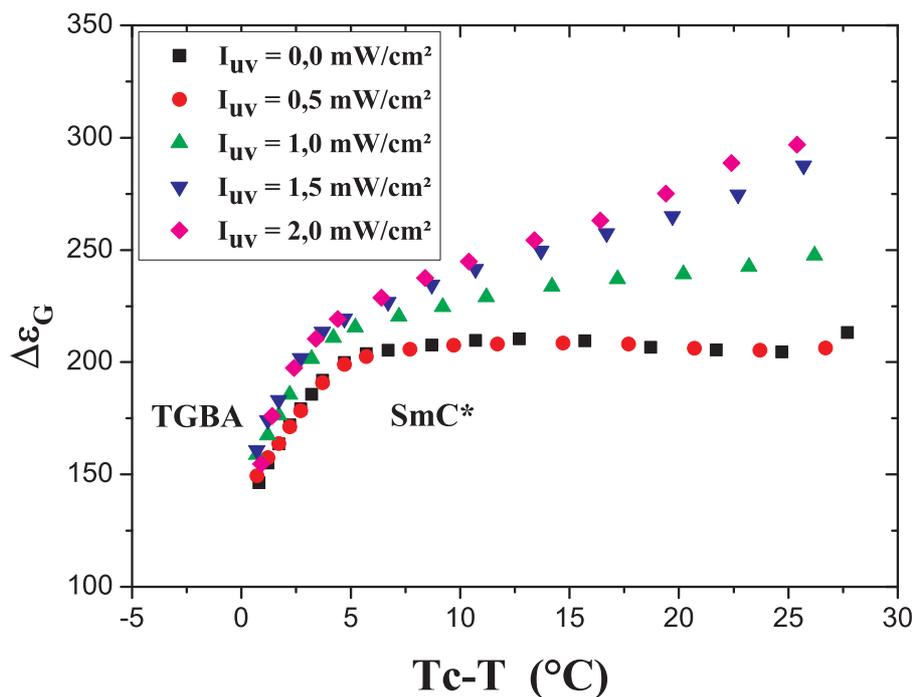


FIG. 3.20 – Evolution en fonction de la température réduite de l'amplitude du mode de Goldstone en phase SmC^* sous différentes intensités de lumière UV.

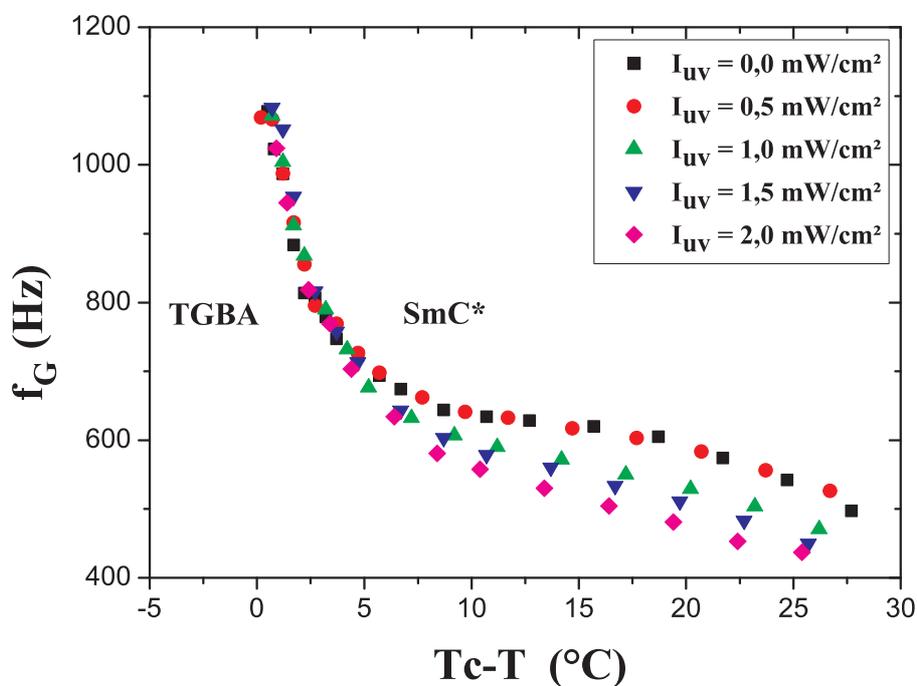


FIG. 3.21 – Evolution en fonction de la température réduite de la fréquence de relaxation du mode de Goldstone en phase SmC^* sous différentes intensités de lumière UV.

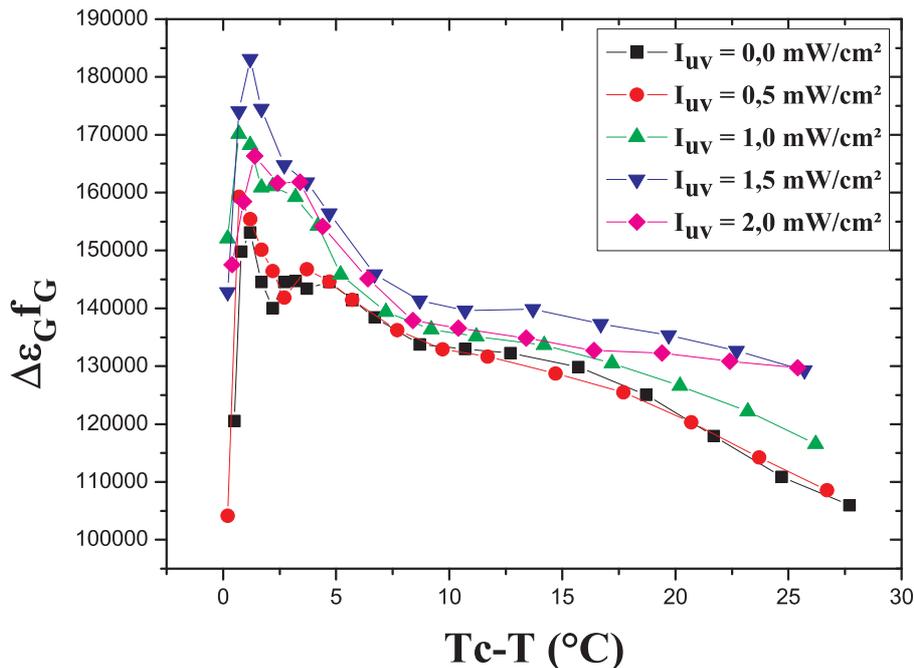


FIG. 3.22 – Evolution en fonction de la température réduite de $\Delta\epsilon_G \cdot f_G$ en phase SmC* sous différentes intensités de lumière UV.

3.3.4 Propriétés électro-optiques de la phase SmC* photo-ferroélectrique

Afin d'interpréter les résultats obtenus précédemment, nous avons réalisé des études électro-optiques en phase SmC* du composé 18A. Cette technique nous permettra d'une part de quantifier l'effet de l'irradiation UV sur les paramètres électro-optiques (angle de tilt, polarisation spontanée, viscosité rotationnelle électro-optique, temps de réponse) et d'autre part d'évaluer pour différentes températures et intensités de la lumière UV ; à partir de ces données expérimentales, la viscosité rotationnelle et la constante élastique de torsion qui gouvernent le mode de Goldstone. Les mesures ont été effectuées, sur les mêmes échantillons que précédemment, en fonction de la température, avec et sans illumination UV. Les techniques de mesures électro-optiques ont été présentées dans le chapitre 2.

3.3.4.1 L'angle d'inclinaison

Les changements de textures dus aux basculements de l'axe optique de la cellule sont observés au microscope optique polarisant et permettent de déterminer l'angle d'inclinaison. Les mesures de ce dernier ont été réalisées en fonction de la température avec et sans irradiation

de la cellule par de la lumière UV à l'aide de la méthode décrite au chapitre 2. Les mesures ont été réalisées sur les mêmes échantillons que précédemment (épaisseur $15\mu\text{m}$). La valeur de l'amplitude du champ appliqué à la cellule est suffisamment élevée ($1.6\text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$). Cette dernière valeur a été choisie afin d'atteindre le régime de saturation qui correspond approximativement à l'angle d'inclinaison spontané du cristal liquide. Les variations de l'angle d'inclinaison θ en fonction de la température, obtenues avec et sans irradiation UV, sont regroupées dans la figure 3.23. Globalement, θ varie peu et présente quasiment la même allure quelque soit l'intensité de la lumière UV.

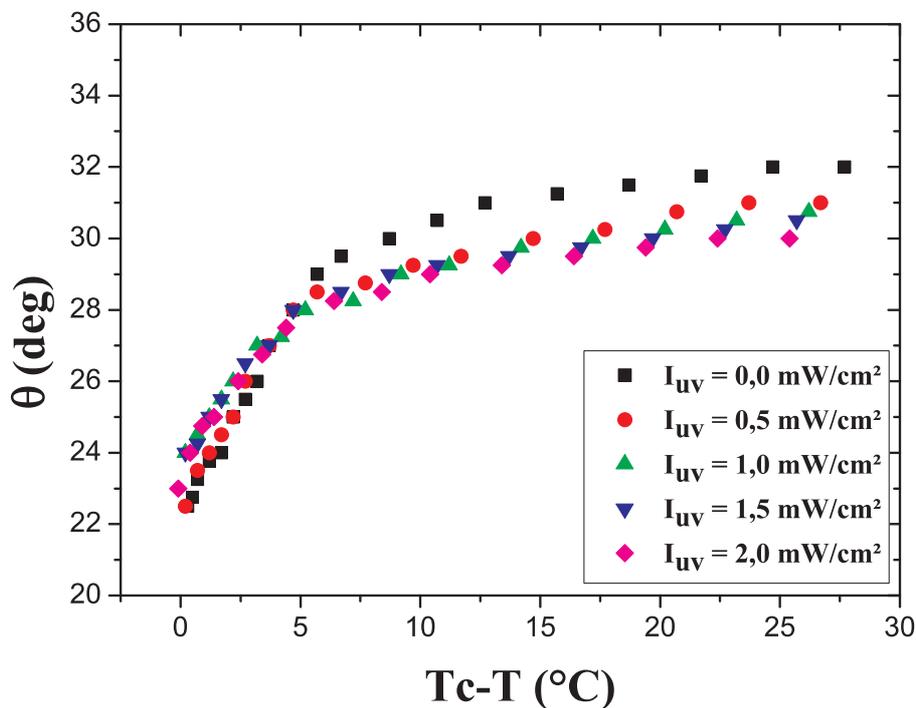


FIG. 3.23 – Evolution de l'angle d'inclinaison θ en fonction de la température réduite pour différentes intensités de la lumière UV.

En effet, sans irradiation UV cette figure montre un comportement classique de l'angle d'inclinaison en fonction de la température en phase SmC^* . Ce dernier sature, loin de la température de transition T_c , $\theta \simeq 32^\circ$ pour une valeur $T_c - T$ proche de 25°C . Il décroît ensuite régulièrement à l'approche de $T_c - T \simeq 0$ et finit par s'annuler à $T = T_c$; ce comportement caractérise une transition de phase de second ordre. Ces observations sont en accord avec les études théoriques concernant l'évolution de θ en fonction de la température (loi de type $\theta = \theta_0 \times (T_c - T)^\beta$ avec $\beta \simeq 0.5$). Sous l'effet de la lumière UV, on remarque globalement une modeste réduction

l'angle d'inclinaison ($\theta \simeq 29^\circ$ pour $T_c - T \simeq 25^\circ\text{C}$ et une intensité UV égale à $2\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Des variations aussi faibles ont déjà été observées par Saipa et Col. lors de l'étude d'un cristal liquide photo-ferroélectrique [25]. Certains auteurs comme Langhoff et Giesselmann [26], Nair et Col. [27] ont négligé l'effet de l'irradiation UV sur l'angle d'inclinaison. En effet, Langhoff et Giesselman ont montré que l'angle d'inclinaison d'un mélange photo-ferroélectrique à cristaux liquides reste inchangé, pour les faibles concentrations, quand l'échantillon est irradié en lumière UV. Nair et Col. [27] ont attribué les changements de l'angle d'inclinaison, observés lors de l'étude d'un cristal liquide photosensible en phase SmCA^* anti-ferroélectrique, aux décalages de la température de transition de phase T_c . Nos résultats montrent cependant que l'irradiation UV de l'échantillon de cristal liquide 18A modifie, mais faiblement, l'angle θ et que ce dernier sature rapidement. Ce qui confirme que l'irradiation UV modifie l'ordre polaire de la phase SmC^* .

3.3.4.2 La polarisation spontanée

Les mesures de la polarisation spontanée P_s ont été réalisées en appliquant un signal triangulaire de fréquence 50Hz à la cellule. Ces mesures ont été effectuées, dans cette partie, dans des cellules d'épaisseur $15\mu\text{m}$ très grande devant le pas d'hélice. A champ nul, la structure hélicoïdale n'est quasiment pas perturbée. Pour toutes les illuminations, un seul pic de polarisation a été observé sur chaque demi-période du signal triangulaire appliqué. Ce pic traduit la destruction de la structure héliélectrique au profit d'une structure ferroélectrique. L'évolution temporelle à $T=85^\circ\text{C}$ du courant de polarisation mesuré pour différentes intensités UV est représentée sur la figure 3.24. Cette figure montre d'une part que l'amplitude du pic de polarisation diminue quand la lumière UV augmente et d'autre part que ce pic subit un léger déplacement. Les variations de l'amplitude sont liées à celles de la polarisation spontanée et celles de la position étroitement liées à la viscosité rotationnelle du cristal liquide.

La figure 3.25 montre l'évolution de la polarisation spontanée moyenne induite en phase SmC^* en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué à la cellule non irradiée. Cette courbe fait apparaître deux régimes. Le premier, observé lorsque des champs électriques de faibles amplitudes sont appliqués à la cellule, correspond au régime de déformation et de déroulement de la structure hélicoïdale. Dans ce régime, la polarisation moyenne augmente régulièrement en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué. Le deuxième régime,

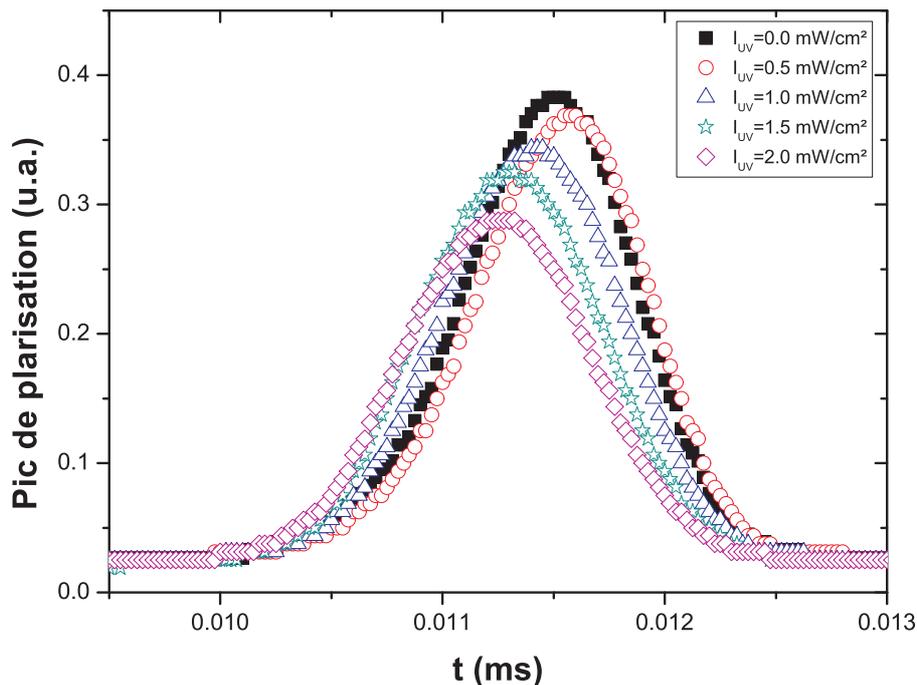


FIG. 3.24 – Evolution du courant de polarisation, en phase SmC^* , sous l'effet de l'intensité de la lumière UV à $T=85^\circ\text{C}$.

observé pour des champs électriques relativement élevés, correspond au régime de saturation c'est-à-dire au régime où tous les dipôles sont quasiment alignés dans la direction du champ appliqué. La polarisation spontanée atteint sa valeur maximale dans ce dernier régime. Pour mesurer la polarisation spontanée, on applique un champ de mesure, suffisamment important pour atteindre le régime de saturation .

Les mesures de la polarisation spontanée P_s ont été réalisées en fonction de la température et pour différentes intensités de la lumière UV. Un champ électrique d'amplitude de $1.6 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ a été appliqué à la cellule pour réaliser toutes les mesures. L'évolution en fonction de la température de la polarisation spontanée sans et avec irradiation UV est représentée dans la figure 3.26. L'évolution de la polarisation en fonction de la température présente un comportement classique caractéristique d'une phase SmC^* . A basse température la polarisation varie peu avec la température ; P_s est de l'ordre de $70 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $T_c - T \approx 25^\circ\text{C}$. A l'approche de la température de transition T_c , la polarisation diminue de manière plus importante, P_s est de l'ordre de $30 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$ au voisinage de T_c et finit par s'annuler à T_c . Ce comportement caractéristique d'une transition de phase de second ordre est en accord avec les prévisions de la théorie de

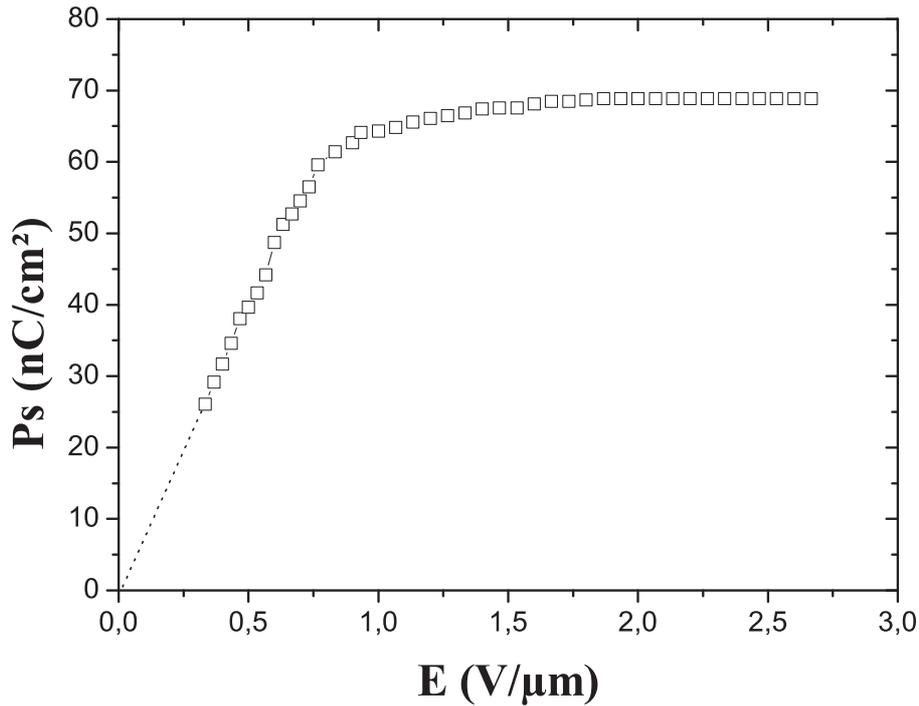


FIG. 3.25 – Evolution de la polarisation spontanée, à $T = 85^\circ\text{C}$, en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué à la cellule non éclairée.

Landau. Cette dernière prévoit que l'évolution de P_s en fonction de la température suit une loi de type : $P_{s0}(T_c - T)^\beta$ ou $\beta \simeq 0.5$. La série de courbes, représentées sur la figure 3.26, montre clairement que l'amplitude de la polarisation spontanée dépend de l'intensité lumineuse UV : la polarisation est d'autant plus faible que l'intensité UV est plus importante. De plus, cette diminution de P_s est plus importante loin de la température de transition $\text{SmC}^*\text{-TGBA}$. Ces résultats sont en accord avec ceux observés précédemment.

La figure 3.27 montre l'évolution de la polarisation spontanée P_s en fonction de l'angle d'inclinaison θ obtenu dans l'obscurité et sous illumination UV. Cette courbe illustre approximativement le comportement du coefficient de couplage C entre la polarisation et l'angle d'inclinaison. Elle montre que ce dernier est non linéaire quelle que soit l'illumination. Ces observations sont en contradiction avec la théorie de Landau relative à la phase SmC^* qui suggère une relation linéaire entre θ et P_s : $P_s = \epsilon_0 \chi C \theta$. Nos résultats expérimentaux semblent indiquer que la diminution de la polarisation spontanée P_s en fonction de l'intensité UV est une conséquence des changements à la fois de l'angle tilt θ et du coefficient de couplage C entre P_s et θ .

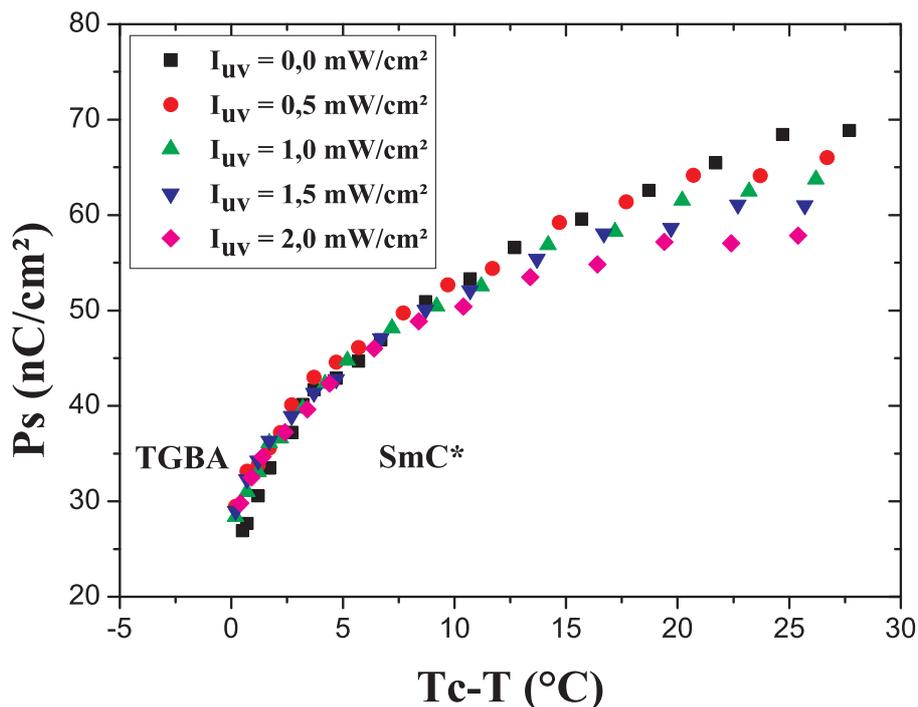


FIG. 3.26 – Evolution de la polarisation spontanée en fonction de la température réduite pour différentes intensités lumineuse UV.

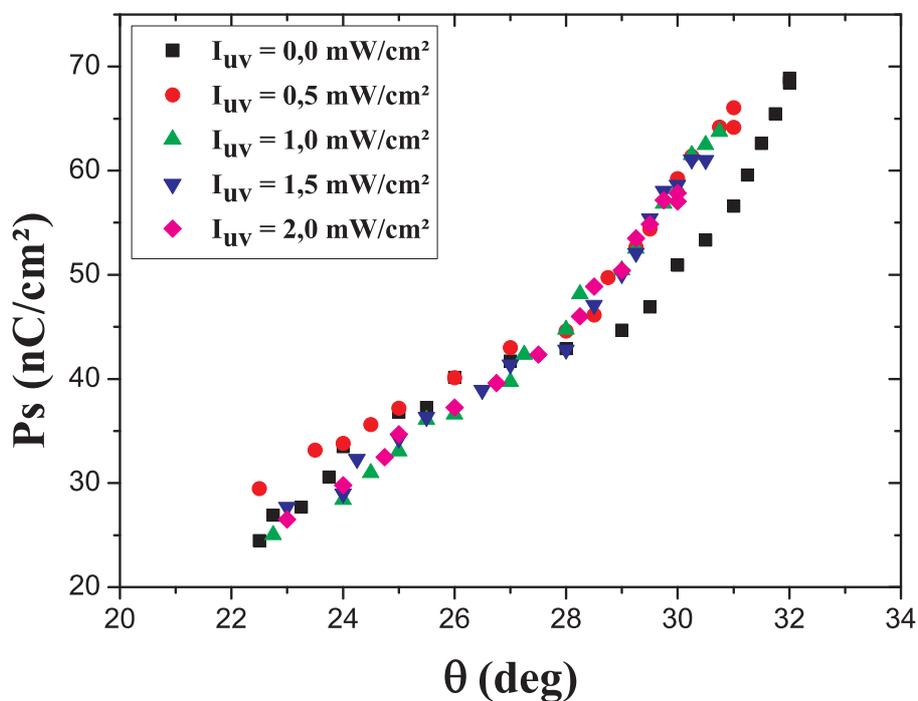


FIG. 3.27 – Evolution de la polarisation spontanée en fonction de l'angle de tilt pour différentes intensités lumineuses UV.

3.3.4.3 Temps de réponse

Le temps de réponse est une caractéristique importante de la réponse électro-optique d'un cristal liquide au retournement du champ électrique appliqué. Il correspond au temps moyen que mettent les molécules pour basculer entre les états $\pm\theta$. La résolution de l'équation du mouvement des molécules sur le cône smectique montre que ce dernier dépend de la polarisation spontanée, de l'amplitude du champ électrique appliqué et de la viscosité rotationnelle γ_ϕ . Sa détermination expérimentale consiste à mesurer, en signal carré, le temps écoulé entre le début de l'inversion du champ appliqué et le maximum du pic de polarisation [28]. Les mesures du temps de réponse τ que nous avons réalisées en fonction de la température réduite et pour différentes irradiations UV sont représentées dans la figure 3.28. Ces courbes montrent que τ présente un comportement classique quelque soit l'intensité lumineuse d'irradiation UV. $\tau \simeq 105 \mu s$ loin de la température de transition de phase SmC*-TGBA, il chute régulièrement en fonction de température pour atteindre une valeur voisine de $60 \mu s$ au voisinage de la température de transition T_c . Compte-tenu de ces faibles variations du temps de réponse en fonction de l'intensité UV, comment peut-on alors expliquer les variations observées de la polarisation spontanée en fonction de l'intensité UV ?

3.3.5 Effet de l'irradiation sur la viscosité et l'élasticité du cristal liquide

3.3.5.1 Mesure électro-optique de la viscosité rotationnelle

La viscosité rotationnelle de la phase SmC* est un paramètre physique important lié aux mouvements des molécules autour du cône smectique. Cette donnée est nécessaire pour comprendre la dynamique de la commutation électro-optique du cristal liquide ferroélectrique. Plusieurs méthodes électro-optiques ont été utilisées pour mesurer ce paramètre [29–31]. Les résultats obtenus par les différentes méthodes présentent généralement un bon accord. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de la réponse électro-optique du cristal liquide SmC* à un champ électrique de forme triangulaire (chapitre 2). Nous avons représenté, sur la figure 3.29, les résultats obtenus en fonction de la température réduite pour différentes irradiations UV. Ces courbes montrent clairement que la viscosité rotationnelle γ_{eo} dépend de la température et de l'illumination UV. Quelque soit l'irradiation, la viscosité γ_{eo} montre un comportement classique, elle diminue avec l'augmentation de la température. Pour une température donnée, γ_{eo}

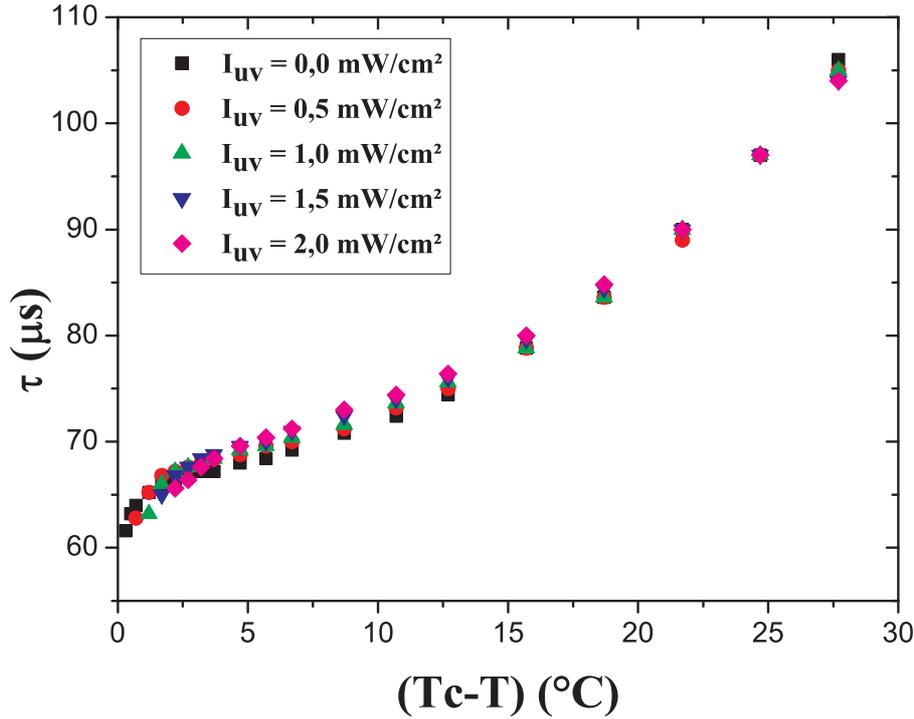


FIG. 3.28 – Temps de réponse en fonction de la température réduite pour différentes intensités lumineuses UV.

diminue lorsque l'intensité UV augmente. Cette diminution de γ_{eo} est plus importante loin de la température de transition T_c ($\gamma_{eo} \simeq 0.035 Pa.s$ à $T_c - T \simeq 25$ °C en passant de 0 à 2 mW.cm⁻²). Cette différence s'atténue avec l'augmentation de la température et finit par disparaître à la température de transition T_c .

3.3.5.2 Détermination de la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone et de la constante élastique K_3

A partir des mesures de l'angle d'inclinaison, de la polarisation spontanée, du pas hélicoïdal et de l'amplitude $\Delta\epsilon_G$ et fréquence f_G du mode Goldstone, il est possible d'estimer la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone γ_G et la constante élastique de flexion ou bend K_3 en utilisant les formules suivantes :

$$\gamma_G = \frac{\chi^2 C^2}{\Delta\epsilon_G f_G} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \Delta\epsilon_G f_G} \left(\frac{P_s}{\theta}\right)^2 \quad (3.1)$$

$$K_{33} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0}{\Delta\epsilon_G q^2} \left(\frac{P_s}{\theta}\right)^2 \quad (3.2)$$

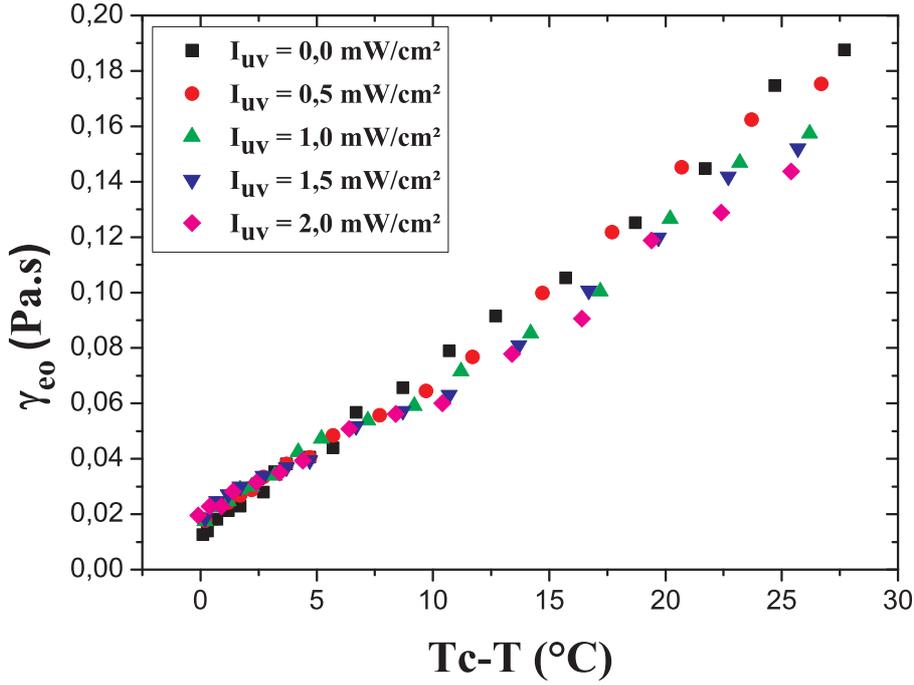


FIG. 3.29 – Evolution de la viscosité rotationnelle électro-optique en fonction de la température réduite et de l'intensité de la lumière UV.

Les valeurs de la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone sont tracées, dans la figure 3.30, en fonction de la température réduite et des différentes intensités lumineuses UV. Ces courbes présentent globalement le même comportement que celui observé lors de l'étude électro-optique. Cependant, les valeurs obtenues diffèrent légèrement de celles déterminées plus haut par la méthode électro-optique. Cette différence a déjà été rapportée dans la littérature [32,33]. L'avantage principal de la méthode diélectrique est qu'elle utilise un champ sinusoïdal de mesure de faible amplitude (100 mV) ce qui évite d'introduire des effets indésirables tels que la formation de dislocations [31].

La figure 3.31 présente l'évolution de la constante élastique de flexion K_3 en fonction de la température réduite sans et avec irradiation UV. Cette évolution montre un comportement classique. En effet en l'absence de toute irradiation UV, K_3 diminue lorsque la température augmente. K_3 est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ loin de la température de transition et prend une valeur proche de $4 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ au voisinage de T_c . Sous irradiation UV, K_3 diminue fortement loin de T_c ; elle est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ pour $I_{UV} = 2 \text{ mW.cm}^{-2}$. Au voisinage de T_c , K_3 ne dépend quasiment pas de l'irradiation UV. Par conséquent, K_3 ne varie quasiment pas en fonction de la température pour une intensité $I_{UV} = 2 \text{ mW.cm}^{-2}$.

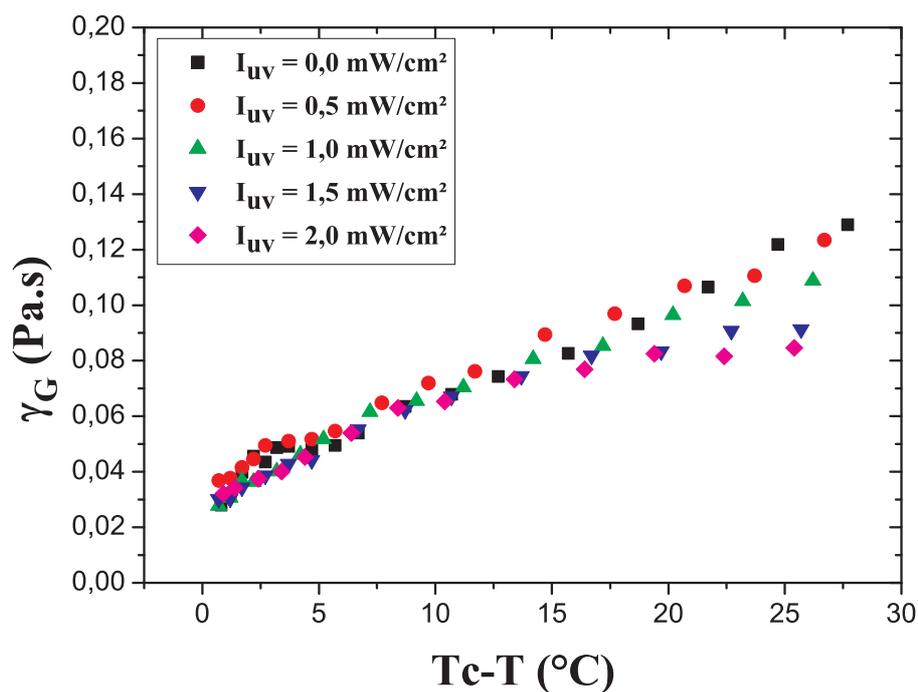


FIG. 3.30 – Evolution de la viscosité rotationnelle diélectrique en fonction de la température réduite et de l'intensité de la lumière UV.

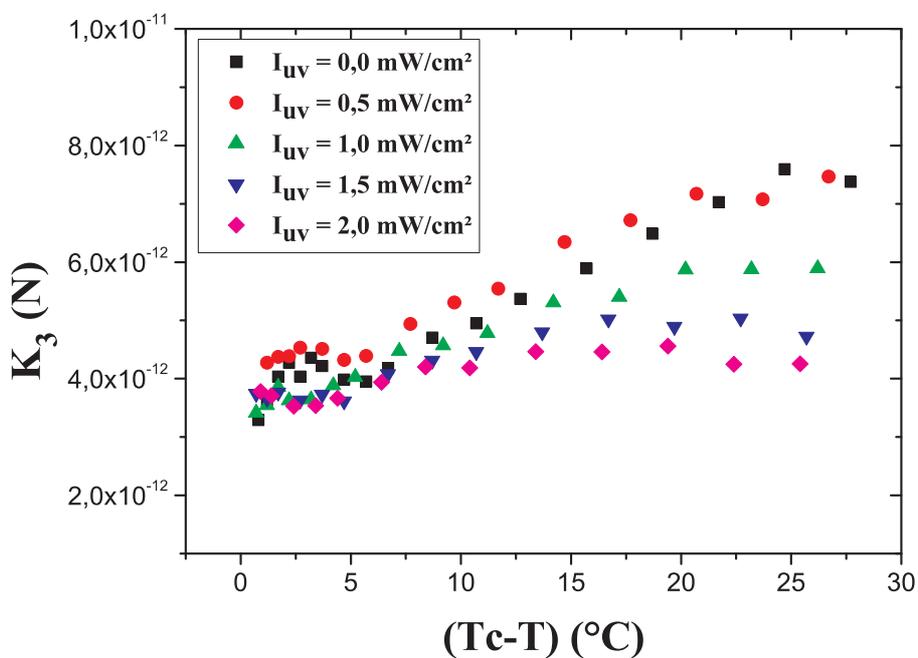


FIG. 3.31 – Evolution constante élastique de flexion en fonction de la température réduite et de l'intensité de la lumière UV.

3.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des effets de la lumière UV sur les réponses optique, électro-optiques et diélectriques du composé cristal liquide 18A en phase SmC*. Les modifications observées sont dues à la photo-isomérisation des molécules azobenzènes : le passage de la forme moléculaire allongée (forme Trans) à la forme coudée (forme Cis) se traduit par les changements des propriétés physico-chimiques du composé cristal liquide. Nous avons montré que la photo-isomérisation dépend fortement de la température, de l'intensité de la lumière UV. Théoriquement, les variations de l'amplitude du mode de Goldstone $\Delta\epsilon_G$ sont étroitement liées à celles du pas hélicoïdal p , de $(\frac{Ps}{\theta})^2$ et de la constante élastique K3 :

$$\Delta\epsilon_G = \frac{p^2 \cdot (\frac{Ps}{\theta})^2}{8\pi^2\epsilon_0 K_3}$$

Les variations de la fréquence de relaxation f_G sont liées à celles de K3, du pas hélicoïdal et de la viscosité rotationnelle :

$$f_G = \frac{2\pi K_3}{\gamma_G p^2}$$

Si l'on néglige les variations du pas hélicoïdal, les équations précédentes montrent clairement que l'augmentation de $\Delta\epsilon_G$ sous irradiation UV est due d'une part à la diminution de la constante $K3$ et d'autre part aux variations de $(\frac{Ps}{\theta})^2$ sous irradiation UV. Cette dernière contribution peut s'expliquer par une variation du coefficient de couplage C sous l'effet du rayonnement UV puisque $\frac{Ps}{\theta} = \epsilon_0 \chi C$. En résumé, le changement de la forme moléculaire sous irradiation se traduirait donc par une diminution de la constante élastique $K3$ et un changement du coefficient du couplage C .

Quant à la diminution de f_G sous UV elle est attribuée à la réduction du rapport $\frac{K3}{\gamma_G}$. L'isomérisation Trans-Cis qui en résulte transforme les molécules de la forme Trans "allongée" à la forme Cis "coudée". Cette dernière semble moins s'opposer aux mouvements de friction ce qui se traduit par une diminution de la viscosité. Il semble donc que les variations photo-induites de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mode de Goldstone sont liées aux variations de Ps , de θ , de la viscosité rotationnelle γ_G et de la constante élastique de flexion K3.

Plusieurs questions restent encore posées, par exemple :

-
- pour une température et une intensité d'irradiation UV données ; quel est le taux d'isomérisation ?
 - comment évolue ce taux en fonction du temps d'irradiation ?
 - quel rôle joue la contribution de l'effet thermique par rapport à la photo-isomérisation ?
 - la photo-isomérisation dépend-elle de l'épaisseur de l'échantillon ?

Le chapitre suivant a pour objet de répondre à toutes ces questions.

Bibliographie

- [1] Wildes, P. D., Pacifici, J. G., Irick, G. I., Whitten, D. G., J. Am. Chem. Soc., 2004, 1971, p. 93.
- [2] Legge, C.H., Mitchell, G.R., J. Phys. D : Appl. Phys. 1992, 25, p. 492-500.
- [3] Nair, G. G., Prasad, S. K., Hegde, G., Phys. Rev. E, 2004, 69, p. 021708-6.
- [4] Coles, H.J., Walton, H.G., Guillon, D., Poetti, G., Liq. Cryst., 1993, 15, p. 551-558.
- [5] Mallia, V.A., George, M., Das, S., Chem. Mater., 1999, 11, p. 207-208.
- [6] Prasad, S.K., Nair, G.G., Adv. Mater. 2001, 13, p. 40-43.
- [7] Lemieux, R.P., Soft Matter., 2005, 1, p. 348-354.
- [8] Saipa, A., Osipov, M.A., Lanham, K.W., Chang, C.H., Walba, D.M., Giesselmann, F., J. Mater. Chem., 2006, 16, p. 4170-4177.
- [9] Beyer, P., Krueger, M., Giesselmann, F., Zentel, R., Adv. Funct. Mater., 2007, 17, p. 109-114.
- [10] Luo, D., Deng, L., Appl. Phys. Lett., 2006, 88, p. 181104-3.
- [11] Nair, G.G., Hegde, G., Prasad, S.K., Negi, Y.S., J. Phys. Cond. Matter., 2006, 18, p. 9415-9425.
- [12] Da Cruz, C., Thèse de l'université de Bordeaux 1 : 2001.
- [13] Werth, M., Nguyen, H. T., Destrade, C. and Isaert, N., Liq.Cryst., 1994,17, p. 863.
- [14] Dierking, I., Textures of liquid crystals. New York : ed. Wiley-VCH Verlag, 2003, 80-81 p.
- [15] Parneix, J.P. and Legrand, C., Ferroelectrics, 1988, 84, p. 199-207.

- [16] Gouda, F., Skarp, K. and Lagerwall, S. T., *Ferroelectrics*, 1991, 113, p. 165-206.
- [17] Jaffé, H. H., Yeh, S.J., Gardner, R. W. J., *Mol. Spectroscopy*, 1958, 2, p. 120.
- [18] Rau, H., *Photochemistry and photophysics*. Boca Raton, ed. Rabek, J.F. CRC Press : 1990, vol 2 ; 119-143 p.
- [19] Hamm, P., Ohline, S. M., Zinth, W. J., *Chem. Phys.*, 1997, 106, p. 519.
- [20] Bougrioua, F., Thèse de l'université de Lille 1, (1997)
- [21] Prasad, S.K., Sandhya, K.L., Negi, Y.S., *Phys. Rev. E*, 2002, 65, p. 031718-4.
- [22] Langhoff, A., Giesselmann, F. J., *Chem. Phys.*, 2002, 117, p. 2232-2237.
- [23] Pavel, J., Glogarova, M., Bawa, S. S., *Ferroelectrics*, 1987, 76, p. 221.
- [24] Gouda, F., Skarp, K., Lagerwall, S.T., *Ferroelectrics*, 1991, 113, p. 165.
- [25] Saipa, A., Osipov, M.A., Lanham, K.W., Chang, C.H., Walba, D.M., Giesselmann, F., *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, p. 4170-4177.
- [26] Langhoff, A., Giesselmann, F., *Chem. Phys. Chem.*, 2002, 3, p. 424-432.
- [27] Nair, G.G., Hedge, G., Prasad, S.K., Lobo, C.V., Negi, Y.S., *Phys. Rev. E*, 2006, 73, p. 011712-9.
- [28] LAtouche, C. , Thèse de l'université de Bordeaux 1, n°579 (1991)
- [29] Martinot Lagarde, Ph., Duke, R., Durant, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 75, p. 249-286.
- [30] Skarp, K. , *Ferroelectrics*, 1988, 84, p. 119-142.
- [31] Prasad, S.K., Khened, S.M., Raja, V.N., Shivkumar, B., *Ferroelectrics*, 1991 121, p. 319-334.
- [32] Lagerwall, S.T., *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals* ; Wiley-VCH, Weinheim, ch. 7, p. 205 (1999).
- [33] Misra, A.K., Srivastava, A.K., Shukla, J.P., Manohar, R., *Phys. Scr.*, 2008, 78, p. 065602-7.
- [34] Prasad, S.K., Sandhya, K.L., Negi, Y.S., *Phys. Rev. E*, 2002, 65, p. 031718-4.

Chapitre 4

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX : TAUX D'ISOMERISATION ET EFFETS DE L'EPAISSEUR

Sommaire

4.1	Introduction	121
4.2	Evolution sous irradiation UV de la polarisation et des populations Trans et Cis	121
4.2.1	Choix de la méthode	121
4.2.2	Etude expérimentale de la polarisation spontanée en fonction du temps	123
4.2.3	Modèle théorique	125
4.2.4	Analyses des résultats	126
4.3	Effets de l'épaisseur	130
4.3.1	Polarisation spontanée	130
4.3.2	Réponse diélectrique	135
4.4	Conclusion	138

4.1 Introduction

L'irradiation d'une cellule contenant du cristal liquide photosensible 18A en phase SmC* produit une diminution de la polarisation spontanée. Dans la pratique, cette polarisation évolue, en fonction du temps, entre deux états stationnaires A (état initial) et B (état final). Cette variation de la polarisation spontanée est liée à l'évolution des populations des isomères Trans et Cis, sous irradiation lumineuse, entre les deux états. Par conséquent, la mesure des variations de Ps en fonction du temps, sous irradiation UV, permettra de déterminer l'évolution des taux d'isomérisation Trans et Cis entre les deux états. Cette idée nous a conduit à développer un modèle théorique et un nouveau protocole expérimental. Ce protocole consiste à mesurer l'évolution de la polarisation spontanée en fonction du temps à partir de l'instant initial t_0 qui correspond au début de l'irradiation de l'échantillon par la lumière. Les mesures sont réalisées pendant 15 minutes. Le traitement des résultats expérimentaux, à l'aide du modèle théorique, permettra de déduire la proportion des isomères Trans et Cis dans l'échantillon à un instant t donné.

Dans la première partie de ce chapitre, nous justifierons le choix de la méthode utilisée pour évaluer les populations des isomères Trans et Cis pour une irradiation lumineuse donnée à un instant t donné. Nous relaterons ensuite les résultats expérimentaux concernant l'évolution de la polarisation spontanée, sous l'effet des UV, en fonction du temps pour une température constante donnée. Le développement du modèle théorique nous permettra ensuite de donner les expressions littérales des populations des isomères Trans et Cis. Nous en déduisons, après traitement des résultats expérimentaux obtenus pour différentes irradiations lumineuses UV, les populations des deux isomères ainsi que les paramètres caractéristiques. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux effets de l'épaisseur des cellules sur les réponses photo-ferroélectriques du cristal liquide 18A en phase SmC* sous irradiation UV.

4.2 Evolution sous irradiation UV de la polarisation et des populations Trans et Cis

4.2.1 Choix de la méthode

La première étude concernant la détermination des paramètres photo-chimique a été réalisée par Zimmermann et al [1]. Ces auteurs ont établi l'équation différentielle ci-dessous décrivant

la photo-isomérisation d'un système photochromique en solution homogène, sous irradiation continue. La variation des populations Trans en fonction du temps s'écrit dans ce cas sous la forme suivante :

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = -k_{TC}I_0n_T(t) + k_{CT}I_0n_C(t) + g \cdot n_C(t) \quad (4.1)$$

n_T et n_C représentent les populations des isomères Trans et Cis à l'instant t et N la population totale ($N = n_T(t) + n_C(t)$). I_0 est l'intensité lumineuse d'irradiation (en $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). k_{TC} et k_{CT} représentent respectivement les constantes caractéristiques de la photo-isomérisation Trans-Cis et Cis-Trans, elles dépendent du coefficient d'absorption σ et du rendement quantique ϕ ((nombre de photons émis)/ (nombre de photons absorbés)) associés à la réaction de photo-isomérisation ($k_{TC} = \phi_{TC}\sigma_T$ et $k_{CT} = \phi_{CT}\sigma_C$). g est la constante caractérisant la relaxation thermique Cis-Trans.

La combinaison de cette équation avec la loi de Beer-Lambert-Bouguer est à la base de toutes les études consacrées à ce sujet. Deux types de méthodes en découlent, l'une basée sur l'état photo-stationnaire est appelée "méthode photo-stationnaire", l'autre sur l'évolution de l'absorbance (ou d'une autre grandeur mesurable) au cours de la réaction photo-chimique. Cette dernière est nommée "méthode photo-cinétique".

Dans le cadre de la première méthode, seules les propriétés de l'état photo-stationnaire sont prises en compte. Les premières études sont celles de Fisher [2], puis Wyman [3]. Selon la méthode de Fisher, les termes faisant intervenir les rendements quantiques dans les équations cinétiques sont favorisés en utilisant une forte intensité lumineuse lors de l'irradiation continue. Cette forte irradiation (délivrée par un laser par exemple) permet au processus photochimique d'être la contribution dominante dans la cinétique au détriment de la réaction thermique [4], et donc en définitive, de négliger le retour thermique. Une autre possibilité pour négliger le retour thermique consiste à effectuer les mesures à basses températures.

La seconde méthode photo-cinétique s'est développée grâce à la photolyse continue permettant le suivi rapide de l'absorbance au cours du temps d'irradiation. Les informations sur l'état photo-stationnaire sont également accessibles par cette méthode, mais l'avantage est de pouvoir se placer dans le cas général, permettant ainsi de tenir compte de réactions plus complexes telles que la photo-dégradation [5]. Rau et al. [6] ont développé une méthode d'intégration nu-

mérique, couplée à un algorithme de minimisation non-linéaire [6–8]. Le but de cette méthode est d’optimiser l’ajustement numérique d’un faisceau de courbes expérimentales obtenues à des longueurs d’ondes d’analyse distinctes. Ces courbes expérimentales représentent l’évolution de l’absorbance au cours du temps. Plusieurs irradiations sont effectuées à des longueurs d’ondes différentes, en supposant que les rendements quantiques sont indépendants de la longueur d’onde. Le traitement des données nécessite l’analyse de 4 à 9 traces cinétiques effectuées à 2 ou 3 longueurs d’ondes d’irradiation distinctes selon les cas.

De nombreuses autres études ont été consacrées à ce sujet ; elle ont toutes pour objectif d’introduire des approximations ou des simplifications mathématiques. Jusqu’à présent, aucune étude n’a fait l’unanimité. Les discussions portant sur les hypothèses émises dans le cas des méthodes photo-stationnaires et sur l’aspect mathématique dans le cas des méthodes photo-cinétiques restent d’actualité.

Dans notre cas la molécule est de type azobenzène, son isomérisation thermique est relativement rapide. Par conséquent, l’isomérisation thermique doit donc être considérée pour déterminer les constantes caractéristiques de l’isomérisation Trans-Cis. De plus, la méthode photo-cinétique semble être la mieux adaptée à l’étude de notre système.

Pour déterminer les temps caractéristiques associés à la photo-isomérisation, nous avons mis au point une méthode numérique inspirée du modèle proposé par et Shin et Col. et Mechau et Col. [9, 10]. Cette méthode permet de remonter, à partir des résultats expérimentaux, à l’évolution des populations des isomères Trans et Cis et au temps caractéristique de l’isomérisation. Les équations différentielles, ainsi que leurs intégrations formelles et numériques seront explicitées. Notre approche est donc une combinaison entre les méthodes expérimentale et numérique.

4.2.2 Etude expérimentale de la polarisation spontanée en fonction du temps

Des mesures de la polarisation spontanée en fonction du temps ont été réalisées pour différentes intensités de la lumière UV. Pour cette étude, des amplitudes de champs suffisamment élevées ont été appliquées afin d’atteindre le régime de saturation de la polarisation spontanée ($1.6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). L’évolution en fonction du temps de la polarisation spontanée, à $T = 85^\circ\text{C}$ sans et avec irradiation UV, est représentée dans la figure 4.1. Cette figure montre que sans

irradiation UV c'est-à-dire à l'état d'équilibre A (état initial), l'amplitude de la polarisation spontanée est maximale $Ps \simeq 70 \text{ nC/cm}^2$. Lorsqu'on irradie l'échantillon à l'aide de la lumière UV de longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$, la polarisation spontanée diminue progressivement en fonction du temps et au bout d'un temps t plus ou moins long ($t \leq 15 \text{ minutes}$), elle atteint sa valeur finale à l'état d'équilibre B. La valeur de Ps , dans l'état final B, dépend de cette intensité d'irradiation. L'amplitude de la polarisation spontanée Ps est d'autant plus faible que l'intensité UV est importante.

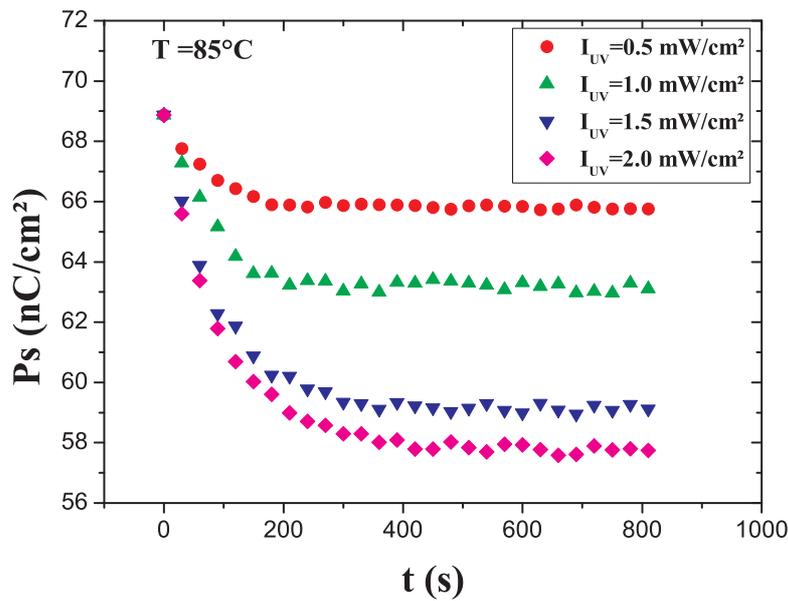


FIG. 4.1 – Evolution de la polarisation spontanée, à $T=85^\circ\text{C}$, en fonction du temps pour différentes intensités de la lumière UV.

Ces résultats montrent clairement que pour chaque intensité UV, l'évolution de la polarisation spontanée entre les états A et B peut être décrite par un temps caractéristique d'isomérisation τ_i . Le passage d'une partie des molécules de la forme Trans allongée à la forme Cis coudée sous UV n'est donc pas instantané. La population de la forme Trans diminue et celle de la forme Cis augmente. Plus la population Cis augmente, plus l'ordre smectique diminue et plus la polarisation spontanée Ps devient faible. En supposant qu'initialement (c'est-à-dire avant irradiation UV) toutes les molécules sont de forme Trans, l'état cristal liquide est favorisé et la polarisation spontanée est maximale à la température considérée. En irradiant l'échantillon avec une intensité UV suffisamment élevée pour supposer que toutes les molécules adoptent la forme Cis, l'état cristal liquide serait complètement détruit et la polarisation spontanée nulle.

On peut donc associer les concentrations des isomères Trans et Cis ($\frac{n_T(t)}{N}$ ou $\frac{n_C(t)}{N}$) à un instant t donné au rapport des polarisations $\frac{Ps(t)}{Ps_{max}}$, $Ps(t)$ est la polarisation spontanée à l'instant t pour l'échantillon sous irradiation UV et Ps_{max} est la polarisation spontanée lorsque l'échantillon n'est pas irradié. Afin de quantifier les populations des isomères Trans et Cis et déterminer les autres paramètres caractéristiques de l'isomérisation, nous allons développer le modèle théorique.

4.2.3 Modèle théorique

Ce modèle s'inspire des études de Shin et Col. et Mechau et Col. [9, 10]. Sous l'effet d'une irradiation lumineuse, l'absorption d'un photon modifie la fonction azobenzène avec une certaine efficacité quantique. Il en résulte une isomérisation Trans \leftrightarrow Cis et une certaine réorientation des molécules qui sera négligée dans le cadre de ce travail. Dans ce cas, les taux d'isomérisation Trans et Cis peuvent être estimés en tenant compte du retour thermique. Sous une irradiation d'intensité I_0 donnée, l'évolution de la population n_T de l'isomère Trans en fonction du temps est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = -k_{TC} I_0 n_T(t) + k_{CT} I_0 n_C(t) + g \cdot n_C(t) \quad (4.2)$$

où les populations Trans et Cis sont reliées par :

$$n_C(t) = N - n_T(t) \quad (4.3)$$

En remplaçant $n_C(t)$ par $n_T(t)$ et N dans l'équation 4.2, on obtient :

$$\frac{dn_T(t)}{dt} = -k_{TC} I_0 n_T(t) - k_{CT} I_0 n_T(t) + k_{CT} I_0 N - g \cdot n_T(t) + g N \quad (4.4)$$

La résolution de cette équation différentielle avec la condition initiale $n_T(0) = n_0$ conduit à l'évolution de la population de l'isomère Trans (taux d'isomérisation Trans) :

$$\frac{n_T(t)}{N} = \left(\frac{n_0}{N} - (k_{TC} I_0 + g) \tau_i \right) e^{-\frac{t}{\tau_i}} + (k_{TC} I_0 + g) \tau_i \quad (4.5)$$

La population de l'isomère Cis, à l'instant t , est déduite de la précédente en utilisant la relation donnée ci-dessus, soit :

$$\frac{n_C(t)}{N} = 1 - \frac{n_T(t)}{N} \quad (4.6)$$

Les équations précédentes expriment les variations des populations des isomères Trans et Cis en fonction du temps pour une intensité d'irradiation I_0 quelconque.

$\tau_i = \frac{1}{(k_{TC} + k_{CT}) I_0 + g}$ est le temps caractéristique de l'isomérisation Trans-Cis. Il dépend des constantes caractéristiques des isomérisations Trans et Cis, de la constante g caractérisant le retour thermique et de l'intensité d'irradiation I_0 .

Dans le cadre de cette étude, la cellule est irradiée avec intensité lumineuse UV de longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$ qui favorise l'isomérisation Trans→Cis. Il en résulte que le paramètre k_{CT} , caractérisant l'isomérisation Cis→Trans est négligeable devant les deux autres paramètres (k_{TC} et g). Dans ce cas, l'évolution de la population de l'isomère Trans (n_T) devient :

$$\frac{n_T(t)}{N} \simeq \left(\frac{n_T(0)}{N} - (k_{TC} I_{UV} + g) \tau_i \right) e^{-\frac{t}{\tau_i}} + (k_{TC} I_{UV} + g) \tau_i \quad (4.7)$$

avec dans ce cas : $\tau_i = \frac{1}{(k_{TC} \cdot I_{UV} + g)}$ et I_{UV} l'intensité lumineuse d'irradiation UV.

Les paramètres caractéristiques de la photo-isomérisation vont être déterminés en analysant les variations temporelles de Ps pour une température donnée et différentes intensités lumineuses I_{UV} d'irradiation.

4.2.4 Analyses des résultats

La figure 4.2 montre l'évolution de la population de l'isomère Trans par rapport à la population totale en fonction du temps sous différentes irradiations UV à $T=85^\circ\text{C}$. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les traits continu à l'ajustement numérique obtenu à l'aide du modèle précédent. Ces résultats montrent qu'avant irradiation UV, l'échantillon

n'est quasiment composé que de molécules de forme allongée (100% Trans). Après irradiation UV de l'échantillon, la population de l'isomère Trans n_T diminue (celle de l'isomère Cis augmente) (Figure ??). Au bout d'un certain temps, les populations des isomères Trans et Cis atteignent leurs valeurs finales qui dépendent de l'intensité d'irradiation UV. Pour la température $T=85^\circ\text{C}$, les populations de l'isomère Trans (dans l'état final) sont égales à 95.25%, 91.85%, 85.5% et 83.9% et celles de l'isomère Cis égale à 4.25%, 8.15%, 14.5% et 16.1% respectivement pour les intensités UV 0.5, 1, 1.5 et 2 mW/cm^2 . L'ajustement numérique obtenu est satisfaisant, on observe une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux. Cet ajustement permet de déterminer les différents paramètres qui caractérisent la cinétique de la photo-isomérisation Trans-Cis. Nous allons maintenant analyser les temps caractéristiques et les taux d'isomérisation obtenues à différentes températures et sous irradiation UV.

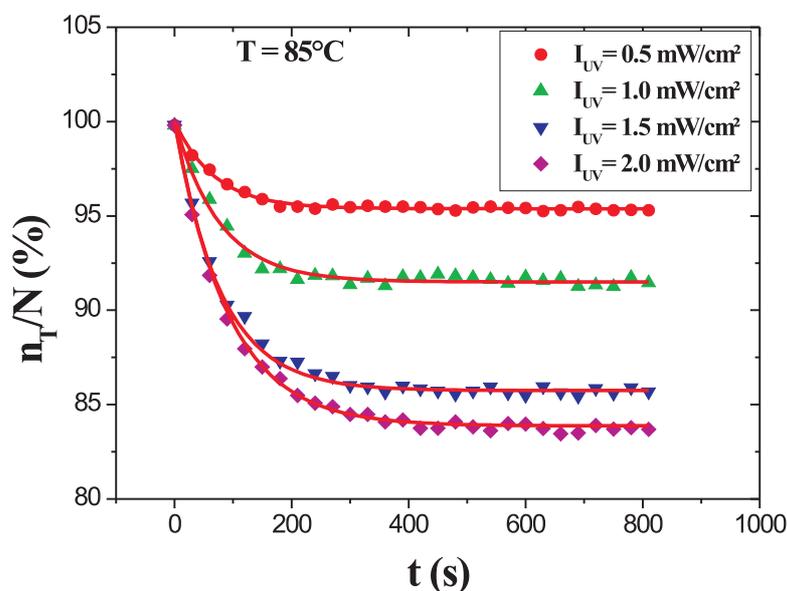


FIG. 4.2 – Evolution de la population de l'isomère Trans, à $T=85^\circ\text{C}$, en fonction du temps pour différentes intensités de la lumière UV. La ligne continue représente l'ajustement numérique.

Sous irradiation UV, la population de l'isomère Trans diminue et celle de l'isomère Cis croît. L'évolution de la population de l'isomère Trans en régime quasi-permanent, dans la phase SmC^* , en fonction de la température pour différentes intensités UV est reportée sur la figure 4.4. Cette figure montre effectivement que, sous irradiation UV, le pourcentage de la population de l'isomère Trans diminue ; cette diminution dépend de la température. Aux faibles températures, les variations de la population de l'isomère Trans sont moins importantes qu'aux

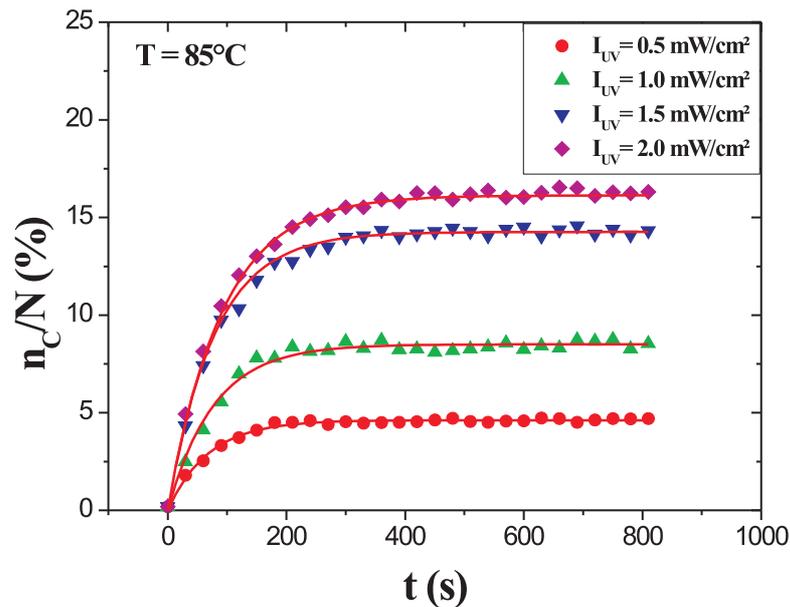


FIG. 4.3 – Evolution de la population de l'isomère Cis, à $T=85^\circ\text{C}$, en fonction du temps pour différentes intensités de la lumière UV. La ligne continue représente l'ajustement numérique.

températures élevées. La population de l'isomère Trans est comprise entre 80% et 100% pour les températures inférieures à 100°C . Elle chute pour les températures supérieures à 100°C . Cette chute reste modérée pour les faibles intensités; elle devient plus importante pour des intensités d'irradiation UV plus importantes. Elle passe, par exemple, de 85% à 70% environ pour $I_{UV}=2 \text{ mW/cm}^2$ et de 95% à 90% pour $I_{UV}=0.5 \text{ mW/cm}^2$.

A partir de ces observations on constate que la lumière UV et la température font évoluer la population de l'isomère Trans de façons différentes. Les comportements observés peuvent donc s'expliquer par la compétition entre l'effet de la photo-isomérisation et l'effet de la température. Pour $I_{UV}=0.5 \text{ mW/cm}^2$, la population Trans ne varie quasiment pas quelque soit la température. L'effet de l'irradiation ne l'emporte nettement sur l'effet thermique que pour des intensités UV supérieures ou égales à 1 mW/cm^2 . L'analyse numérique de ces résultats expérimentaux, à partir du modèle proposé, permet de déterminer les paramètres caractérisant ces transformations. La figure 4.5 montre l'évolution du temps de l'isomérisation Trans-Cis en fonction de l'intensité UV pour différentes températures. Ce temps correspond approximativement à la durée nécessaire à l'échantillon pour passer d'un état initial stable à un état final stable sous l'effet de l'irradiation UV. L'allure générale de ces courbes est identique quelque soit l'intensité d'irradiation UV. Cependant, le temps d'isomérisation varie de manière plus importante aux faibles températures

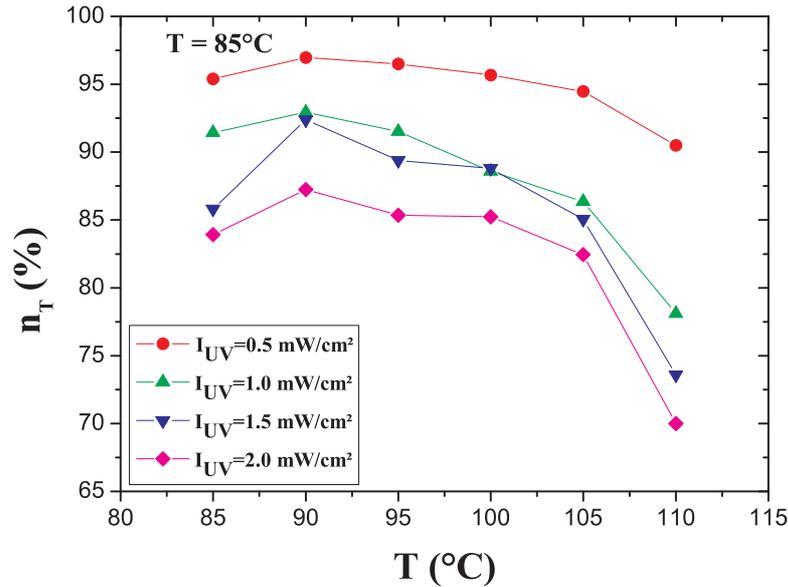


FIG. 4.4 – Evolution de la population de l'isomère Trans en fonction de la température pour différentes intensités UV.

qu'aux températures proches de la transition SmC^* -TGBA. Par exemple, à $T=85^\circ\text{C}$, ce temps passe d'environ 50 secondes à 92 secondes lorsque l'intensité passe de 0.5 mW/cm^2 à 2 mW/cm^2 alors qu'à $T=110^\circ\text{C}$, ce temps passe de 15 à 22 secondes pour les mêmes variations de l'intensité UV ; il est donc faible et quasi-constant à l'approche de la température de transition SmC^* -TGBA. Ces résultats peuvent être facilement expliqués en considérant que l'effet thermique ne joue un rôle important que lorsque l'intensité d'irradiation UV est faible ($I_{UV} = 0.5 \text{ mW/cm}^2$). Cet effet ne s'oppose quasiment pas à l'effet de la photo-isomérisation aux températures élevées ; l'équilibre est alors atteint plus rapidement à ces températures et le temps d'isomérisation τ_i est faible. Aux faibles températures, l'isomérisation est ralenti par l'effet thermique, ce qui explique les variations de τ_i en fonction de l'intensité lumineuse UV d'irradiation à ces températures. L'exploitation des résultats expérimentaux permet de déterminer les paramètres K_{TC} et g qui ont servis aux calculs de τ_i .

Pour expliquer les observations précédentes, il est plus judicieux de représenter le paramètre $K_{TC} \cdot I_{UV}$ au lieu de K_{TC} seulement. L'évolution $K_{TC} \cdot I_{UV}$ en fonction de la température pour différentes intensités UV est représentée sur la figure 4.6. Pour toutes les intensités, ce facteur varie de manière quasi-linéaire en fonction de la température. La pente des courbes devient plus importante lorsqu'on augmente l'intensité lumineuse UV d'irradiation. Ce qui semble

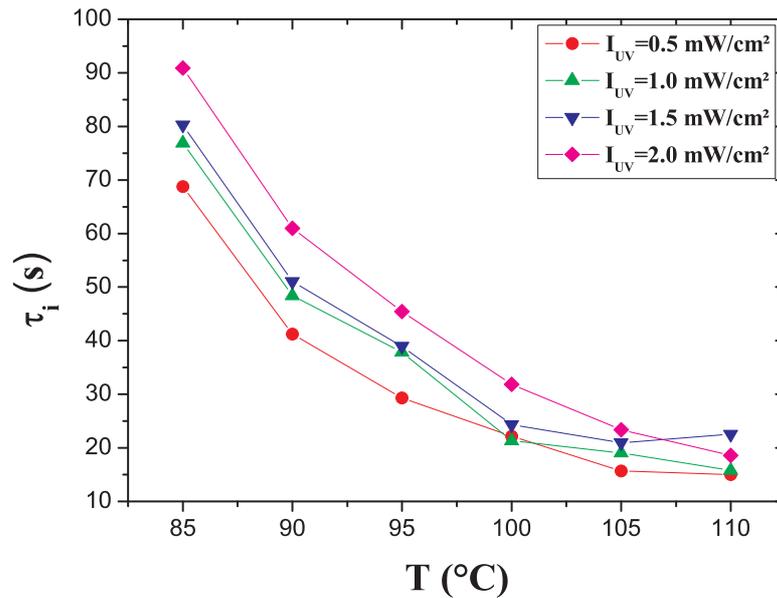


FIG. 4.5 – Evolution du temps d'isomérisation Trans-Cis en fonction de l'intensité UV pour différentes températures.

indiquer que l'effet de l'irradiation lumineuse UV s'amplifie en augmentant la température.

Le paramètre g qui caractérise la contribution thermique à l'isomérisation Cis→Trans est reporté dans la figure 4.7. Les différentes courbes montrent que ce paramètre croît également avec la température mais seulement pour les faibles intensités d'irradiation UV. Son influence diminue lorsque l'intensité lumineuse UV augmente; elle devient quasiment nulle pour les fortes intensités lumineuses UV. Le retour thermique est quasiment inexistant lorsque l'échantillon est éclairé avec de fortes intensités lumineuses UV. On peut donc conclure que pour les faibles intensités d'irradiation UV, l'isomérisation Trans→Cis coexiste avec la transformation inverse Cis→Trans de manière plus ou moins importante : l'effet thermique est négligeable pour les fortes intensités lumineuses UV d'irradiation.

4.3 Effets de l'épaisseur

4.3.1 Polarisation spontanée

Nous avons vu précédemment que l'irradiation lumineuse (UV) de l'échantillon azobenzène se traduit par une variation des paramètres physiques caractérisant la phase SmC*. Nous avons montré, en particulier, que la polarisation spontanée diminue fortement sous l'effet de la lu-

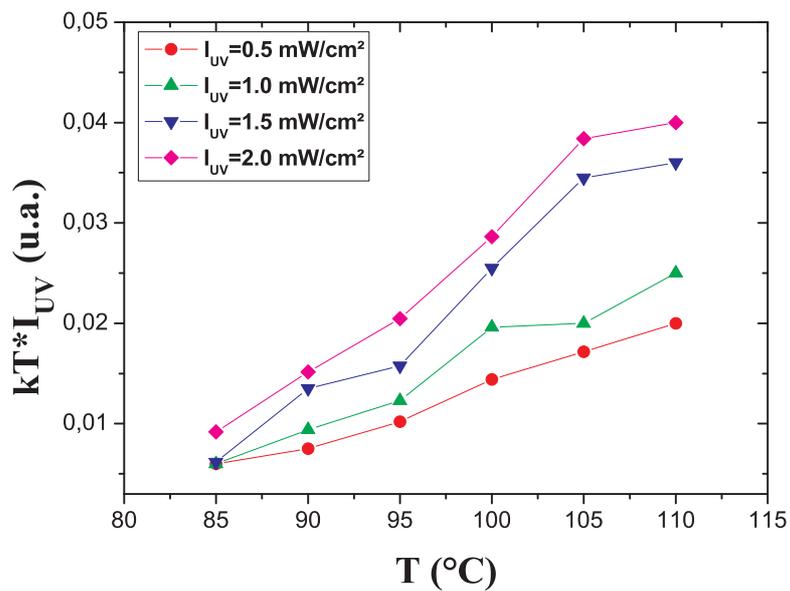


FIG. 4.6 – Evolution du facteur $K_{TC} \cdot I_{UV}$ caractérisant l'isomérisation Trans→Cis en fonction de la température pour différentes intensités UV.

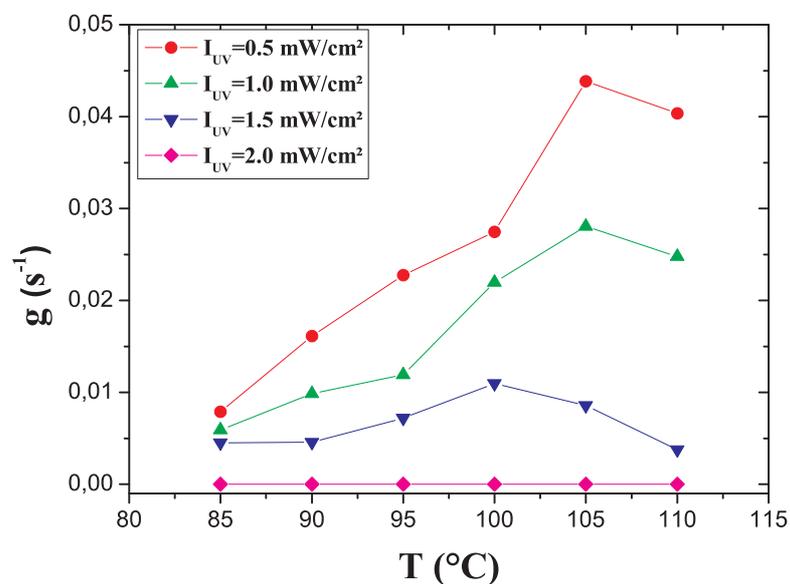


FIG. 4.7 – Evolution du paramètre thermique g caractérisant l'isomérisation Cis→Trans en fonction de la température pour différentes intensités UV.

mière UV et qui à son tour est liée aux variations des populations Trans et Cis sous l'effet de l'intensité lumineuse d'irradiation UV. Comme nos études ont été réalisées en mode réflexion, ces populations varient seulement si les molécules sont atteintes par la lumière d'irradiation UV ; l'isomérisation Trans-Cis doit donc dépendre de l'épaisseur de l'échantillon. Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons réalisé une étude de la polarisation spontanée en fonction de l'épaisseur avec et sans illumination UV. La figure 4.8, obtenue sans illumination de l'échantillon, montre d'une part que la polarisation spontanée varie peu en augmentant l'épaisseur de la cellule de $2\mu\text{m}$ à $25\mu\text{m}$ et d'autre part que la température de transition T_c dépend de l'épaisseur de la cellule. A la température $T=85^\circ\text{C}$, la polarisation est comprise entre 65 nC/cm^2 et 69 nC/cm^2 pour toutes les épaisseurs. La température de transition passe 112.2°C pour une épaisseur de $25\mu\text{m}$ à 111.5°C pour une épaisseur de $8\mu\text{m}$ et à 110.0°C pour une épaisseur de $2\mu\text{m}$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Roy et col. [11, 12].

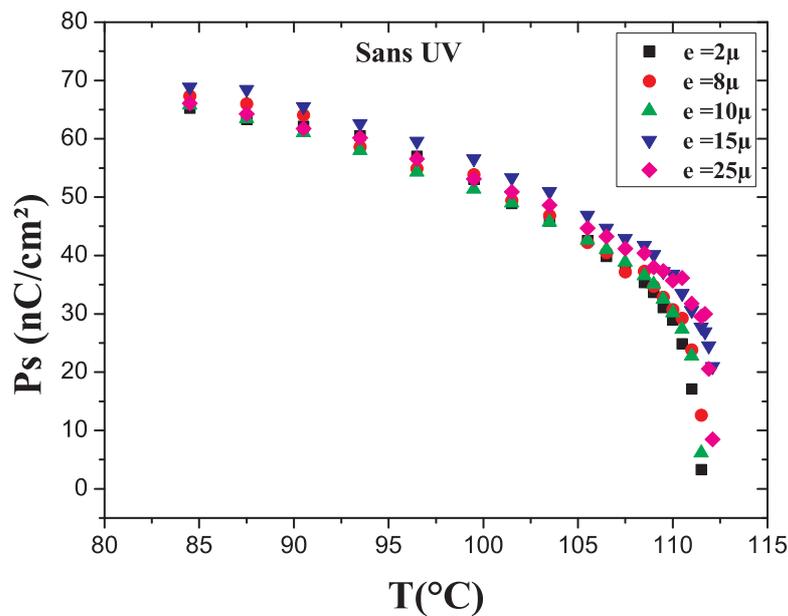


FIG. 4.8 – Polarisation spontanée en fonction de la température obtenue pour différentes épaisseurs de cellules sans illumination UV.

La figure 4.9, regroupe les résultats obtenus sous une illumination UV d'intensité 1 mW/cm^2 pour les mêmes épaisseurs que précédemment. Elle montre des variations modérées de P_s pour les épaisseurs supérieures à $8\mu\text{m}$ qui deviennent assez importantes pour les faibles épaisseurs ($2\mu\text{m}$). P_s chute de 65 nC/cm^2 à 59 nC/cm^2 et la température de transition passe de 112.2°C à 110.9°C lorsque l'épaisseur de cellule varie de $25\mu\text{m}$ à $8\mu\text{m}$. La polarisation baisse de manière

assez significative sous illumination UV pour l'épaisseur $2\mu\text{m}$. Elle passe, sous l'effet de l'intensité lumineuse $I_{uv} = 1 \text{ mW/cm}^2$, d'environ 59 nC/cm^2 à 43 nC/cm^2 lorsque l'épaisseur de la cellule passe $8\mu\text{m}$ à $2\mu\text{m}$. La température de transition passe de 110.9°C à 108.5°C .

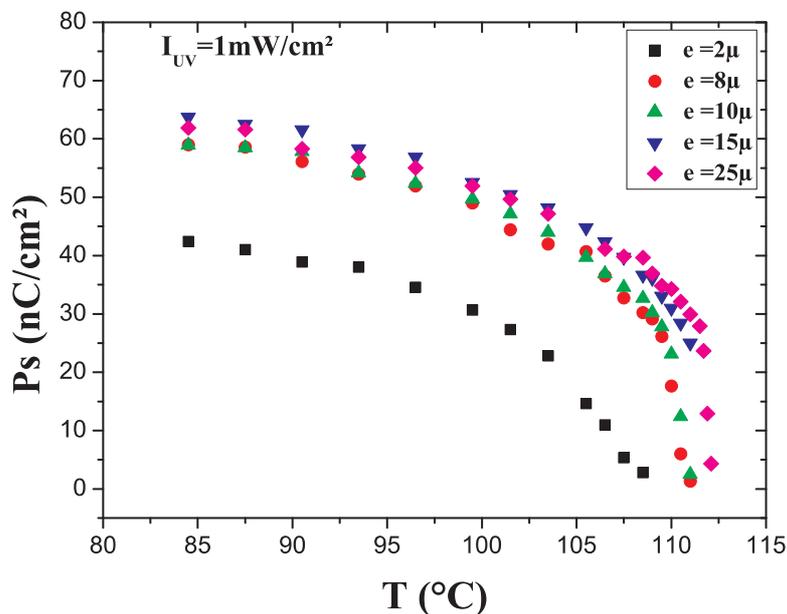


FIG. 4.9 – Variations de la polarisation spontanée en fonction de la température obtenues pour différentes épaisseurs de cellules, éclairées par la lumière UV d'intensité $I_{uv} = 1 \text{ mW/cm}^2$.

La figure 4.10, obtenue pour $I_{uv} = 2 \text{ mW/cm}^2$, confirme les observations précédentes. A la température $T=85^\circ\text{C}$, la polarisation P_s passe de $\simeq 58 \text{ nC/cm}^2$ à $\simeq 48 \text{ nC/cm}^2$ et T_c de 112.2°C à 109.9°C lorsque l'épaisseur diminue de $25\mu\text{m}$ à $8\mu\text{m}$. Pour la cellule d'épaisseur $2\mu\text{m}$, la polarisation spontanée est encore plus faible et égale à 21.4 nC/cm^2 avec une température de transition $T_c=101.5^\circ\text{C}$.

Pour résumer les comportements observés, nous avons représenté (Figure 4.11) l'évolution de P_s en fonction de l'épaisseur pour les trois intensités lumineuses UV à la température $T=85^\circ\text{C}$. Sous l'effet de l'illumination UV, la polarisation est quasi-constante pour les épaisseurs élevées. Cette polarisation diminue comme nous l'avons vu précédemment pour les faibles épaisseurs. Ces comportements sont donc liés, comme nous l'avons vu précédemment, aux proportions des isomères Trans et Cis dans l'échantillon. Ces dernières sont étroitement liées à la profondeur de pénétration de la lumière incidente dans la cellule. Seule une petite partie des cellules de grandes épaisseurs est sondée par la lumière UV ; ce qui correspond à une faible proportion de molécules affectées par la lumière UV et donc à une faible proportion de molécules de forme Cis.

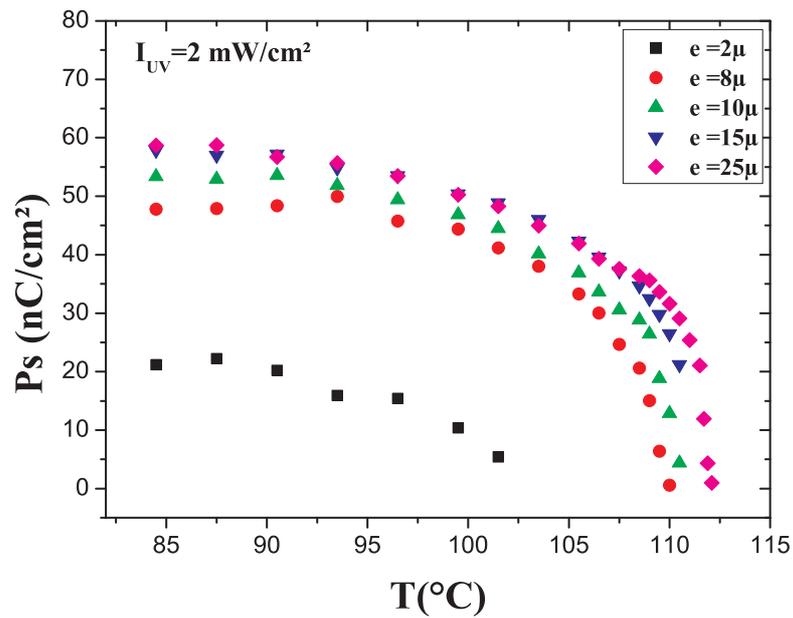


FIG. 4.10 – Variations de la polarisation spontanée en fonction de la température obtenues pour différentes épaisseurs de cellules, éclairées par la lumière UV d'intensité $I_{uv} = 2 \text{ mW/cm}^2$.

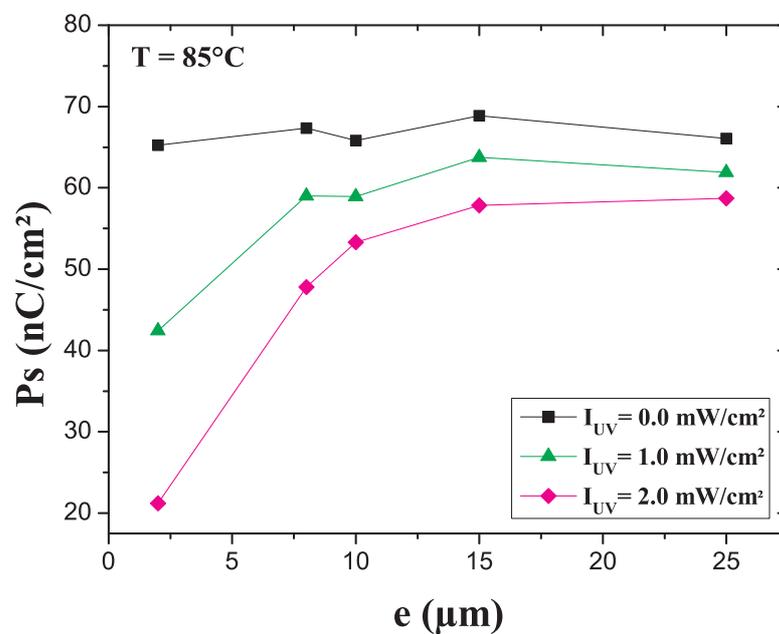


FIG. 4.11 – Variations de la polarisation spontanée en fonction de l'épaisseur de cellules à $T=85^\circ\text{C}$ et différents éclairagements en lumière UV.

Les variations de $\Delta\epsilon_G$ sont donc faibles dans ce cas. Ces comportements obéissent à une loi de type Beer-Lambert-Bouguer. Lorsque l'épaisseur diminue, la proportion de molécules affectées par la lumière UV augmente et par conséquent la proportion de l'isomère Trans diminue et celle de l'isomère Cis augmente. La conséquence de ces transformations est une diminution de la polarisation spontanée et de la température de transition T_c .

4.3.2 Réponse diélectrique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'étude de l'influence de l'épaisseur sur les amplitudes et fréquences diélectriques de la phase SmC^* sans et sous irradiation UV. Comme nous l'avons vu précédemment, le spectre diélectrique du composé 18A présente, en phase SmC^* , deux mécanismes de relaxations diélectriques. Le premier mode, basses fréquences, est attribué au mode de Goldstone. Le second mode, localisé aux hautes fréquences, est attribué à la résistance des pistes d'ITO. Dans la suite de notre étude, nous nous intéresserons uniquement au premier mode caractéristique de la phase SmC^* .

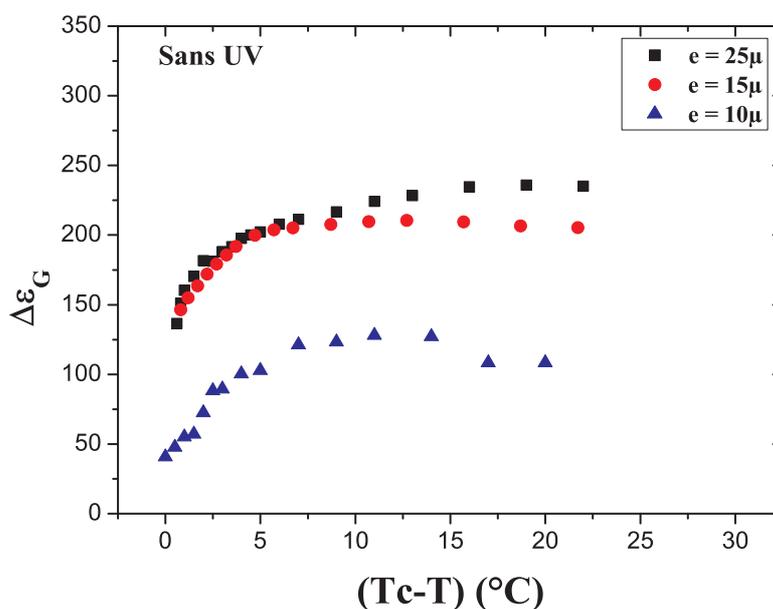


FIG. 4.12 – Amplitudes diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule n'est pas irradiée.

L'étude expérimentale a été réalisée en phase SmC^* , sans et sous irradiation UV, pour trois épaisseurs et différentes températures. L'analyse des spectres diélectriques, obtenus à l'aide du modèle de Cole-Cole, permet de déterminer les évolutions des amplitudes et fréquences de

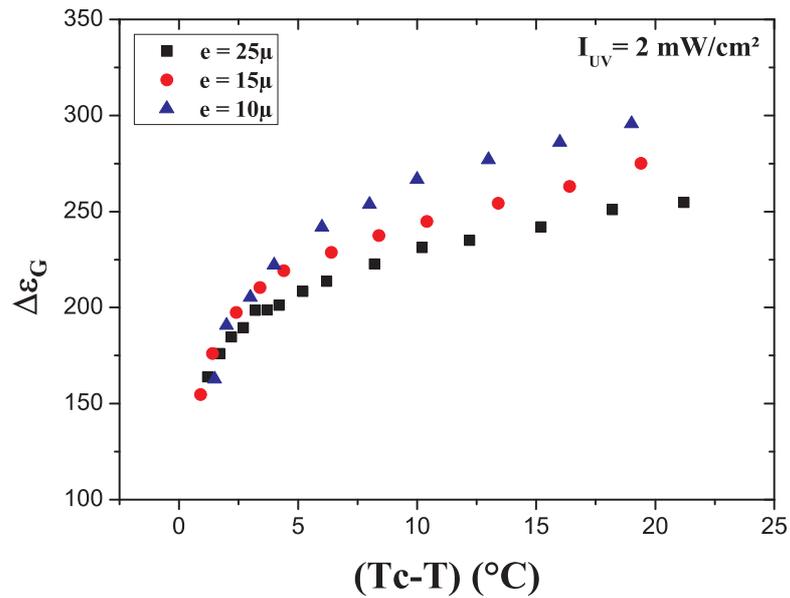


FIG. 4.13 – Amplitudes diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule est irradiée par la lumière UV de longueur d'onde 360 nm et d'intensité $I_{UV} = 2 \text{ mW/cm}^2$.

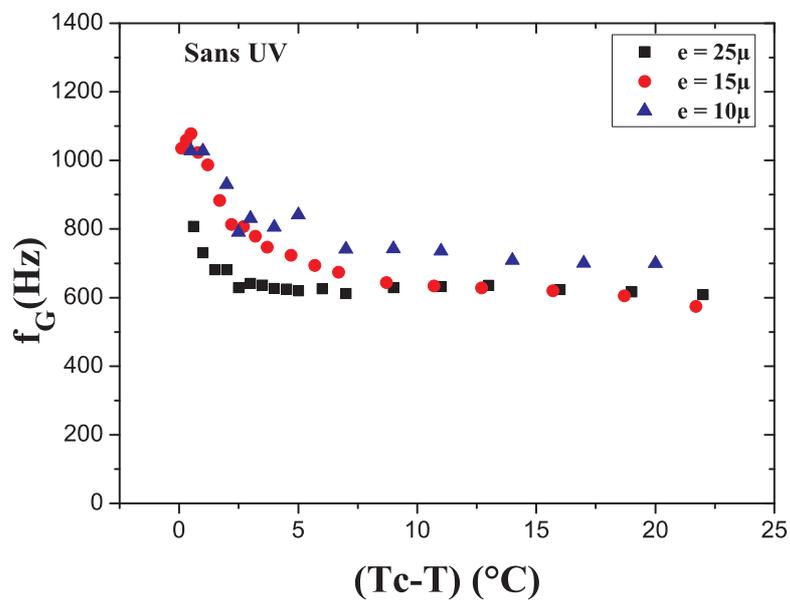


FIG. 4.14 – Fréquences de relaxation diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule n'est pas irradiée.

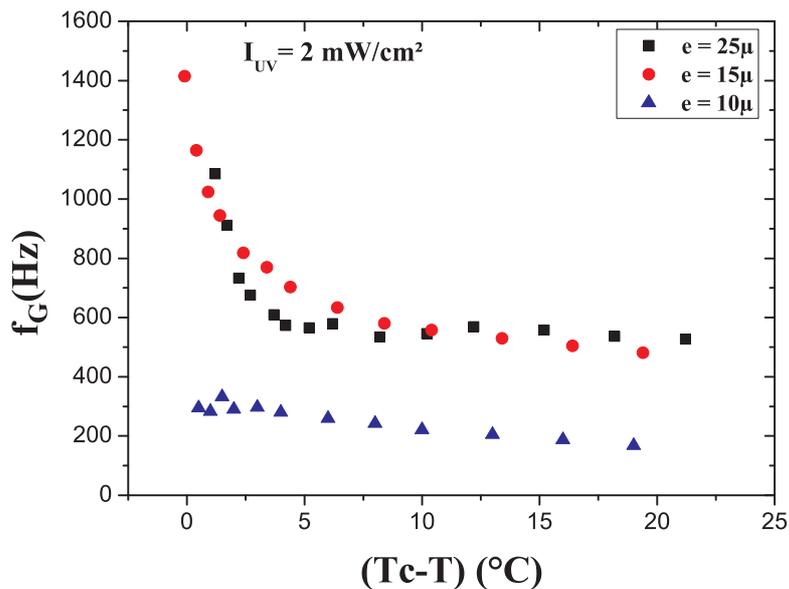


FIG. 4.15 – Fréquences de relaxation diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule est irradiée par la lumière UV de longueur d'onde 360 nm et d'intensité $I_{UV} = 2 \text{ mW/cm}^2$.

relaxation du mode de Goldstone en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées pour les épaisseurs $10 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$. Les amplitudes du mode de Goldstone correspondant à ces épaisseurs sont représentées, en fonction de la température réduite, respectivement dans les figures 4.12 et 4.13. Ces courbes montrent que l'amplitude du mode de Goldstone $\Delta\epsilon_G$ présente un comportement classique [14] : les variations de $\Delta\epsilon_G$ ne deviennent significatives qu'à l'approche de la température de transition T_c . Le changement de l'épaisseur de cellule affecte la température de transition SmC^* -TGBA et l'amplitude du mode de Goldstone. Sans irradiation UV, l'amplitude du mode de Goldstone augmente avec l'épaisseur alors que l'irradiation de la cellule avec une intensité lumineuse $I_{UV} = 2 \text{ mW/cm}^2$ se traduit par une augmentation de l'amplitude avec l'épaisseur de la cellule. Le premier comportement, observé sans UV, est en accord avec les résultats de Novotna et col. [13]. Le second résultat, obtenu sous UV, confirme les résultats observés précédemment au chapitre 3, à savoir, l'augmentation de l'amplitude du mode de Goldstone sous l'effet de l'illumination UV. Les effets de l'épaisseur et des UV présentent des caractères antagonistes. Ces observations sont confirmées par les variations de la fréquence de relaxation du mode de Goldstone en fonction de la température (Figure 4.14 et 4.15).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les réponses électro-optique et diélectrique, du composé azobenzène 18A dépendent à la fois de la température, de l'intensité lumineuse d'irradiation et de l'épaisseur des cellules. Les variations de la polarisation spontanée et des paramètres diélectriques du mode de Goldstone, en phase SmC*, sous l'effet de lumière UV sont liées à l'isomérisation Trans-Cis SmC*. Ces variations expriment les changements structuraux de la forme moléculaire Trans en forme Cis. Cette dernière est moins favorable à l'ordre smectique que la première (Trans). Le modèle théorique que nous avons développé donne une description de l'évolution des populations Trans et Cis sous l'effet de la lumière UV. Ces dernières ont été déterminées théoriquement et expérimentalement. Les temps caractéristiques de ces transformations dépendent comme les paramètres K_{TC} et g de la température. L'analyse des résultats expérimentaux et théoriques montrent que sous l'effet de la lumière UV, les effets du paramètre g sont négligeables aux températures proches de la température, T_c , de transition SmC*-TGBA. Les variations de P_s , sous l'effet de la lumière UV, sont étroitement liées à la profondeur de pénétration de la lumière incidente dans la cellule. Pour les faibles épaisseurs, nous avons observé que ces variations sont très importantes; elles deviennent moins significatives avec l'augmentation de l'épaisseur de la cellule. Dans ce dernier cas, seule une petite partie des cellules est atteinte par la lumière UV; ce qui correspond à une faible isomérisation Trans→Cis et donc à une faible proportion de molécules de forme Cis dans l'échantillon; il s'ensuit une faible variation de la polarisation spontanée P_s . Ces comportements obéissent à une loi de type Beer-Lambert ou Beer-Lambert-Bouguer. Lorsque l'épaisseur diminue, la proportion de molécules affectées par la lumière UV augmente et par conséquent la proportion de l'isomère Trans diminue et celle de l'isomère Cis augmente. Les variations observées des amplitudes et fréquences de relaxation diélectrique du mode de Goldstone confirment ces résultats.

Bibliographie

- [1] Zimmermann, G., Chow, L. Y., Paik, U. I., J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, p. 3528.
- [2] Fischer, E., J. Phys. Chem., 1967, 71, p. 3704.
- [3] Wyman, G. M., Mol. Photochem., 1974, 6, p. 81-90.
- [4] Crano, J. C., Guglielmetti, R., Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, New York : ed. Plenum, 1999, Vol. 2.
- [5] Pimienta, V., Lavabre, D., Levy, G., Samat, A., Guglielmetti, R., Micheau, J. C., J. Phys. Chem., 1996, 100, p. 4485-4490.
- [6] Rau, H., Greiner, G., Gauglitz, G., Meier, H., J. Phys. Chem., 1990, 94, p. 6523-6524.
- [7] Blanc, J., Ross, D. L., J. Phys. Chem., 1968, 72, p. 2817-24.
- [8] Pimienta, V., Froute, C., Deniel, M. H., Lavabre, D., Guglielmetti, R., Micheau, J. C., J. Photochem. Photobiol. A, 1999, 122, p. 199-204.
- [9] Shin, H. D., Joo, W. J., Oh, C. H., Kim, P. S., J. Of Chem. Phys. 2002, ,117 (4).
- [10] Mechau, N., Saphiannikova, M., Neher, D., Macromolecules, 2005, 38, p. 3894-3902.
- [11] Susanta, S. R., Tapas, P. M., Subir, K. R., Mukherjee, P. K., Liq. Crys., 1998, 25(1), p. 59-62.
- [12] Shenoy, D., Lavarello, A., Naciri, J., Shashidhar, R. , Liq. Crys., 2001, 28(6), p. 841 - 844.
- [13] Novotna, V., Glogarova, M., Bubnov, A. M., Sverenyak, H., Liq. Crys., 1997, 23(4), p. 511-518.
- [14] Levstik, A., Carlsson, T., Filipic, C., Levstik, I., Zeks, B., Phys. Rev. A, 1987, 35(8).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse était de comprendre les effets de l'irradiation lumineuse sur des composés photo-ferroélectriques à travers l'analyse de leurs réponses optiques, électro-optiques et diélectriques. Le travail réalisé s'inscrit dans le cadre de recherches sur les composés azobenzènes qui sont des matériaux très intéressants tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. L'aspect le plus prometteur ce type de matériaux est la possibilité de réaliser des nanomachines ou des nanomoteurs. L'étude s'est focalisée sur la phase SmC* d'un cristal liquide photosensible (18A) à coeur azobenzène. Ce composé a l'avantage d'être un cristal liquide pur et de présenter une phase phase SmC* héliélectrique qui s'étend sur une soixantaine de degrés.

Les premières études ont été consacrées à la caractérisation thermique du composé 18A avant son irradiation.

Ces études ont montré que ce composé présente des comportements optiques, électro-optiques et diélectriques classiques dans l'obscurité. En orientation planaire, il présente en phase SmC* deux modes de relaxations diélectriques. Le premier, observé aux basses fréquences, est identifié comme étant le mode de Goldstone; le second mode est attribué à la résistance des pistes d'ITO.

L'irradiation du composé 18A à coeur azobenzène se traduit par des modifications très importantes qui dépendent de l'intensité lumineuse d'irradiation. Ces modifications sont dues à la photoisomérisation Trans→Cis. Le passage de la forme moléculaire allongée (isomère Trans) à la forme coudée (isomère Cis) se traduit par les changements des propriétés physico-chimiques du composé cristal liquide.

Nous avons montré que pour une intensité d'irradiation UV supérieure à $2\text{mW}/\text{cm}^2$ et une épaisseur de cellule de $15\mu\text{m}$, l'observation au microscope optique polarisant des textures, en phase SmC*, montre l'apparition de domaines isotropes qui coexistent avec la texture striée caractéristique de la phase SmC* en orientation planaire. L'étendue de ces domaines est favorisée par l'augmentation de l'intensité lumineuse d'irradiation. Les zones isotropes de l'échantillon (sombres entre polariseur et analyseur croisés) ont perdu leur caractère mésogène et ne sont plus mésomorphes. Les textures observées, dans ce cas, n'ont pas pu être identifiées comme étant celles de la phase SmC*. Ceci nous a poussé à limiter l'intensité d'irradiation lumineuse UV à $2\text{mW}/\text{cm}^2$ au maximum dans cette étude.

Les comportements observés ont été expliqués par la réduction de l'ordre smectique sous l'effet de la lumière UV. La transition de la phase SmC* vers la phase TGBA est précipitée. Le

décalage de la température de transition T_c peut atteindre des dizaines de degrés. La diminution de l'intensité lumineuse s'accompagne d'une réduction de l'étendue des domaines optiquement isotropes. En coupant l'intensité d'irradiation, on finit par retrouver la texture initiale; la transformation est réversible. Le pas hélicoïdal mesuré en phase SmC^* est faiblement affecté par l'irradiation lumineuse de l'échantillon.

L'étude des propriétés ferroélectriques et électro-optiques de la phase SmC^* du composé 18A confirme ces observations sous irradiation lumineuse. Nous avons montré que la polarisation spontanée ainsi que la viscosité rotationnelle sont d'autant plus faibles que l'intensité UV est importante. L'angle d'inclinaison θ et le temps de réponse électrique τ du composé 18A en phase SmC^* ne sont que faiblement modifiés par l'irradiation lumineuse UV de l'échantillon. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence un lien étroit entre les effets de l'illumination UV et la température. Leur augmentation réduit l'ordre smectique.

Les propriétés diélectriques de la phase SmC^* du composé 18A ont été étudiées avec et sans irradiation UV. Cette étude a permis de mettre en évidence un seul mode de relaxation propre à la phase SmC^* : il s'agit du mode de Goldstone. Ce dernier est fortement lié à la polarisation de milieu ferroélectrique. Sans illumination de l'échantillon, ce mode présente un comportement classique. En irradiant l'échantillon, la fréquence de ce mode de relaxation diminue et son amplitude augmente. Ces variations dépendent de l'intensité lumineuse d'irradiation de l'échantillon et de la température.

L'analyse de ces résultats à l'aide d'un modèle théorique a permis d'interpréter l'augmentation de l'amplitude de relaxation du mode de Goldstone $\Delta\epsilon_G$ sous irradiation UV par la diminution de la constante élastique K_3 et par un changement du coefficient de couplage C entre le champ électrique et la polarisation. La diminution de la fréquence du mode de Goldstone f_G , sous irradiation UV, a été attribuée à la fois aux variations de la constante élastique K_3 et à celles de la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone γ_G . Plus précisément, les variations de la fréquence du mode de Goldstone sont dues à la réduction du rapport $\frac{K_3}{\gamma_G}$ sous l'effet de l'irradiation UV. Expérimentalement K_3 et γ_G diminuent sous l'effet de l'irradiation UV. L'isomérisation Trans→Cis transforme les molécules de la forme Trans "allongée" à la forme Cis "coudée". Cette dernière forme semble moins s'opposer aux mouvements de friction ce qui se traduit par une diminution de la viscosité.

Le modèle théorique que nous avons développé donne une description assez précise de l'évolu-

tion des populations Trans et Cis sous l'effet de la lumière UV. Ces dernières ont été déterminées théoriquement et expérimentalement. Les temps caractéristiques de ces transformations ainsi que les paramètres K_{TC} et g dépendent de la température. Les résultats expérimentaux ont permis de déterminer les populations des isomères Trans et Cis pour une intensité d'irradiation lumineuse UV donnée et une température donnée. L'analyse de ces résultats en s'appuyant sur le modèle théorique montre que sous l'effet de la lumière UV, les effets du paramètre g sont négligeables aux températures proches de la température, T_c , de transition SmC*-TGBA.

L'étude de l'effet de l'épaisseur sur la photo-isomérisation a montré que les réponses électro-optiques et diélectriques dépendent à la fois de la température, de l'intensité lumineuse d'irradiation et de l'épaisseur des cellules. Nous avons montré que les variations de la polarisation spontanée P_s sont étroitement liées à la profondeur de pénétration de la lumière incidente dans la cellule. Pour les faibles épaisseurs, nous avons observé que ces variations sont très importantes; elles deviennent moins significatives avec l'augmentation de l'épaisseur de la cellule. Ces comportements obéissent à une loi de type Beer-Lambert-Bouguer. Lorsque l'épaisseur diminue, la proportion de molécules affectées par la lumière UV augmente et par conséquent la proportion de l'isomère Trans diminue et celle de l'isomère Cis augmente. Les variations observées des amplitudes et fréquences de relaxation diélectrique du mode de Goldstone confirment ces résultats.

A l'issue de ce travail, certaines questions restent en suspens. Les charges induites par photo-isomérisation jouent-elles un rôle dans la réduction de la polarisation spontanée mesurée? L'ancrage aux surfaces joue-t-il un rôle dans ces processus? Pour répondre à cette dernière question, il serait intéressant d'étudier les comportements électro-optiques et diélectriques de ce composé, sous irradiation UV, sans contrainte extérieure c'est-à-dire sous forme de films suspendus.

Table des figures

1.1	Représentation schématique d'une phase nématique.	13
1.2	Evolution du paramètre d'ordre scalaire S en fonction de la température dans la phase nématique.	13
1.3	Représentation schématique de la phase smectique A (SmA).	15
1.4	Représentation schématique de la phase smectique C (SmC).	15
1.5	Représentation schématique de la phase cholestérique (N^*).	17
1.6	a) Structure hélicoïdale de la phase SmC*. Le vecteur polarisation est perpendiculaire au plan (\vec{n}, z) et tourne d'un angle ϕ d'une couche à la suivante. b) le vecteur polarisation et le vecteur (\vec{n})	18
1.7	Eléments de symétrie de la phase smectique chirale : l'inversion I et l'axe C_2 . Les vecteurs \vec{e}_1 , \vec{e}_2 et \vec{e}_3 définissent les trois axes propres du tenseur diélectrique.	19
1.8	Structure hélicoïdale de la phase anti-ferroélectrique SmC*A. La polarisation tourne parallèlement aux couches smectiques et perpendiculairement aux molécules.	20
1.9	(a) Dislocation coin de vecteur de Burgers 4 dans un smectique construite par le processus de Voltera. (b) Dislocation vis de vecteur de Burgers 1 dans un smectique construite par le processus de Voltera.	21
1.10	Structure de la phase TGB, prédite par Renn et Lubensky en 1988, faisant apparaître des blocs smectiques et des parois de dislocation	22
1.11	Les trois types de déformations principales d'un cristal liquide nématique aux quelles sont associées trois constantes élastiques différentes (K_{11} , K_{22} et K_{33}).	25
1.12	Orientations planaire et homéotrope. a) alignement du directeur et b) alignement des couches smectiques.	26

1.13	Allures la polarisation spontanée $P(T)$ et de l'angle de tilt $\theta(T)$ selon la théorie simplifiée de Landau.	28
1.14	Allure de l'énergie libre G en fonction de la polarisation P : (a) dans la phase paraélectrique ; (b) dans la phase ferroélectrique.	28
1.15	Basculement des molécules de cristal liquide observé sous l'action d'un champ électrique. Le vecteur polarisation s'aligne parallèlement au champ appliqué. . .	30
1.16	Domaines ferroélectriques séparés par des défauts et associés aux deux états opposés de polarisation.	30
1.17	Fluctuation, en phase SmA, de l'angle θ pour $T \gg T_c$ et pour $T \gtrsim T_c$. Comportements au voisinage de T_c : (a) de la constante élastique (b) de la susceptibilité électrique.	33
1.18	Spectre diélectrique d'une relaxation de type Debye.	38
1.19	Mesure des permittivités diélectriques ϵ_{\perp} et $\epsilon_{//}$: (a) Une orientation planaire permet la mesure de ϵ_{\perp} . (b) Une orientation homéotrope permet la mesure de $\epsilon_{//}$	40
1.20	Mode de Goldstone en phase SmC*.	42
1.21	Mode mou : (a) en phase SmA et (b) en phase SmC*.	43
1.22	Schéma de principe du photochromisme uni-moléculaire : les spectres d'absorption des espèces A et B sont différents.	46
1.23	Photoisomérisation cis-trans du "Disperse Red one" (DR1), exemple d'azobenzène.	47
1.24	Isomérisation réversible des composés azobenzènes.	47
1.25	Diagramme d'énergie des états trans et cis de l'azobenzène. T désigne l'isomère Trans ; C : l'isomère Cis ; S_T et S_C les états fondamentaux ; S^*_T , S^*_C les états excités ; σ_T , σ_C les sections efficaces d'absorption ; k_{TC} , k_{CT} les constantes de désexcitation ; τ : constante de relaxation thermique Cis-Trans.	48
1.26	Exemple de molécules de type azobenzène.	49
1.27	Exemple de molécules de type aminoazobenzène.	50
1.28	Exemple de molécules de type push-pull.	50
1.29	Mécanismes d'isomérisation de l'azobenzène par l'intermédiaire de la rotation et de l'inversion.	52
2.1	Prismes de Grandjean-Cano pour l'étude des phases : (a) N* (alignement planaire). (b) SmC* (alignement homéotrope).	62

2.2	Coupe d'un prisme représentant schématiquement les défauts de Grandjean - Cano ($p =$ pas hélicoïdal, $e =$ épaisseur); variation de l'angle de torsion du cristal liquide en fonction de l'épaisseur : (a) dans le cas des phases N^* et TGB $\phi' = k\pi$ (b) dans le cas de la phase SmC^* , $\phi' = 2k\pi$	64
2.3	Cellule EHC ((a) en perspective et (b) de face). La zone claire représente la partie utile de la cellule (ITO).	65
2.4	Ancrage planaire des molécules aux surfaces de verre obtenu grâce à la présence d'une couche de polyimide brossé. Les couches smectiques sont perpendiculaires aux lames de verre.	66
2.5	Représentation schématique du circuit électrique permettant la mesure de l'angle d'inclinaison θ	67
2.6	Illustration des étapes de mesure de l'angle d'inclinaison θ (\vec{n} : normale aux couches smectiques).	68
2.7	Schéma du montage expérimental permettant la mesure de la polarisation d'un cristal liquide.	68
2.8	Contributions au courant total dans la cellule en réponse à des signaux carré et triangulaire. (1) i_p , (2) i_c et (3) i_r	69
2.9	Schéma du montage expérimental permettant la mesure de la polarisation.	70
2.10	Variations de l'angle φ et de i_p en fonction du temps pour $P=70nC/cm^2$, $S=1cm^2$ et $\tau = 20 \cdot 10^{-6} s$	71
2.11	Schéma équivalent de la cellule remplie d'un cristal liquide.	72
2.12	Schéma du montage permettant la détermination des permittivités diélectriques des cristaux liquides.	74
2.13	(a) Spectres diélectriques (ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour un mode de relaxation. (b) Diagramme de Cole-Cole.	76
3.1	Formule chimique de la série organique nA.	83
3.2	Texture de la phase SmC^* , du composé 18A, observée, en orientation planaire non déroulée, entre polariseur et analyseur croisés.	84
3.3	Texture observée à la transition SmC^* -TGBA, en orientation planaire, entre polariseur et analyseur croisés.	85

3.4	Thermogramme du cristal liquide ferroélectrique photosensible 18A au chauffage et au refroidissement.	86
3.5	Spectre d'absorption ultraviolet et visible du cristal liquide 18A en solution de dichlorométhane.	87
3.6	Textures du composé 18A observées sous irradiation visible de 150 Lux pour différentes températures en phases SmC*, TGBA et isotrope : (a) T=77.5°C, (b) T=102.5°C, (c) T=107.5°C, (d) T=109.5°C, (e) T=111°C et (f) T=111.5°C	89
3.7	Textures du composé 18A observées sous irradiation visible de 3500 Lux pour différentes températures en phases SmC*, TGBA et isotrope : (a) T=77.5°C, (b) T=102.5°C, (c) T=107.5°C, (d) T=109.5°C, (e) T=110.5°C et (f) T=111°C . . .	90
3.8	Évolution en fonction de l'irradiation UV des textures de la phase SmC* du composé 18A observées à T=80°C : (a) avant irradiation ($I_{UV} = 0$, (b) $I_{UV} = 2 \text{ mW/cm}^2$, (c) $I_{UV} = 3.5 \text{ mW/cm}^2$ et $I_{UV} = 5 \text{ mW/cm}^2$	92
3.9	Evolution du pas hélicoïdal en phase SmC* en fonction de la température; observation sous une illumination en lumière blanche très faible ($\simeq 600 \text{ lux}$).	93
3.10	évolution du pas hélicoïdal en phase SmC* en fonction de la température pour différentes intensités de lumière blanche.	94
3.11	Evolution du pas hélicoïdal en phase SmC* en fonction de la température pour différentes intensités de lumière UV.	95
3.12	Exemple de spectres de dispersion et d'absorption obtenus en phase SmC* du composé 18A. (1)Ils montrent deux modes de relaxation. Le premier, basses fréquences, est le mode de Goldstone. Le second mode, hautes fréquences, est dû aux couches conductrice de l'ITO. Le second mode a été agrandi dans l'encart (2)	96
3.13	Evolution de l'amplitude du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de la température obtenue sans irradiation.	98
3.14	Evolution de la fréquence du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de la température obtenue sans irradiation.	98
3.15	Evolution de l'amplitude du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de la température pour différentes irradiations UV.	99
3.16	Evolution de la fréquence du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de la température pour différentes irradiations UV.	99

3.17	Evolution de l'amplitude du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de l'intensité UV obtenue pour T=96°C.	100
3.18	Evolution de la fréquence du mode de Goldstone en phase SmC* en fonction de l'intensité UV obtenue pour T=96°C.	101
3.19	Evolution de la température de transition Tc en fonction de l'intensité UV obtenue pour T=96°C.	101
3.20	Evolution en fonction de la température réduite de l'amplitude du mode de Goldstone en phase SmC* sous différentes intensités de lumière UV.	103
3.21	Evolution en fonction de la température réduite de la fréquence de relaxation du mode de Goldstone en phase SmC* sous différentes intensités de lumière UV.	103
3.22	Evolution en fonction de la température réduite de $\Delta\epsilon_G \cdot f_G$ en phase SmC* sous différentes intensités de lumière UV.	104
3.23	Evolution de l'angle d'inclinaison θ en fonction de la température réduite pour différentes intensités de la lumière UV.	105
3.24	Evolution du courant de polarisation, en phase SmC*, sous l'effet de l'intensité de la lumière UV à T=85°C.	107
3.25	Evolution de la polarisation spontanée, à T= 85°C, en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué à la cellule non éclairée.	108
3.26	Evolution de la polarisation spontanée en fonction de la température réduite pour différentes intensités lumineuse UV.	109
3.27	Evolution de la polarisation spontanée en fonction de l'angle de tilt pour différentes intensités lumineuses UV.	109
3.28	Temps de réponse en fonction de la température réduite pour différentes intensités lumineuses UV.	111
3.29	Evolution de la viscosité rotationnelle électro-optique en fonction de la température réduite et de l'intensité de la lumière UV.	112
3.30	Evolution de la viscosité rotationnelle diélectrique en fonction de la température réduite et de l'intensité de la lumière UV.	113
3.31	Evolution constante élastique de flexion en fonction de la température réduite et de l'intensité de la lumière UV.	113

4.1	Evolution de la polarisation spontanée, à T=85°C, en fonction du temps pour différentes intensités de la lumière UV.	124
4.2	Evolution de la population de l'isomère Trans, à T=85°C, en fonction du temps pour différentes intensités de la lumière UV. La ligne continue représente l'ajustement numérique.	127
4.3	Evolution de la population de l'isomère Cis, à T=85°C, en fonction du temps pour différentes intensités de la lumière UV. La ligne continue représente l'ajustement numérique.	128
4.4	Evolution de la population de l'isomère Trans en fonction de la température pour différentes intensités UV.	129
4.5	Evolution du temps d'isomérisation Trans-Cis en fonction de l'intensité UV pour différentes températures.	130
4.6	Evolution du facteur $K_{TC} \cdot I_{UV}$ caractérisant l'isomérisation Trans→Cis en fonction de la température pour différentes intensités UV.	131
4.7	Evolution du paramètre thermique g caractérisant l'isomérisation Cis→Trans en fonction de la température pour différentes intensités UV.	131
4.8	Polarisation spontanée en fonction de la température obtenue pour différentes épaisseurs de cellules sans illumination UV.	132
4.9	Variations de la polarisation spontanée en fonction de la température obtenues pour différentes épaisseurs de cellules, éclairées par la lumière UV d'intensité $I_{uv} = 1 \text{ mW/cm}^2$	133
4.10	Variations de la polarisation spontanée en fonction de la température obtenues pour différentes épaisseurs de cellules, éclairées par la lumière UV d'intensité $I_{uv} = 2 \text{ mW/cm}^2$	134
4.11	Variations de la polarisation spontanée en fonction de l'épaisseur de cellules à T=85°C et différents éclairagements en lumière UV.	134
4.12	Amplitudes diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule n'est pas irradiée.	135
4.13	Amplitudes diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule est irradiée par la lumière UV de longueur d'onde 360 nm et d'intensité $I_{UV} = 2 \text{ mW/cm}^2$	136

4.14	Fréquences de relaxation diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule n'est pas irradiée.	136
4.15	Fréquences de relaxation diélectriques en fonction de la température et de l'épaisseur lorsque la cellule est irradiée par la lumière UV de longueur d'onde 360 nm et d'intensité $I_{UV} = 2mW/cm^2$	137

RÉSUMÉ

Ce travail concerne l'étude des effets de la lumière sur les propriétés optiques, électro-optiques et diélectriques d'un cristal liquide pur de la famille azobenzène. Ces études ont été réalisées, en fonction de la température et de l'intensité de la lumière UV, en phase smectique C hélicoïdale (SmC*) qui est photo-ferroélectrique. Les études optiques ont montré que les modifications observées, sous irradiation UV, sont dues à la photo-isomérisation des molécules azobenzène. Le passage de la forme Trans à la forme Cis se traduit par des changements des propriétés physico-chimiques du composé et une diminution de la température de transition haute température SmC*-TGBA. Les études électro-optiques révèlent une forte diminution de la polarisation spontanée P_s et une baisse modérée de l'angle d'inclinaison θ . La spectroscopie diélectrique montre que l'amplitude du mode de Goldstone augmente et sa fréquence de relaxation diminue sous irradiation lumineuse. L'exploitation des résultats montre que les évolutions photo-induites des amplitudes et fréquences de relaxation du mode Goldstone sont étroitement liées aux variations de P_s , de θ , de la viscosité rotationnelle γ_G et de la constante élastique de flexion K_3 . Dans la seconde partie de ce travail, nous avons quantifié les populations des deux isomères ainsi que les paramètres caractéristiques de leur dynamique sous irradiation à l'aide d'un modèle théorique. D'autre part nous avons montré que les variations des propriétés optiques, électro-optiques et diélectriques sont étroitement liées à la profondeur de pénétration de la lumière incidente dans la cellule. Ces comportements obéissent à une loi de type Beer-Lambert-Bouguer.

MOTS-CLÉS : Cristaux liquides, Matériaux électro-optique, Photochromes, Azobenzène, Diélectrique.

ABSTRACT

This work concerns the study of the light effects on the optical, electro-optical and dielectric properties of a pure azobenzene liquid crystal. These studies were carried out, according to temperature and the UV light intensity, in the helicoidal SmC phase which is photo-ferroelectric. The optical studies show that the observed modifications, under UV irradiation, are due to the photo-isomerization of the azobenzene molecules. The transformation from the Trans to Cis form results in changes of the physico-chemical properties and a reduction of the SmC*-TGBA transition temperature T_c . The electro-optical studies reveal a strong decrease of the spontaneous polarization P_s and a moderate one of the tilt angle θ . The dielectric spectroscopy studies show that the amplitude of the Goldstone mode increases and the relaxation frequency decreases under irradiation. We show that these variations of the dielectric strength and relaxation frequencies, under UV illumination, are related, at the same time, of the variations of P_s , θ , rotational viscosity γ_G and elastic constant K_3 . Using a theoretical model, we determine in the second part of this work the populations of the Trans and Cis isomers as well as the characteristic dynamic parameters under irradiation. Finally we show that the variations of the optical, electro-optical and dielectric properties are closely related to the light penetration depth in the cell. Finally we show that the variations of the optical, electro-optical and dielectric properties are closely related to the light penetration depth in the cell. These behaviors obey to a Beer-Lambert law.

KEYWORDS : Liquid Crystal, Electro-optical materials, Photochrom, Azobenzene, Dielectric.