N° d'ordre : 488 50375 1974 156

50376 1974 156

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE EN PHYSIQUE DES SOLIDES

par

Sujet :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INSTABILITES ELECTROHYDRODYNAMIQUES DANS UNE PHASE NEMATIQUE AU-DESSUS D'UNE TRANSITION SMECTIQUE A OU C - NEMATIQUE

Soutenue le 26 septembre 1974 devant la Commission d'examen

MM. R. FOURET

Président

J. BILLARD J.P. HURAULT L. LEGER

Examinateurs





Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur H. Durand et Monsieur G. Piétri pour m'avoir permis d'effectuer ce travail aux Laboratoires d'Electronique et de Physique appliquée .

Je remercie Monsieur J.P. Hurault, qui a dirigé cette étude et qui, par ses nombreux conseils et encouragements, a contribué à son évolution .

Toute ma gratitude va à Monsieur le Professeur R. Fouret, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury d'examen .

Que Monsieur le Professeur J. Billard trouve ici l'expression de ma chaleureuse reconnaissance pour avoir guidé mes premiers pas de chercheur et n'avoir cessé de me prodiguer des encouragements amicaux.

Je remercie Madame L. Léger, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, pour l'aide constante et éclairée qu'elle m'a apportée .

Mes remerciements vont également à Monsieur F. Rondelez, qui a eu le mérite de pressentir l'intérêt du sujet de cette thèse .

J'ai aussi bénéficié de fructueux échanges de vue et discussions avec Madame A. Mircea-Roussel et Monsieur D. d'Humières, qui ont su créer une ambiance sympathique au sein de notre équipe .

Je remercie Monsieur M. Courdille pour sa très efficace assistance technique et son dévouement cordial, Monsieur J. Parquet et Messieurs A. Deswartes et M. Gavant pour leur contribution à la réalisation du montage expérimental. Enfin, Madame M. Kuszewski pour la frappe de ce texte, Messieurs Marpeau et Legrade pour les photographies, et toutes les personnes du Service Reprographie du L.E.P. ont rendu possible la réalisation matérielle de cette thèse .

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide financiède de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (Contrat D.R.M.E. 7334.778.004807501) .

Table des Matières -

INTRODUCTION

Chapitre I : RAPPEL DES PROPRIETES FONDAMENTALES DES CRISTAUX LIQUIDES

- I.1. Les différentes phases mésomorphes
- I.2. Anisotropie des paramètres physiques
- I.3. Modifications structurelles d'un nématique soumis à l'action d'un champ
- I.4. Comportement usuel d'un nématique soumis à un champ électrique alternatif

I.4.1. La biréfringence électriquement contrôlée I.4.2. Existence d'un mécanisme électrohydrodynamique

1.5. Effets de fluctuations d'ordre smectique dans un nématique

I.6. But de ce travail

Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Matériaux utilisés

11.2.	Préparation de la cellule
	II.2.1. Obtention d'un échantillon monodomaine
	II.2.2. Homogénéité des caractéristiques électriques
11.3.	Dispositif de chauffage
11.4.	Les sources d'excitation en champ électrique
11.5.	Dispositifs optiques d'observation

II.6. Détermination des paramètres électriques

Chapitre III : LES INSTABILITES DE FLEXION

III.1. Le mécanisme de l'instabilité de flexion

III.1.1.	Description du mécanisme
III.1.2.	Equations paramétriques du système
III. 1. 3.	Caractéristiques des deux régimes
	a) régime de conduction
	b) régime diélectrique

- III.2. Caractéristiques électriques des matériaux utilisés
- III.3. Observations expérimentales

III.3.1. Régime diélectrique

III.3.2. Régime de conduction

a) $d \gg d_c^+$ b) $d \gtrsim d_c^+$

III.4. Interprétation des résultats expérimentaux

III.4.1. Justification de l'importance du paramètre de Helfrich

- a) détermination de T^{*}
- b) justification de la diminution de la
 - fréquence de coupure avec la température
- c) divergence des seuils d'instabilités avec la température

III.4.2. Régime intermédiaire

Chapitre IV : AUTRES TYPES D'INSTABILITES

IV.1. Les deux types d'instabilités à $T < T^*$ ($\zeta^2 < 1$) IV.1.1. Régime basse fréquence IV.1.2. Régime haute fréquence

IV.2. "Mécanisme" proposé pour l'instabilité basse fréquence

- IV.3. Retour sur le développement bidimensionnel des instabilités de flexion dans le régime de conduction .
- IV.4. Transition entre les différents régimes à $T \sim T^*$

Chapitre V : QUELQUES OBSERVATIONS RELATIVES A L'ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR UNE PHASE SMECTIQUE A OU C .

V.1. Instabilités électrohydrodynamiques dans une phase smectique C
 V.1.1. Régime basse fréquence
 V.1.2. Régime haute fréquence

V.2. Instabilités électrohydrodynamiques dans une phase smectique A

CONCLUSIONS

- INTRODUCTION -

Les cristaux liquides, connus depuis près d'un siècle, ont été longtemps considérés comme une simple curiosité de laboratoire . Cet état d'esprit a persisté jusque dans les années 1960 lorsque l'on a observé que des lames minces de cristal liquide pouvaient présenter des effets electro-optiques très remarquables . Les potentialités d'applications de ces effets dans les dispositifs d'affichage ont alors paru suffisamment prometteuses pour susciter de nombreuses études, tant fondamentales qu'appliquées, sur les cristaux liquides .

On a alors pu construire des modèles expliquant les propriétés électro-optiques des nématiques ordinaires de façon satisfaisante. Il en est ainsi du mécanisme responsable de l'apparition des instabilités électrohydrodynamiques dans les nématiques à anisotropie de conductivité électrique positive, ce qui est le cas de la plupart des nématiques. Or, en raison des fluctuations d'ordre smectique dans la phase nématique, certains cristaux liquides présentent une anisotropie de conductivité, \mathfrak{T}_a , négative dans une large gamme de température au-dessus d'une transition smectique nématique.

Notre travail a donc été consacré à l'étude des effets d'un champ électrique sur cette nouvelle classe de matériaux nématiques . Nous allons considérer l'évolution des instabilités électrohydrodynamiques lorsque $\sigma_a \rightarrow 0$ et observer la réponse du matériau au champ électrique aux températures telles que $\sigma_a < 0$.

Nous exposerons notre travail de la façon suivante :

 Les différentes phases mésomorphes sont décrites dans le chapitre
 I et leurs principales propriétés physiques exposées . La condition d'existence d'instabilités électrohydrodynamiques dans les nématiques est rappelée et il est montré que dans certains matériaux, qui font l'objet de cette étude, cette condition n'est plus satisfaite au-dessous d'une certaine température .

- Dans le chapitre II, après une présentation des cristaux liquides utilisés, sont décrites les techniques expérimentales conduisant à la détermination des seuils d'instabilités : préparation des échantillons, dispositifs d'observation optique, chauffage et mesure de la température . La méthode de mesure des paramètres électriques est rappelée .
- Le mécanisme de l'instabilité de flexion, dit de Carr-Helfrich, est rappelé en détail au chapitre III . Nous exposons nos résultats relatifs aux instabilités électrohydrodynamiques décrites par ce mécanisme dans les nématiques montrant un préordre smectique . Nous montrons dans quelle mesure le modèle proposé peut rendre compte de la dépendance des seuils d'instabilités et de la période des domaines de Williams avec la température et la fréquence du champ excitateur .
- Dans le chapitre IV, nous examinons la réponse à un champ électrique d'un nématique dans la gamme de température où l'instabilité de flexion ne peut plus se développer. Selon la fréquence de l'excitation, il apparaît deux régimes d'instabilités. Un nouveau mécanisme, basé sur une déformation de torsion, est proposé.
- Le chapitre V est consacré à quelques observations sur les effets d'un champ électrique alternatif sur des phases smectique A et C .

- 2 -

- Chapitre I

RAPPEL DES PROPRIETES FONDAMENTALES DES CRISTAUX LIQUIDES

I.1. Les différentes phases mésomorphes

Certains corps présentent un état intermédiaire entre leur état cristallin et leur état liquide . Les propriétés structurelles de ces phases intermédiaires et leur caractère fluide leur ont valu la terminologie de "cristal liquide" [1] ou "état mésomorphe" [2].

Les molécules constitutives de ces mésophases sont allongées, et ont la forme de bâtonnets . Elles sont généralement formées d'une partie centrale rigide et de deux chaînes hydrocarbonées plus flexibles . Un exemple peut être donné par le p-méthoxybenzilidène p-n butylaniline (MBBA), qui est mésomorphe à la température ambiante . Sa formule chimique est :



La caractéristique essentielle des cristaux liquides est liée à l'existence d'un ordre à longue distance entre de tels bâtonnets . Chacun sait que, dans un cristal ordinaire, les atomes constitutifs sont situés aux noeuds d'un réseau . On a donc affaire à un ordre de position . Au contraire, dans les cristaux liquides,



<u>Fig. I-1</u>: Structure microscopique des 3 types de cristaux liquides : nématique (a), cholestérique (b), smectique (c). D'après J.L. Fergason, Scientific American, Août 1964, p. 76. l'ordre est orientationnel . Les différents types d'ordre d'orientation à longue distance ont permis une classification des cristaux liquides en plusieurs familles .

- 4

Ainsi, d'après la classification établie par G.Friedel² dès 1922, peut-on distinguer deux familles de cristaux liquides : les nématiques, qui comprennent les nématiques proprement dits et les cholestériques, et les smectiques .

Un nématique (figure I.1a) est caractérisé par l'existence d'une direction préférentielle d'alignement des molécules, repérée par un vecteur unitaire \vec{n} appelé directeur : ceci signifie que, sur des distances macroscopiques, l'orientation moyenne des molécules est parallèle à \vec{n} . Ceci n'exclut pas les fluctuations de l'orientation des molécules autour de cette direction, les molécules pouvant être momentanément et localement inclinées par rapport à \vec{n} .

Un cholestérique (figure I.1b) peut être défini comme un nématique ayant subi une torsion régulière autour d'un axe perpendiculaire à la direction d'alignement : dans un cholestérique, l'extrémité du vecteur \vec{n} décrit une hélice dont le pas est appelé le pas du cholestérique . Notons que le sens de rotation de l'hélice dépend de la structure moléculaire de la mésophase et que les molécules de cholestériques possèdent au moins un carbone asymétrique .

Dans un smectique, on peut également définir une direction préférentielle d'alignement des molécules et, de plus, les centres de gravité de ces molécules sont situés dans des plans équidistants appelés plans smectiques . La structure des différents types de smectiques fait encore actuellement l'objet de nombreuses études . Nous nous limiterons ici à citer trois types de smectiques clairement identifiés : les smectiques A, les smectiques C et les smectiques B . Dans les smectiques A et C, les centres de gravité des molécules, à l'intérieur d'un plan smectique, ne sont pas disposés suivant un ordre de position à longue distance . Les molécules sont normales aux plans smectiques dans un smectique A (figure I.1c) et sont inclinées par rapport à la normale aux plans dans un smectique C . Dans un smectique B, les molécules sont normales aux plans smectiques, de plus les centres de gravité des molécules sont disposés suivant un réseau hexagonal .

Une mésophase d'un type donné ne peut être obtenue que dans un certain domaine de température . Un même corps peut ainsi présenter plusieurs phases mésomorphes suivant la température, la phase smectique étant toujours observée à des températures plus basses que la phase nématique . En température croissante, de nombreux matériaux présentent l'évolution suivante :



Selon les corps, les chaleurs latentes de transition entre les différentes phases peuvent être plus ou moins importantes : nulle, la transition est du second ordre ; faible (quelques dizaines ou centaines de calories par mole), la transition est dite faiblement du premier ordre ; forte (quelques kilocalories par mole), la transition est du premier ordre . Nous verrons par la suite que la valeur de cette chaleur latente de transition entre les phases smectique et nématique peut avoir des conséquences très importantes sur les propriétés de la phase nématique .

I.2. Anisotropie des paramètres physiques

La forme allongée des molécules et l'existence de l'ordre orientationnel à longue distance entraînent l'anisotropie des paramètres physiques des phases mésomorphes .

Les tenseurs représentatifs des propriétés anisotropes des cristaux liquides nématiques ont chacun deux valeurs propres puisqu'il existe une symétrie de révolution autour de la direction d'alignement des molécules . On note par les indices " et _ la valeur des paramètres physiques respectivement parallèle et perpendiculaire au grand axe de la molécule .

- 5 -

L'anisotropie des fonctions de réponse du cristal liquide est ainsi définie :

- $-\mathcal{E}_{a} = \mathcal{E}_{//} \mathcal{E}_{\perp}$ est l'anisotropie de la constante diélectrique . Le rapport $\mathcal{E}_{a}/\mathcal{E}$ peut atteindre la valeur 2 [3], \mathcal{E} définissant la plus petite des deux composantes du tenseur diélectrique .
- $n_a = n_{//} n_{\perp}$ est l'anisotropie optique qui est aisément observable : la biréfringence des nématiques est très élevée puisqu'elle atteint 0,3 [4], soit 30 fois la biréfringence du quartz [5].
- $\chi_a = \chi_{//} \chi_{\perp}$ est la susceptibilité diamagnétique . χ_a est positif pour tous les nématiques connus, ce qui permet d'obtenir l'alignement des molécules parallèlement à un champ magnétique de quelques kGauss .
- Les propriétés de transport sont également anisotropes. Dans les nématiques usuels, la conductivité est plus élevée parallèlement aux molécules que perpendiculairement [6,7' $(\sigma_{//} / \sigma_{\perp} = 1,5$ pour le MBBA à 22°C), alors que pour la plupart des smectiques le rapport $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$ est inférieur à l'unité [8].
- Enfin, le comportement hydrodynamique des nématiques dépend de la direction de l'écoulement ainsi que du gradient de vitesse par rapport au directeur. Les mesures des différents coefficients de viscosité ont été effectués pour certains corps très étudiés : para azoxyanisole (PAA) [9], MBBA [10].

I.3. Modifications structurelles d'un nématique soumis à l'action d'un champ

En raison de l'existence de propriétés anisotropes, la structure d'un échantillon peut être modifiée par l'action d'un champ extérieur . A cause de la biréfringence élevée du cristal liquide, les déformations d'orientation induites dans une lame uniaxe sont très facilement observables entre polariseurs: les propriétés électro-optiques sont à la base de l'intérêt industriel présenté par les cristaux liquides .

- 6 -



Dans un milieu infini, les molécules de cristal liquide du fait de l'anisotropie de leurs paramètres électriques, s'orientent dans un champ extérieur : le directeur se place parallèlement ou perpendiculairement au champ selon le signe de l'anisotropie.

Si nous considérons une lame de cristal liquide d'épaisseur finie dont l'orientation est imposée par les parois, l'énergie de la déformation est alors équilibrée par l'énergie élastique. Cette énergie élastique ne dépend que des rotations locales du directeur. Frank [11] a montré qu'il n'existait que trois déformations fondamentales dans un nématique : éventail, flexion, torsion (figure I.2). La théorie du continuum élastique associe trois constantes élastiques (K_1 , K_2 , K_3) à ces trois types de déformations .

La configuration la plus simple est rencontrée dans le cas le l'action d'un champ magnétique qui tend à imposer une orienta ion différente de celle des parois de l'échantillon. Il y a com étitivité entre deux couples : le couple diamagnétique et le couple élastique de rappel . L'orientation initiale se modifie au delà d'un champ seuil [12].

A priori le cas d'ur champ électrique devrait être similai e ; toutefois, le déplacement des ions dans un milieu dont la conductivité est anisotrope peut induire des gradients de vitesse et l'apparition d'un couple hydrodynamique . L'action de ce couple se superpose à celle d'u couple diélectrique . Avant de traiter ce cas, nous présenterous les effets purement diélectriques .

I.4. Comportement usuel d'un nématique soumis à un champ électrique alternatif

Nous nous limitons du cas d'une excitation alternative afin d'éviter les effets de l'injection de charges aux électrodes.

Considérons d'abord le cas où seul le couple diélectrique intervient . L'action du champ électrique est alors analogue à celle d'un champ magnétique .

- 7' -

I.4.1. La biréfringence électriquement contrôlée

- 8 -

Selon la configuration du film de cristal liquide et le signe de l'anisotropie de la constante diélectrique, nous avons la possibilité de modifier la structure au repos par l'application d'un champ extérieur.

En géométrie planaire, pour laquelle les molécules sont parallèles entre elles et parallèles aux électrodes, les molécules tendent à se mettre perpendiculaires aux électrodes si l'anisotropie de la constante diélectrique est positive .

En géométrie homéotrope correspondant à un alignement des molécules selon la normale aux parois, la configuration peut basculer vers la géométrie planaire pour les nématiques d'anisotropie diélectrique négative .

La configuration en hélice : "nématique en hélice" est obtenue en imposant une orientation des molécules selon deux directions associées aux deux parois qui font entre elles un angle de $\frac{\pi}{2}$. En présence d'un champ électrique, les molécules d'anisotropie diélectrique positive tendent à se mettre perpendiculairement aux parois.

Ces trois exemples d'effets de réorientation diélectrique ont été exploités pour l'obtention de cellules de biréfringence et de transparence électriquement contrôlables .

I.4.2. Existence d'un mécanisme électrohydrodynamique

Dès 1936, Freedericks et Zwetkoff [13] ont remarqué l'existence d'un mouvement tourbillonnaire dans une lame mince de nématique soumise à un champ électrique . Ces études ont été reprises dans les années 1960 par de nombreux chercheurs : Williams [14], Heilmeïer [15], Helfrich [16] et le groupe d'Orsay [17] pour les observations expérimentales ; Helfrich [18], Dubois-Violette, de Gennes et Parodi (D.V.G.P.) [19] pour les modèles théoriques des mécanismes d'instabilité . Deux types d'instabilité ont été mis en évidence selon la fréquence de l'excitation :

- En excitation continue et basse fréquence, Williams [14] a, le premier, observé l'apparition de lignes brillantes équidistantes pour une tension seuil . Un peu plus tard, Heilmeïer [15] a constaté que l'échantillon diffuse fortement la lumière lorsqu'il lui est appliqué une tension supérieure à la tension seuil . C'est ce régime de "diffusion dynamique" qui est utilisé en visualisation .
- En excitation alternative de plus haute fréquence, Heilmeïer et Helfrich [16] ont observé une instabilité de nature différente, que le Groupe d'Orsay [17] a caractérisée comme étant de type diélectrique.

Le mécanisme de ces instabilités est maintenant bien connu. Reprenant une idée de Zwetkoff [20] et de Carr [21], Helfrich [18] a développé, dans le cas d'une excitation continue, un mécanisme basé sur l'amplification d'une distorsion de flexion due à l'accumulation de charges d'espace . Ce mécanisme ne fait intervenir que les propriétés d'anisotropie du nématique . Signalons ici qu'un autre modèle électrohydrodynamique a été proposé par Félici [22] : il est basé sur l'injection de charges aux électrodes et contribue, en excitation continue ou très basse fréquence, à abaisser les tensions de seuil théoriques du mécanisme de Carr-Helfrich . E.Dubois-Violette, P.G. de Gennes et O. Parodi (D.V.G.P.) [19] ont repris le modèle de Carr-Helfrich et l'ont étendu au cas des champs électriques alternatifs . Leur modèle rend compte de deux régimes selon les valeurs de la fréquence de l'excitation par rapport à la fréquence de relaxation des charges d'espace : le régime de conduction et le régime diélectrique .

Pour des nématiques d'anisotropie diélectrique négative, la théorie D.V.G.P. prévoit l'existence de deux régimes d'instabilités pour des valeurs supérieures à l'unité du paramètre de Helfrich ζ^2 . Ce paramètre dépend des anisotropies des paramètres

par la suite nous appellerons "instabilités de flexion" les instabilités relevant de ce mécanisme

. 9 -

électriques : σ_a , ϵ_a , ainsi que d'un rapport de coefficients de viscosité du nématique : δ .

$$\xi^{2} = (\mathbf{1} - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}}) (\mathbf{1} - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{a}} \delta)$$

Nous pouvons écrire la condition d'existence des instabilités :

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} > (1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{//}^{\delta}}) \frac{\varepsilon_{//}}{\varepsilon_{\perp}}$$

Pour les nématiques usuels (MBBA, PAA), $0 < \delta < 1$. Afin d'observer ces instabilités électrohydrodynamiques, il est donc nécessaire que l'anisotropie de conductivité électrique soit positive. Dans les corps précédemment étudiés, O_{\perp}/O_{\perp} '1,5 et la condition d'existence $\zeta^2 > 1$ est remplie.

1.5. Effets de fluctuations d'ordre smectique dans un nématique

Chaque phase mésomorphe est caractérisée par un type d'ordre à longue distance . Cependant un ordre supplémentaire à courte distance peut être mis en évidence dans certains cas .

Au-dessus d'une transition smectique \rightarrow nématique, de Vries [23], par analyse_de diagrammes de diffraction de rayons X, a montré l'existence de fluctuations d'ordre smectique dans la phase nématique . Des effets prétransitionnels apparaissent dans des matériaux pour lesquels la chaleur spécifique à la transition smectique \rightarrow nématique est faible (transition faiblement du premier ordre), ils peuvent subsister plusieurs degrés au-dessus de la température de transition smectique \rightarrow nématique . Le comportement de certains paramètres physiques peut être modifié lorsque la température décroît jusqu'à la phase smectique . Grüler a observé que la constante élastique de flexion K₃ augmente de façon anormale en s'approchant de la transition [33]. Rondelez [24]a montré que l'anisotropie de conductivité σ_a , qui est habituellement positive en phase nématique, peut changer de signe plusieurs degrés au-dessus de la phase smectique.

Pour certains corps, qui présentent une phase smectique en-dessous de leur phase nématique, il est donc possible de décroître le rapport $\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}}$ jusqu'à des valeurs inférieures à l'unité en abaissant la température .

I.6. But de ce travail

Avec les nématiques présentant des effets prétransitionnels, nous disposons d'une nouvelle classe de matériaux . Il semble intéressant d'effectuer une étude des effets électrohydrodynamiques dans ces corps en fonction de la température .

Pour la plupart des nématiques, le paramètre ζ^2 est toujours supérieur à 1 : $\zeta^2 \simeq 3$ [19] pour le MBBA à 22°C. Le moyen utilisé jusqu'à présent pour faire varier ce paramètre consistait à changer la nature chimique de la molécule, afin d'obtenir des valeurs différentes de l'anisotropie de la constante diélectrique. Ce procédé, impliquant un assez lourd travail de synthèse, ne permet pas de faire varier continûment le paramètre de Helfrich.

Nous avons vu qu'avec les nématiques montrant un préordre smectique, il était possible de diminuer le rapport $\frac{\mathcal{T}/\!\!/}{\mathcal{T}_{\perp}}$ jusqu'à des valeurs inférieures à l'unité et donc ζ^2 , si nous supposons une variation lente de $\boldsymbol{\xi} < 0$ et δ .

Il semble attrayant d'étudier la dépendance en température des seuils des instabilités, puisque la théorie prévoit la disparition de celles-ci à des températures pour lesquelles $\zeta^2 < 1$. La théorie, bâtie sur le mécanisme de Carr-Helfrich, est-elle valable lorsque $\zeta^2 \rightarrow 1$? Les instabilités électrohydrodynamiques de flexion n'apparaissent-elles plus à $\zeta^2 < 1$? Le système reste-t-il stable lorsque $\zeta^2 < 1$, ou un autre type d'instabilité peut-il se développer? L'étude des nématiques présentant des effets prétransitionnels est un moyen de répondre à ces questions, elle est un test de la validité du mécanisme de Carr-Helfrich. D'autre part, l'étude des instabilités électrohydrodynamiques dans un nématique à préordre smectique est le préambule à l'étude des effets de champs dans les smectiques. • Chapitre II -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. <u>Matériaux utilisés</u>

Quelques expériences ont été effectuées sur un matériau maintenant bien connu : le MBBA dont le diagramme de phase est :

Cristal
$$\xrightarrow{}$$
 Nématique $\xrightarrow{}$ Liquide
21°C 45°C

Rappelons que le MBBA présente une anisotropie de conductivité positive $(\frac{\nabla / /}{\nabla \perp} = 1,5 \text{ à } 22^{\circ}\text{C})$ et que son anisotropie de constante diélectrique est négative $(\nabla / = 5,2, \nabla \perp = 4,7 \text{ à } 22^{\circ}\text{C})^{\lceil 7 \rceil}$.

---- Notre intérêt s'est ensuite porté vers la phase nématique du n-(p-butoxybenzylidène)-p-n-octyl aniline [40.8] qui est homologuesupérieur du MBBA . Sa formule chimique est :

$$C_{4}H_{9} = CH = N - C_{8}H_{17}$$

et il présente le diagramme de phase suivant :

Cristal
$$\longrightarrow$$
 Smectique B \longrightarrow Smectique A \longrightarrow Nématique \longrightarrow Liquide
31,1°C 48,6°C 62,5°C 77,8°C

L'enthalpie de la transition $S_A \rightarrow N$ est très faible [25]: 83 cal/mole . La transition est donc faiblement du premier ordre .

La phase nématique du 4-4'octyloxyazoxybenzène (C₈) a également été étudiée . De formule chimique :

son diagramme de phase est :

SolideSmectique CNématiqueLiquide
$$79^{\circ}C$$
 $107^{\circ}C$ $125^{\circ}C$

De même, ce corps présente une faible valeur de l'enthalpie de transition smectique →nématique (282 cal/mole) [26].



FIG. II.1. MONTAGE DU FOUR ET DE LA CELLULE

.

Ces deux derniers produits ont été synthétisés par MM. Liebert et Stzrelecki à la Faculté des Sciences d'Orsay .

II.2. Préparation de la cellule

La cellule d'observation est constituée d'un film mince de cristal contenu entre deux lames planes et parallèles, séparées de cales isolantes en mylar ou téflon . Ces lames sont recouvertes d'une couche conductrice et transparente d'oxyde d'indium [27] . La rigidité de la cellule est assurée à l'aide de deux ressorts qui appuient sur la lame supérieure . Les contacts électriques sur les électrodes sont réalisés par contact mécanique de deux ressorts de cuivre ainsi que le montre la figure II.1.

L'épaisseur de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un microscope à fort grossissement . Le choix d'un objectif à faible profondeur de champ (Leitz UMK 50) permet de pointer les surfaces en regard avec une incertitude inférieure à 2 μ m .

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de travailler sur des échantillons monodomaine et homogènes pour leurs caractéristiques électriques .

II.2.1. Obtention d'un échantillon monodomaine

Nous avons effectué nos observations sur des échantillons où l'alignement des molécules est parallèle aux parois (géométrie planaire). L'ancrage des molécules aux parois peut se faire par frottement mécanique des lames sur une feuille de papier, selon la technique de Chatelain [34]. Nous avons éliminé les irrégularités des rayures, induites par ce type de frottement, ε_1 utilisant comme support de frottement des disques de tissu recouverts de pâte au diamant (grains calibrés de 1 μ m, 2 μ m et 7 μ m).





FIG. II.2. : a) TECHNIQUE DE DEPOT SOUS INCIDENCE OBLIQUE D'UN FILM DE SIO.
b) DISPOSITIFS D'OBSERVATION OPTIQUE Cette technique présente le double inconvénient de détériorer le revêtement conducteur et de permettre l'injection irrégulière de charges aux électrodes . La technique d'orientation par évaporation sous incidence oblique d'un film isolant supprime le premier de ces désavantages .

La méthode, mise au point par Janning [28], consiste à évaporer un mince film de monoxyde de silicium (400 Å) sous une incidence d'environ 80° et dans un vide de 10^{-6} mm Hg . L'épaisseur du dépôt est contrôlée par une balance à quartz (figure II.2a) . Ce dépôt sous incidence oblique provoque la croissance du film selon une direction privilégiée (figure II.3) . Au contact de ce substrat, les molécules de cristal liquide préfèrent s'aligner selon la direction de croissance du film . Nous avons ainsi la possibilité d'obtenir un échantillon orienté, sans défauts de surface, ce qui augmente la sensibilité de la détermination des seuils d'apparition des instabilités . La qualité de l'alignement est aisément contrôlable au microscope polarisant .

L'injection non contrôlée de charges aux électrodes est supprimée en recouvrant les électrodes, avant dépôt de SiO sous incidence oblique, d'une couche de 5000 Å de SiO sous incidence normale . Nous disposons ainsi d'électrodes bloquantes qui alignent les molécules de notre matériau .

Le cristal liquide est introduit par capillarité, dans sa phase nématique, parallèlement à la direction d'orientation des deux électrodes . A partir d'un échantillon monodomaine de nématique, un échantillon monodomaine de smectique A peut être obtenu par refroidissement lent . Si le corps possède une phase smectique de type C, l'alignement ne subsiste plus que dans de grands domaines séparés par des disclinaisons .



G x 30.000

Fig. II.3 _ Etat de surface d'une lame de verre sur laquelle ont été déposées ~ 500 Å d'or sous une incidence de 50? On distingue la direction d'orientation.

80 U L

II.2.2. Homogénéité des caractéristiques électriques

Les seuils d'instabilité sont inversement proportionnels à la conductivité électrique locale: l'étude des caractéristiques de seuil nécessite un échantillon de conductivité homogène . Lors du remplissage, les gouttes de nématique qui ont traversé toute la cellule se trouvent relativement purifiées par rapport aux autres, en raison des impuretés ioniques qui sont piégées sur les électrodes . La concentration en ions n'est pas homogène dans la cellule. Cet effet est difficilement contrôlable, il est fonction de la nature des ions et des électrodes ainsi que de l'état de la surface des parois .

Des mesures n'ont pu être effectuées que lorsque cet effet parasite a pu être négligé, en étant localisé au bord de la cellule . Pour ce faire, nous avons homogénéisé le milieu avant d'effectuer nos expériences : il suffit d'appliquer une tension supérieure à la tension de seuil de la diffusion dynamique pour établir un régime turbulent dans la cellule .

II.3. Dispositif de chauffage

Les corps que nous avons étudiés (C₈, 4 0.8) ne présentent pas de phase mésomorphe à la température ambiante . Il est donc nécessaire de disposer d'un moyen de chauffage de l'échantillon; un système de régulation de la température y est associé afin d'étudier la dépendance en température de certains paramètres .

Le système adopté est représenté sur la figure II.1 . Le chauffage s'effectue au moyen d'un fil plat de nickel-chrome : $2 \ge 0.2 \text{ mm}^2 \rho = 1.09 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$. Deux sondes à résistance de platine ($R_o = 50 \Omega$, Dentronics HG 901 NEL) montées en série sont disposées sur le fil . La régulation de température A.T.N.E. utilisée compare, dans un pont de Wheatstone, la résistance des sondes à une résistance affichée . Le signal d'erreur, amplifié par une détection synchrone, commande l'amplificateur de puissance et module le chauffage . La puissance maximale disponible est 50 W et la température est régulée à mieux que 0.02°C .

- 17 -



FIG. II.4 SCHEMA DE L'AMPLIFICATEUR HAUTE TENSION (d.c. - 30 kHz, 600 V.eff.)



La température du four est repérée par un thermomètre numérique (Schneider tt 300) relié à une sonde à résistance de platine dans le four ($R_0 = 99,796 \ \Omega$ Rosemount E 118 F). La température est lue avec une incertitude égale à 0,1°C.

Le fil chauffant et les sondes de régulation sont serrés entre deux plaques de cuivre . L'isolement électrique est réalisé par deux feuilles de mica . Des vis de fixation maintiennent la sonde de mesure et la cellule de cristal liquide sur la plaque de cuivre supérieure . Un couvercle de cuivre est disposé sur le four afin de diminuer le gradient thermique vertical . Le découplage thermique d'avec le microscope est réalisé en fixant sous le four et sur le couvercle des plaquettes de fibro-ciment . La cellule est ainsi entourée d'une double enceinte isotherme .

En raison de la nécessité d'une observation en transmission, il existe une discontinuité du chauffage au centre de la cellule . Nous avons mesuré les gradients thermiques par le déplacement de l'interface séparant la phase nématique de la phase isotrope d'un échantillon observé au microscope polarisant . Le gradient vertical n'est pas décelable pour des épaisseurs typiques de 50 µm, le gradient horizontal est de l'ordre de 0,1°C/mm.

II.4. Les sources d'excitation en champ électrique

Nous avons principalement utilisé des générateurs de signaux sinusoïdaux .

Le générateur Philips PM 5120 (5 Hz - 600 kHz) associé à un amplificateur construit dans notre laboratoire par M.Courdille, et dont le plan est sur la figure II.4, permet d'obtenir une tension de sortie maximale de 700 Volts efficaces en circuit ouvert.

Le générateur Philips PM 5168 (5.10⁻⁴- 5000 Hz) a été employé avec un amplificateur équivalent à celui de la figure II.4. Il a été accessoirement utilisé pour appliquer à la cellule un champ électrique additionnel de fréquence 5000 Hz : l'action d'un

- 18 -

champ, de fréquence suffisamment élevée et d'amplitude suffisamment faible pour ne pas interférer avec le champ excitateur, est d'exercer un couple stabilisant sur les molécules et d'augmenter la rigidité du milieu . Nous verrons les modifications qu'apporte ce champ stabilisant sur l'apparition des instabilités .

Quelques observations sur les effets d'un champ électrique continu ont été effectuées à l'aide du générateur Philips PE 4818(O - 35 V).

La valeur des tensions appliquées à des fréquences supérieures à 10 Hz est mesurée par un voltmètre digital Philips PM 2421 (10 Hz - 1 MHz) avec une incertitude égale à 0,1 V pour des tensions inférieures à 140 V, à 1 volt pour les tensions supérieures . Les tensions appliquées à des fréquences inférieures à 10 Hz ont été mesurées à l'aide d'un oscilloscope .

II.5. Dispositifs optiques d'observation

Deux moyens ont été utilisés pour observer les déformations induites dans un échantillon planaire par un champ électrique: l'observation au microscope du phénomène et l'examen d'une figure de diffraction .

Le microscope (Leitz Ortholux II Pol.) est utilisé avec des objectifs à grande frontale (UMK 10, 20, 32, 50, H.32) qui permettent des grossissements de 100 à 500 par couplage avec des oculaires de grossissement 10 (Périplan G.F. 10) . Il est éclairé par une source de lumière blanche (Philips 12 V, 50 W) . Le microscope polarisant est complété par un dispositif de prise de vues (Leica Mda 24 x 36 ou polaroïd) . L'observation de la cellule au microscope permet de vérifier la qualité de l'échantillon et de caractériser les différents régimes; lorsque la période de distorsion est grande, le seuil d'apparition des instabilités peut être déterminé avec une précision suffisante . Il n'en est plus de même pour les instabilités "haute fréquence" dont la périodicité est très petite (quelques μ m) . La déformation est alors observée avec une plus grande précision par diffraction . Un faisceau de lumière laser (He-Ne, $\lambda = 6328$ Å) est envoyé perpendiculairement à la cellule et la figure de diffraction est observée sur un écran situé à 40 cm de l'échantillon .

La variation temporelle de l'intensité des taches de diffraction est observée sur l'écran d'un oscilloscope par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur .

Afin de pouvoir alterner rapidement les deux méthodes d'observation, nous avons disposé le four sur une queue d'aronde en téflon capable de coulisser sur un banc de duralumin . Le banc est fixé sur la platine du microscope . Par le glissement du support il est possible de positionner la cellule, soit dans l'axe du microscope, soit normalement au faisceau laser (figure II.2b).

En raison de l'orientation imposée par les parois, les déformations dans les nématiques se développent en conservant le directeur dans un plan normal aux électrodes et parallèle à la direction d'orientation . Les instabilités ne sont donc pas visibles en lumière polarisée perpendiculairement à l'alignement du cristal liquide . Elles sont observées avec le contraste maximal en lumière polarisée parallèlement à la direction d'orientation.

L'examen des photographies ou des taches de diffraction permet de déterminer la longueur d'onde de la déformation (2Λ) . Nous avons utilisé les photographies pour mesurer la période des instabilités de grande longueur d'onde. La détermination directe est plus précise que la mesure de l'angle de diffraction θ qui est, dans ce cas, petit $(\theta \propto \frac{\lambda}{\Lambda})$. De plus, le calcul rigoureux de la période à partir du diagramme de diffraction nécessite la connaissance de l'indice extraordinaire du nématique.

Pour l'étude des instabilités de grand vecteur d'onde, les diagrammes de diffraction sont nécessaires. Ils nous ont permis une étude relative de la variation depériodicité avec la fréquence et la température. Les changements dans le développement de l'instabilité ont également pu être caractérisés (modification du diagramme de diffraction).

- 20 -

II.6. Détermination des paramètres électriques

Les caractéristiques électriques des produits que nous avons utilisés, de même que celles de nombreux corps des mêmes séries (homologues du PAA et MBBA), ont été mesurées dans notre laboratoire [29, 8] . Pour mesurer les constantes diélectriques des cristaux liquides, un condensateur plan est réalisé au moyen de deux électrodes planes séparées de cales de téflon. Le téflon est préféré au mylar, car il présente un angle de perte plus faible . La cellule est introduite dans un premier four dont la température est mesurée par une sonde de surface Rosemount E 118 F . Ce four est lui-même placé dans un four extérieur chauffé à une température légèrement inférieure à celle de la cellule : ceci diminue beaucoup les gradients thermiques . La cellule est thermostatée à 0,005°C près . Les mesures sont effectuées à 1 kHz avec le pont de mesure de capacité General Radio **1609A** . La tension de mesure est suffisamment faible (< 0,5 Volt) pour négliger tout effet électrohydrodynamique .

Le pont de mesure donne la capacité de la cellule ainsi que son angle de perte . De ces valeurs, et de la capacité de la cellule à vide, sont déduites la constante diélectrique et la conductivité électrique .

L'orientation du nématique est réalisée par l'application d'un champ magnétique de 20 kG. La cellule peut pivoter dans l'entrefer d'un électro-aimant (Drusch) selon deux positions qui permettent d'obtenir les configurations planaire ou homéotrope. Les mesures successives des paramètres \mathcal{E} et σ selon les deux configurations nous donnent les courbes d'anisotropie en fonction de la température.

L'allure caractéristique de chaque courbe se retrouve toujours d'un échantillon à l'autre du même nématique . Cependant, il est difficile d'obtenir des valeurs reproductibles des paramètres électriques en raison de la dégradation temporelle du produit et parce que nous avons utilisé des matériaux provenant de différentes synthèses . Les cristaux liquides que nous avons utilisés ne sont pas très stables, surtout les bases de Schiff . Les molécules peuvent s'ioniser par oxydation anodique; en outre la présence inévitable de traces d'eau facilite la rupture de la double liaison par hydrolyse . Il s'ensuit une augmentation non contrôlable de la conductivité (environ 10 % de la valeur moyenne en 48 h).

Le grand nombre d'observations relatives à notre étude a nécessité une importante quantité de produit et plusieurs synthèses du même composé . Les paramètres électriques moyens des synthèses successives ne sont pas, en général, identiques : il peut exister un facteur 10 entre les conductivités moyennes de synthèses différentes .

Comme & et σ - sont des paramètres fondamentaux, il a été nécessaire de caractériser chaque cellule d'observation . Nous avons mesuré directement sur notre cellule d'observation les caractéristiques électriques perpendiculaires de l'échantillon ; en effet, la configuration planaire des molécules ne permet que la détermination des composantes perpendiculaires . Les composantes parallèles ont été déduites des courbes types d'amisotropie . - Chapitre III -

LES INSTABILITES DE FLEXION (Mécanisme D.V.G.P.)

III.1. Le mécanisme de l'instabilité de flexion

Avant d'exposer les équations paramétriques du système, nous rappelons le mécanisme d'instabilités électrohydrodynamiques de flexion . Le nématique considéré possède une anisotropie diélectrique négative, il est aligné suivant une direction $\vec{n_o}$ parallèle aux parois, le champ électrique \vec{E} est appliqué perpendiculairement aux molécules .

III.1.1. Description du mécanisme

A partir d'une idée de Carr [21], Helfrich [18] a développé un mécanisme de l'instabilité en excitation continue .

Des fluctuations de charges électriques et d'orientation du directeur existent dans le milieu . Dans un plan $(\vec{E}, \vec{n_o})$, considérons une fluctuation périodique du directeur . A cause de l'anisotropie des paramètres électriques (ξ, σ), les lignes de courant s'infléchissent .





FIG. III.1. : MECANISME DE CARR-HELFRICH D'AMPLIFICATION D'UNE FLUCTUATION DE FLEXION

- a) La création de la charge d'espace permet l'amplification d'une fluctuation de flexion
- b) les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique local. Le couple visqueux est destabilisant.

Il en résulte la formation de charges d'espace de signe opposé selon la courbure de la flexion (fig. III.1a). Dans leur mouvement, les charges entraînent le fluide et induisent des gradients d'écoulement et l'apparition d'un couple visqueux qui tend à basculer les molécules hors de leur position d'équilibre. D'autre part, les charges d'espace créent un champ électrique transverse qui exerce un couple diélectrique également destabilisant sur les molécules.

A ces deux couples destabilisants s'opposent deux couples stabilisants : le couple électrique dû au champ extérieur et le couple élastique . Si les couples destabilisants l'emportent, la déformation est amplifiée, les molécules qui ont pivoté accroissent l'accumulation des charges d'espace . Le processus est ainsi amplifié, la distorsion peut se développer . Il y a alors compétitivité entre l'accumulation des charges et la perte de celles-ci par diffusion, ce qui limite l'amplitude de la distorsion .

Ce mécanisme a été adapté au cas d'une excitation alternative par D.V.G.P. [19]. Leur calcul montre qu'une distorsion infinitésimale, soit statique, soit dynamique, est compatible avec les équations de mouvement des charges et du directeur.

Deux régimes d'instabilités ont été mis en évidence selon les valeurs de la fréquence de l'excitation ω par rapport à la fréquence de relaxation des charges $1/\tau$ [17].

- <u>Régime de conduction</u> : ^{WT} ≤ 1 : les charges peuvent relaxer à chaque alternance . Elles sont alors remplacées par des charges de signe opposé . Comme le champ électrique a également changé de signe, le couple dû au champ transverse reste destabilisant . La vitesse du fluide conserve la même direction et le couple hydrodynamique le même signe . La courbure de la distorsion reste localement constante .

L'instabilité apparaît sous l'aspect de lignes brillantes équidistantes, perpendiculaires à la direction d'alignement


(fig. III.2a) . Ces lignes sont des focales, images de la source à travers le milieu distordu . La périodicité de cette structure en "domaines de Williams" [14] est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon .

Le mouvement cyclique des poussières entre deux lignes et à travers l'échantillon traduit le mouvement en rouleau du fluide. Les focales ne sont pas visibles en lumière polarisée perpendiculairement à $\vec{n_0}$: le directeur reste dans un plan défini par $(\vec{E}, \vec{n_0})$.

- <u>Régime diélectrique</u> : $\Box T > 1$, les charges sont stationnaires . Pour que des instabilités apparaissent, il faut que le signe de la courbure s'inverse à chaque alternance de l'excitation . La période des instabilités ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon . Un réseau de lignes perpendiculaires à $\vec{n_o}$ apparaît au seuil (fig. III.2b), il est invisible en lumière polarisée perpendiculairement à $\vec{n_o}$. Au delà du seuil, ce réseau se transforme en une figure caractéristique de cette instabilité : la texture en chevrons (fig. III.2c) .

III.1.2. Equations paramétriques du système

En utilisant les équations qui décrivent les comportements mécanique et électrique du nématique soumis à un champ électrique, Dubois-Violette, de Gennes et Parodi [19] ont montré que le mécanisme de l'instabilité peut être décrit par deux équations différentielles couplées pour la densité spatiale des charges q(t) et la courbure locale de l'alignement moléculaire $\psi(t) = \frac{\partial \Phi}{\partial x}$, Φ étant l'angle $(\vec{n}, \vec{n_0})$.

Ce sont les équations paramétriques :

 $\begin{cases} \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q}/\tau + \overline{\sigma}_{H} \psi = \mathbf{0} \\ \dot{\psi} + \psi/T_{f} + \mathbf{E}\mathbf{q}/T = \mathbf{0} \end{cases}$

avec :

- E(w) : amplitude du champ app iqué à la fréquence w .

: temps de relaxation des charges parallèlement à
$$\vec{n}_{o}$$
:

$$\frac{1}{T} = \frac{\nabla / /}{\mathcal{E} \circ \mathcal{E} / /}$$

- T_f : temps de relaxation de la courbure pour la flexion . - T_H : est une conductivité apparente définie par :

$$\sigma_{\rm H} = \sigma_{\rm H} \left(\frac{\varepsilon_{\rm H}}{\varepsilon_{\rm H}} - \frac{\sigma_{\rm H}}{\sigma_{\rm H}} \right).$$

-
$$\eta$$
 : est une viscosité effective .

L'équation des charges est identique à celle d'un liquide avec en plus un terme di au caractère anisotrope du milieu. Ce terme s'annule lorsque les a isotropies diélectriques et de conductivité sont égales. De p us, quand $\Box_H = 0$, le couplage entre les deux équations disparaît.

III.1.3. (aractéristiques des leux régimes

a) Régime (e conduction :

Lorsque $w \tau \leq 1$ et $w_f \gg 1$, le champ seuil de l'instabilité du régime de conduction es donné par :

$$\mathbf{E}^{2}(\omega) = \frac{\mathbf{E}_{0}^{2}(\mathbf{1} + \omega^{2}\tau^{2})}{\zeta^{2} - (\mathbf{1} + \omega^{2}\tau^{2})}.$$
 (III-1)

 ζ^2 est e paramètre de Helfrich défini par :

$$c^{2} = -\frac{H}{T} = (1 - \frac{\xi}{\xi} - \frac{\xi}{\xi}) (1 - \frac{\xi}{\xi} - \frac{\xi}{\xi})$$
(111-2)

- δ est un rappor des coefficients viscosité du nématique . - λ et E_0^2 sont des coefficients qui interviennent dans l'expression du temps de relaxation de la courbure :

$$\frac{1}{T_{f}(\omega)} = \lambda \left(E_{o}^{2} + E^{2}(\omega)\right) . \qquad (III-3)$$

$$E_o^2 = - \frac{\xi}{\xi_1 \xi_0 \xi_a} K_3 k^2$$

où K₃ est la constante élastique de flexion et k le vecteur d'onde de l'instabilité .

$$\lambda = - \frac{\xi}{a} \frac{\xi}{o} \frac{\xi}{\xi'} \frac{1}{\pi}$$

L'équation (III-1) donne le seuil en continu :

$$E^{2}(0) = \frac{E_{0}^{2}}{\zeta^{2} - 1}$$

Elle fournit également la limite de validité du régime de conduction :

$$\omega_{c} = \frac{\sqrt{\ell^{2} - 1}}{\tau}$$
(III-4)

Les premières observations expérimentales ont conduit à prendre comme valeur de k : π/d (d = épaisseur de l'échantillon), ce qui implique une tension seuil :

$$v^{2}(\omega) = v^{2}(0) \frac{1 + (\zeta^{2} - 1) \omega^{2} / \omega_{c}^{2}}{1 - \omega^{2} / \omega_{c}^{2}}$$
(III-5)

- 27 -

- 28 -

avec :

$$v^{2}(0) = -\frac{\xi / K_{3} \pi^{2}}{\xi_{\perp} \xi_{a} \xi_{0}} \frac{1}{\zeta^{2} - 1}$$
(III-6)

Les équations (III-5) et (III-6) donnent la condition d'existence des instabilités dans le régime de conduction : $\zeta^2 > 1$.

La validité des expressions (III-1) et (III-5) nécessite $\mathfrak{W} \operatorname{T}_{f} \gg 1$. Cette condition n'est remplie que si $\lambda \operatorname{E}_{o}^{2}/\mathfrak{w}_{c} \ll 1$, c'està-dire si l'épaisseur de l'échantillon est très supérieure à une épaisseur critique : $\operatorname{d}_{c} = \pi \left(\underbrace{-\frac{3}{1}}{\frac{1}{2}} \right)^{2}$. La condition $d \gg \operatorname{d}_{c}$ assure la validité de l'équation (III-1) dans un domaine de fréquences $(\mathfrak{w}_{o}, \mathfrak{w}_{1})$ fonction du rapport $\frac{\operatorname{d}}{\operatorname{d}_{c}} \cdot (\mathfrak{w}_{1} \sim \mathfrak{w}_{c} \text{ quand } \operatorname{d} \gg \operatorname{d}_{c})$.

b) Régime diélectrique :

Aux fréquences telles que $T_f(w) \ll \tau$, la courbure suit l'excitation ; il est donc raisonnable (ce qui est confirmé par le calcul) de considérer $wT_{f'}$ 1. Les charges sont alors stationnaires. C'est le régime diélectrique. Le calcul prévoit que le vecteur d'onde de cette instabilité est proportionnel à $w^{\frac{1}{2}}$ et indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. D'après la relation (III-3), il s'ensuit un champ seuil proportionnel à $w^{\frac{1}{2}}$.

Le calcul prédit en outre une période de l'instabilité petite, de l'ordre de quelques microns . Dubois-Violette [30] a montré que l'équation qui caractérise le régime diélectrique n'est satisfaite que pour les valeurs du paramètre ζ^2 supérieures à l'unité .

Cette condition $\zeta^2 > 1$, nécessaire à l'établissement des deux régimes d'instabilité de flexion, peut s'écrire :

 $\frac{\overline{\nabla}_{\parallel}}{\overline{\nabla}_{\perp}} > (1 - \frac{\varepsilon_{a}}{\varepsilon_{\parallel}\delta}) \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}}$ (III-7)





FIG. 111.3. : VARIATION DU RAPPORT DES CONDUCTIVITES ELECTRIQUES PARALLELE ET PERPENDICULAIRE AVEC LA TEMPERATURE

a) MBBA = $\sqrt[\Gamma]{}$ à 22°C = 4.10⁻¹⁰ (Ω .cm)⁻¹ b) C₈ = $\sqrt[\Gamma]{}$ à 120°C = 2.10⁻⁹ (Ω .cm)⁻¹

BUS

Quelle que soit la valeur de δ , cette condition n'est plus vérifiée si $\Im_{H}^{-} \leq 0$, soit :

$$\frac{\nabla \mu}{\sigma_{\perp}} \leq \frac{\xi \mu}{\xi_{\perp}}$$
(III-8)

Nous nous sommes intéressés à deux nématiques, C₈ et 40.8, qui, par le fait d'un préordre smectique, possèdent une anisotropie de conductivité négative dans un domaine de plusieurs degrés au-dessus de la transition smectique - nématique et pour lesquels la condition (III-8) peut ne plus être vérifiée . L'originalité de cette situation relance l'intérêt des études d'instabilités électrohydrodynamiques dans ces nématiques .

III.2. Caractéristiques électriques des matériaux utilisés

La fig. III.3a présente la variation de l'anisotropie de conductivité électrique du MBBA en fonction de la température . Le rapport $\frac{\nabla //}{\nabla_{\perp}}$ est constant dans la phase nématique, il décroît jusqu'à la valeur 1 près de la phase isotrope [7].

L'examen des courbes d'anisotropie de conductivité du 40.8 et du C₈ montre des valeurs du rapport $\frac{\nabla / /}{\nabla_{\perp}} > 1$ au-dessous de la transition nématique-isotrope, puis une décroissance de ce rapport jusqu'à des valeurs inférieures à l'unité . L'inversion du signe de l'anisotropie se produit plusieurs degrés au-dessus de la transition smectique-nématique (fig. III.3b et III.4).

Comme l'anisotropie de la constante diélectrique est faible et varie peu dans la phase nématique (fig. III.5), la diminution du rapport $\frac{\nabla / /}{\nabla_{\perp}}$ entraîne la diminution du paramètre de Helfrich (ζ^2 jusqu'à des valeurs inférieures à 1 ($\zeta^2 = 0$ lorsque $\frac{\nabla_{\perp}}{\nabla_{//}} = \frac{\mathcal{E}_{\perp}}{\mathcal{E}_{//}}$). Nous appelons T^{*} la température pour laquelle $\zeta^2 = 1$. Cette température diffère selon les échantillons, car il existe

- 29 -







FIG. 111.5. : CONSTANTES DIELECTFIQUES \mathcal{E}_{\perp} ET $\mathcal{E}_{\prime\prime}$ MESUREES A 1 KHz POUR LE 40.8 ET LE C₈

BUS

des variations de plusieurs degrés de la température d'inversion de l'anisotropie de conductivité selon la synthèse et la conductivité moyenne du matériau (fig. III.4).

L'étude des instabilités électrohydrodynamiques dans ces composés en fonction de la température, et donc la dépendance de ζ^2 avec la température, doit montrer la disparition des deux types d'instabilités précédemment décrits quand $\zeta^2 \leq 1$ (c'est-à-dire aux températures $T \leq T^*$), ainsi que la divergence de la tension seuil donnée par (III-5) quand $\zeta^2 \rightarrow 1$.

III.3. Observations expérimentales

Nos résultats concernent des observations effectuées dans le C₈ ou le 40.8 . Les différences observées sont mentionnées au fur et à mesure des descriptions successives .

Nous disposons de quatre paramètres : champ, fréquence, température et épaisseur . Nous avons distingué deux types de régimes selon la fréquence de l'excitation : un régime diélectrique à haute fréquence, et un régime de conduction à basse fréquence qui présente des caractéristiques différentes selon l'épaisseur et la température . Nous traiterons d'abord le cas, plus simple, du régime diélectrique .

III.3.1. Régime diélectrique

A haute fréquence, nous avons observé près de la température de transition nématique-isotrope , T_{NI}, des instabilités qui présentent toutes les caractéristiques du régime diélectrique [31]:

- Le seuil d'apparition est un champ seuil (fig. III.6) .
- La déformation est unidimensionnelle ; au delà du seuil, les instabilités présentent l'aspect de "chevrons" .
- L'action d'un champ électrique stabilisant (1 kV/cm à f = 5 kHz)
 diminue le vecteur d'onde de l'instabilité, mais ne modifie pas son seuil d'apparition .

- 30 -



IG. III.6. : CARACTERISTIQUES DE SEUIL DES INSTABILITES DE CARR-HELFRICH PRES DE LA TRANSITION NEMATIQUE -ISOTROPE DU 40.8 (T = 77,7°C) POUR DIFFERENTES EPAISSEURS



- L'intensité de la lumière diffractée oscille à une fréquence double de celle de l'excitation .
- Le carréduvecteur d'onde croît d'abord quasi-linéairement avec ω , puis varie plus lentement jusqu'à une valeur maximale $(\omega_{\rm M} \sim 1 \text{ kHz})$ au delà de laquelle k² décroît faiblement (fig.III.7).

Au-dessous d'une épaisseur critique d_c^+ $(d_c^+ \sim 20 \mu m \text{ pour le} 40.8 \text{ et le C}_8)$, le régime diélectrique apparaît à toutes fréquences * . Pour les échantillons d'épaisseur $d > d_c^+$, il existe une fréquence limite ω_c' au-dessous de laquelle ce régime n'apparaît pas . Cette fréquence ω_c' croît avec l'épaisseur jusqu'à une valeur maximale que nous avons obtenue pour des échantillons d'épaisseur supérieure à 100 μm (fig. III.6) .

Lorsque la température diminue, <u>ce type d'instabilité</u> <u>n'apparaît plus au-dessous d'une température T⁺ caractéristique du</u> <u>matériau</u>. Les seuils d'apparition augmentent fortement et $\underset{c}{w_{c}} \rightarrow 0$ quand T \rightarrow T⁺ (fig. III.8).

III.3.2. Régime de conduction

Nous avons vu que pour les petites épaisseurs $(d \sim 10 \ \mu m)$, le régime diélectrique s'étend à toutes les fréquences. Pour les échantillons d'épaisseur d supérieure à l'épaisseur critique d_c^+ , nous avons distingué deux régimes selon les valeurs du rapport d/d_c^+ .

a) $d \gg d_e^+$.

En excitation continue et basse fréquence $[0, w'_c]$, les caractéristiques des instabilités sont identiques à celles du régime de conduction d'un nématique habituel [19]:

* Nous n'avons pas observé de variation notable de d_c^+ avec la température . Aux basses fréquences, les instabilités diélectriques se présentent sous forme de focales inclinées par rapport à la normale à $\widehat{n_o^2}$. Cette modification ne surprend pas, car en plus des oscillations de la courbure : T < τ , il peut apparaître des oscillations des charges, puisque $\omega < 1/\tau$.

- 31 -







FIG. III.9. : DEPENDANCE EN TEMPERATURE DE LA PERIODE DES STRIATIONS DE WILLIAMS POUR PLUSIEURS FREQUENCES REDUITES (40.8. d = 110 μ m)

- Les strictions de Williams apparaissent à une tension-seuil qui diverge quand $\omega \rightarrow \omega'$ (fig. III.6).
- La périodicité des striations est de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon .
- L'action d'un champ électrique stabilisant augmente le seuil d'apparition des instabilités sans changer la périodicité .
- La dépendance temporelle de l'intensité diffractée montre que la courbure est quasi-stationnaire .

Deux importantes modifications surviennent lorsque la température de l'échantillon décroît :

- les seuils d'apparition augmentent .

- La fréquence limite w' entre le régime de conduction et le régime diélectrique diminue (fig. III.8).

A l'approche de la température T^{+} , les seuils d'apparition des instabilités divergent, alors que la fréquence $\omega_{c}^{'}$ tend vers zéro (fig. III.8 et III.12) . <u>Aux températures inférieures à</u> la température T^{+} , à laquelle le régime diélectrique disparaît, le régime de conduction n'existe plus .

Quelle que soit la température, la période des striations de Williams Λ est toujours inférieure à l'épaisseur de l'échantillon d. Le rapport $\frac{\Lambda}{d}$ est d'autant plus petit que l'épaisseur est grande. Lorsque la fréquence de l'excitation croît, la période Λ diminue (fig. III.9).

L'abaissement de la température provoque un effet similaire sur la périodicité de l'instabilité . A fréquence réduite $\frac{w}{w'}$ fixée, la période décroît très rapidement près de la température critique T⁺ (fig. III.9) . Ce comportement ne se retrouve pas dans les nématiques habituels : nous avons observé un très léger accroissement de la période des striations de Williams dans le MBBA en température décroissante .

L'intensité diffractée par les domaines de Williams est quasi stationnaire aux basses fréquences ; cependant, aux fréquences



proches de la fréquence de coupure, elle commence à osciller et l'amplitude des oscillations croît avec la fréquence . Ainsi, nous pouvons considérer un régime intermédiaire entre le régime propre de conduction et le régime diélectrique que nous caractérisons comme suit :

- Il se manifeste dans un domaine en fréquences réduites : $(\frac{\omega_1}{w!}, 1)$.
- Les charges, ainsi que la courbure, oscillent .
- La tension de seuil d'apparition des instabilités croît avec l'épaisseur (fig. III.6).

Lorsque la température de l'échantillon décroît, le domaine d'existence de ce régime intermédiaire s'élargit : $w_1/w_c' \rightarrow 0$. Aux températures proches de T⁺ le régime propre de conduction a disparu, il n'existe plus alors, aux très basses fréquences, que le régime intermédiaire.

b) $d \gtrsim d_c^+$.

Pour des échantillons d'épaisseur typique d ~ 50 µm, les instabilités que nous observons aux basses fréquences (0, w'_c) possèdent les propriétés des instabilités du régime de conduction, mais elles ne se développent plus uniformément selon la direction normale à \vec{n}_c .

Près de la phase isotrope nous observons les lignes de Williams perpendiculaires à $\vec{n_o}$. La première modification qui apparaît en températures décroissantes est l'inclinaison des focales d'un petit angle de part et d'autre de la direction normale à $\vec{n_o}$ (fig. III.10a). Si nous continuons d'abaisser la température, l'instabilité apparaît sous l'aspect d'un réseau bidimensionnel de cellules hexagonales dont les branches normales à $\vec{n_o}$ peuvent se raccorder à un angle (fig. III.10b).

La diminution de la taille des cellules dans cette direction provoque l'accroissement de l'angle apparent des focales avec la normale à \vec{n} .



FIG. III.11. : VARIATION DE L'ANGLE QUE FONT LES FOCALES AVEC LA NORMALE A \vec{n} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (C₈, d $\stackrel{\circ}{=}$ 30 µm)



Les focales ne sont pas visibles en lumière polarisée perpendiculairement à $\vec{n_o}$: le directeur reste dans un plan $(\vec{E}, \vec{n_o})$. On note que les poussières en suspension dans le fluide décrivent des cycles réguliers : elles se déplacent d'une électrode à l'autre selon des trajectoires perpendiculaires aux focales .

Ce développement bidimensionnel des instabilités du régime de conduction est très important aux basses fréquences et aux faibles épaisseurs d'échantillon . Il s'atténue et s'annule lorsque $\frac{\omega}{\omega'} \rightarrow 1$ et pour des épaisseurs supérieures à 100 um . Aux faibles épaisseurs (d ~ 30 µm) nous pouvons définir un angle apparent θ dans tout le domaine de température dans lequel l'instabilité existe . Cet angle est faible près de la phase isotrope et il croît quand la température décroît jusqu'à T⁺ (fig. III.11) . Pour des échantillons plus épais, la déformation bidimensionnelle n'est plus visible qu'aux températures proches de T⁺ . Quelles que soient l'épaisseur de l'échantillon et sa température, l'angle des focales avec la normale à $\overrightarrow{n_0}$ décroît quand la fréquence d'excitation augmente . Il est toujours nul quand $\frac{\omega}{\omega'} \rightarrow 1$.

La déformation bidimensionnelle existe dans les échantillons de 40.8 comme dans ceux de C $_8$; cependant, l'effet est plus marqué dans ces derniers .

L'évolution des caractéristiques de seuil de ces instabilités avec la température est identique à celle des domaines de Williams : les seuils d'apparition divergent et $\omega'_{c} \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow T^{+}$. Aux températures $T < T^{+}$, ces instabilités n'apparaissent plus .

Dans un domaine de fréquences réduites $[w_1/w_c', 1]$, nous retrouvons un régime intermédiaire identique à celui défini précédemment . Ce domaine est d'autant plus large que l'épaisseur de l'échantillon est faible . Aux très basses fréquences, les oscillations de courbure s'ajoutent aux oscillations de charges dans un domaine $(0, \frac{w_0}{w_c'}), w$ croissant lorsque T décroît . A la température telle que $\frac{w_0}{w_c'} \sim \frac{w_1}{w_c'}$, il ne subsiste plus que le régime intermédiaire dans lequel les seuils d'apparition des domaines de Williams augmentent rapidement avec la fréquence de l'excitation .

- 34 -

III.4. Interprétation des résultats expérimentaux

Quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon, nous avons vu qu'il existe une température T^+ caractéristique du nématique au-dessous de laquelle ni le régime de conduction ni le régime diélectrique n'apparaissent. De plus, lorsque $T \rightarrow T^+$, la fréquence de coupure entre les deux régimes $\omega_{L}^{'} \rightarrow 0$.

Pour les échantillons de 40.8, dont l'anisotropie de conductivité correspond aux valeurs reportées sur la courbe (III.4A), la température T⁺ est 65,5°C, alors que la température critique du 40.8 correspondant à la courbe (III.4B) est T⁺ = 67,5°C. Nous avons observé la disparition des instabilités électrohydrodynamiques de flexion dans des échantillons de C_R à T⁺ = **11**6,5°C.

Nous avons comparé nos observations avec les prédictions théoriques de D.V.G.P. pour des échantillons de 40.8 d'épaisseur $d > 100 \mu m$, pour lesquels les caractéristiques des régimes restent dans le cadre du modèle . Pour ces échantillons, il est raisonnable de considérer que la fréquence de coupure mesurée w'_c est la fréquence limite de validité du régime de conduction w'_c .

III.4.1. Justification de l'importance du paramètre de Helfrich

a) Détermination de T*

Le modèle théorique prévoit la disparition des instabilités à la température T* à laquelle $\zeta^2 = 1$. La détermination de ζ^2 , d'après la relation (III-2) nécessite la connaissance des anisotropies des paramètres électriques, ainsi que le rapport des coefficients de viscosité δ . Ce rapport n'étant pas connu pour les nématiques utilisés, nous avons cherché un ordre de grandeur en supposant la théorie valable près de T_{NI}. Nous avons mesuré la fréquence de coupure ω_c ainsi que la conductivité électrique ∇_{\perp} ($\nabla_{\perp} \sim \nabla_{\parallel}$ près de T_{NI}) sur notre cellule. Des valeurs de ω_c et $T = \frac{\mathcal{E} \circ \mathcal{E}_{\parallel}}{|\nabla_{\parallel}|}$, nous avons déduit



FIG. 111.12. : FREQUENCE DE COUPURE ω_c ENTRE LES DEUX REGIMES D'INS-TABILITES DE FLEXION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE $\omega_c \longrightarrow 0 \ a \ T^* = 65,5^{\circ}C.$ (40.8, d = 110 µm)

BUS

la valeur de ζ^2 par la relation : $\zeta^2 - 1 = \omega_c^2 \tau^2$. Nous avons trouvé $\zeta^2 \sim 3$ près de T_{NI}, pour le 40.8 (fig. III.4A), et en supposant cette théorie valable à T = 72°C, la valeur $\zeta^2 \sim 2$ à cette température.

Des valeurs des anisotropies des paramètres électriques, nous avons déduit la valeur du rapport δ par la relation III-2 : $\delta \simeq 0,12$ près de T_{NI} et $\delta \simeq 0,24$ à T = 72°C. Si nous supposons une variation normale du rapport δ des coefficients de viscosité dans la gamme de température (T⁺, T_{NI}), le report de la valeur $\delta = 0,5$ dans la condition d'existence des instabilités :

$$\frac{\nabla / /}{\nabla_{\perp}} > (1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{//}\delta}) \frac{\varepsilon / /}{\varepsilon_{\perp}}$$

permet, avec les valeurs des constantes diélectriques et de conductivité électrique (fig. III.4A), d'évaluer la température critique : $T^* \simeq 65,8$ °C pour le 40.8 .

La valeur $\delta = 0,2$ nous donne une température critique T^{*}= 66,5°C et la valeur $\delta = 1$ pour laquelle la condition $\zeta^2 > 1$ s'écrit $\overline{\nabla_{//}}/\overline{\nabla_{\perp}} > 1$ donne la température T^{*}= 65,3°C.

Ces valeurs sont en bon accord avec la température $T^+=$ 65,5°C à laquelle nous avons observé la disparition des deux régimes d'instabilités .

b) Justification de la diminution de la fréquence de coupure $\overset{(u)}{c}$ avec la température .

La variation de la fréquence de coupure pour un échantillon d'épaisseur d \gg d est en accord avec les prédictions du modèle (éq. III-4). Elle diminue et s'annule avec $\zeta^2 - 1$ à la température T^{*} = 65,5°C à laquelle les instabilités disparaissent (fig. III.12).

_ 36 _



Gits ULLE

FIG. III 13. : TENSION SEUIL D'APPARITION DES INSTABILITES DU REGIME DE CONDUCTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFE-RENTES FREQUENCES REDUITES. DANS L'ENCART, LA COURBE $1/V^2(1, \omega)$ EN FONCTION DE $1/V^2(1, 0) = \frac{k^2(1, 0)}{\sqrt{2}}$ MONTRE QUE LA DEPEN-DANCE EN FREQUENCE THEORIQUE DU SEUIL EST TOUJOURS VERIFIEE. $(40.8, d = 110 \, \mu m)$

c) Divergence des seuils d'instabilités avec la température .

L'existence d'une température critique et la diminution de la fréquence de coupure ω_{c} avec la température nous ont permis de vérifier l'importance de la variation de ζ^{2} avec la température, ainsi que la validité du modèle D.V.G.P. [19]. S'il est loisible de déterminer expérimentalement la température à laquelle $\zeta^{2} = 1$, par contre, nous ne pouvons connaître la variation de ζ^{2} avec la température : en effet, la valeur du rapport des coefficients de viscosité δ nous est inconnue. Nous ne pouvons donc comparer nos résultats avec la forme prévue par l'équation (III-5) pour la dépendance en température des seuils d'instabilités.

A partir de la relation (III-5), nous avons vérifié la validité de la dépendance en fréquence des instabilités du régime de conduction en fonction de la température :

$$v^{2}(T, \frac{\omega}{\omega_{c}}) = v^{2}(T, 0) \frac{1 + [\tau^{2}(T) - 1] \omega^{2} / \omega_{c}^{2}}{1 - \omega^{2} / \omega_{c}^{2}}$$
(III-8)

avec $V^{2}(T, 0) = - \frac{\xi / K_{3}(T)}{\xi_{0} \xi_{a} \xi_{\perp}} \frac{k^{2}(T, 0) d^{2}}{\zeta^{2}(T) - 1}$. (III-9)

Sur la fig. III.13 est reportée la divergence des tensions de seuil d'apparition des domaines de Williams en fonction de la température . Comme la fréquence de coupure varie avec la température, il est nécessaire de considérer les variations des tensions seuil aux mêmes fréquences réduites $\frac{\omega}{\omega}$.

Alors que dans le modèle D.V.G.P. le vecteur d'onde k est supposé constant : $k = \frac{\pi}{d}$, nous avons observé une variation en fonction de la fréquence et de la température du vecteur d'onde de l'instabilité : k (T, $\frac{\omega}{\omega_c}$) = $\frac{\pi}{\sqrt{(T, \frac{\omega}{\omega_c})}}$ (fig. III.9).

- 37 -

Nous ne disposons d'aucun modèle théorique pour expliquer cette variation; cependant une étude des instabilités produites par une excitation alternative carrée prévoit une périodicité de l'instabilité inférieure à l'épaisseur de l'échantillon et qui dépend de la valeur de $\zeta^2 - 1$ [32].

Nous avons inclus la dépendance en température et en fréquence du vecteur d'onde k $(T, \frac{\omega}{\omega_c})$ dans les équations (III-8) et (III-9) :

$$v^{2}(T, \frac{\omega}{\omega_{c}}) = v^{2}(T, 0) \frac{k^{2}(T, \frac{\omega}{\omega_{c}})}{k^{2}(T, 0)} \frac{1 + (\zeta^{2} - 1) \omega^{2} / \omega_{c}^{2}}{1 - \omega^{2} / \omega_{c}^{2}}$$
(III-10)

De l'évaluation de δ et de T, ainsi que de la mesure de $\overset{\circ}{w}_{c}$, nous déduisons que $(\zeta^{2} - 1) \ll 1$ dans le domaine de température où les seuils divergent $(T < 70^{\circ}C)$. Cette approximation permet de négliger le second terme du numérateur de (III-10). Dans l'encart de la fig. III.13 est reporté $\frac{1}{v^{2}(T, \frac{w}{w_{c}})}$ en fonction de $\frac{1}{v^{2}(T, 0)} \cdot \frac{k^{2}(T, 0)}{k^{2}(T, w/w_{c})}$. Pour les différentes fréquences réduites, $\frac{1}{v^{2}(T, 0)} \cdot \frac{k^{2}(T, 0)}{k^{2}(T, 0)}$. La dépendance en fréquence prédite par la théorie D.V.G.P. est donc vérifiée dans tout le domaine de température (T^{*}, T_{NI}) à condition de tenir compte de la variation du vecteur d'onde de l'instabilité.

III.4.2. Régime intermédiaire

Nous avons principalement caractérisé ce régime par l'oscillation des charges et de la courbure . Alors que le domaine d'existence en fréquences réduites $\begin{bmatrix} \frac{w_1}{w_c} \\ w_c \end{bmatrix}$, 1] est restreint pour les nématiques usuels, ainsi que pour les échantillons de 40.8 et de C₈ de grande épaisseur aux températures proches de T_{NI}, il s'élargit lorsque T \rightarrow T^{*} et d/d_c \rightarrow 1. Ces oscillations de la courbure dans le régime de conduction s'interprêtent par le fait que la condition $T_f \gg T$ n'est plus satisfaite aux petites épaisseurs et aux températures $T \sim T^*$. En effet, l'expression (III-3) : $\frac{1}{T_f(w)} = \lambda \left[E_0^2 + E^2(w) \right]$ montre que $\frac{1}{T_f}$ augmente, lorsque la température diminue, avec $E^2(w)$ car $\zeta^2 \rightarrow 1$ et avec E_0^2 car le vecteur d'onde de l'instabilité augmente. Pour les faibles épaisseurs $\frac{1}{T_f}$ augmente avec E_0^2 car le vecteur d'onde de l'instabilité observé l'élargissement de ce régime, non seulement dans la région haute fréquence $(\frac{w_1}{w_c}, 1)$, mais encore dans la région basse fréquence $(0, \frac{w_o}{w_c})$, ainsi que la théorie le prévoit.

CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES INSTABILITES DE FLEXION ($\frac{5}{2}$ > 1)

	REGIME DE CONDUCTION	REGIME DIELECTRIQUE
Aspect optique de l'imsta bilité	 striations perpendiculaires à n qui disparaissent en lumière polarisée perpendiculairement à n mouvement hydrodynamique courbure stationnaire 	 réseau unidimensionnel de lignes per- pendiculaires à n' qui disparaît en lumière polarisée perpendiculaire- ment à n'. la courbure oscille
Vecteur d'onde de l'instabilité	$\begin{vmatrix} -k & -\frac{\pi}{d} \\ -k \text{ augmente quand T diminue et quand} \\ & \omega/\omega_c \longrightarrow 1 \end{vmatrix}$	- $1/k \sim$ quelques microns - k est indépendant de l'épaisseur - $k^2 \propto \omega$ aux fréquences $\omega \sim \omega_c$
Seuil	tension seuil	champ seuil : $E^2 \propto \omega$
Dépendance en tempé- rature décroissante	 les seuils augmentent des oscillations de courbure apparaissent quand T → T* les seuils divergent et ω → 0 les instabilités disparaissent à T = T* 	- les champs seuils augmentent - les instabilités disparaissent à T = T*
Accord avec la théorie	Quantitatif : plus d'instabilités à T = T* tel que $2^2 = 1$	Plus d'instabilités à T = T* tel que $\frac{2}{2} = 1$
Effets de l'épaisseur	 d < d (~ 20 um) ce régime n'apparaît pas d ≿ d : réseau bidimensionnel de cellules et oscillations de courbure 	d < d _c : () _c = 0 Il existe des instabilités diélectriques à toutes les fréquences
Action d'un champ stabilisant	- le seuil augmente - la périodicité ne change pas	- k diminue - le champ seuil n'est pas modifié
い のノ		

- Chapitre IV -

AUTRES TYPES D'INSTABILITES

IV.1. Les deux types d'instabilités à T \leq T $(\zeta^2 < 1)$

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que, conformément à la théorie D.V.G.P. [19], les deux types d'instabilité de flexion ne se développent plus aux températures pour lesquelles $\zeta^2 < 1$ (T < T^{*}). Aux températures T < T^{*} nous avons observé, suivant les valeurs de la fréquence excitatrice, deux régimes d'instabilités qui se distinguent essentiellement par les valeurs du vecteur d'onde de la distorsion : un régime basse fréquence ($w < w_{\ell}$) avec k $\sim \frac{1}{d}$, et un régime haute fréquence ($w > w_{\ell}$) avec $\frac{1}{k} \sim$ quelques microns.

IV.1.1. Régime basse fréquence

Ce régime ressemble beaucoup au régime basse fréquence des instabilités de flexion caractérisé par les domaines de Williams, avec toutefois quelques différences importantes :

- Les focales sont <u>parallèles</u> à la direction d'orientation des molécules $\vec{n_0}$. A des températures proches de T^{*} elles s'infléchissent légèrement de part et d'autre de $\vec{n_0}$ (fig. IV.1a),





FIG. IV.2. : TENSION DE SEUIL D'APPARITION DES FOCALES PARALLELES A IL POUR DIFFERENTES EPAISSEURS D'ECHANTILLON.

tandis que plus près de la phase smectique elles sont rectilignes (fig. IV.1b). En lumière polarisée perpendiculairement à \vec{n} les focales disparaissent : le directeur reste dans le plan (\vec{E}, \vec{n}) .

- L'instabilité est caractérisée par un champ seuil, comme le montre la fig. IV.2 .
- Il existe des mouvements hydrodynamiques du fluide : l'observation des poussières en suspension dans le nématique met en évidence deux types de mouvements : un mouvement cyclique normal aux focales et confiné entre elles, et un mouvement plus lent parallèle aux focales.
- La périodicité des focales près de T est du même ordre de grandeur que celle des striations de Williams juste au-dessus de T; sans être égale à l'épaisseur d, elle augmente quand d augmente . Elle diminue lorsque la température décroît . La disposition des focales est plus régulière aux faibles épaisseurs d'échantillons .
- La variation temporelle de l'intensité de la lumière diffractée par l'échantillon déformé traduit des oscillations de la courbure pour toutes les épaisseurs d'échantillons que nous avons étudiées (30 μ m \leq d \leq 120 μ m).
- Un champ stabilisant de haute fréquence (quelques kV/cm à 5 kHz) augmente le champ seuil d'apparition de l'instabilité, mais ne modifie pas la périodicité de la distorsion.

IV.1.2. Régime haute fréquence

Au delà d'une fréquence limite ω_{ℓ} , nous observons un régime présentant des caractéristiques très semblables à celles du régime diélectrique habituel à l'exception d'une seule : l'arrangement des focales est bidimensionnel (fig. IV.3) . Mais comme pour le régime diélectrique :

- Les périodicités sont indépendantes de l'épaisseur de l'échantilion et de l'ordre de quelques microns .

- 41-



Ь)

Fig. II 3 - Aspect bidimentionnel des instabilités "haute Fréquence" a) - les instabilités apparaissent entre les striations de Williams et chevrons 408 d = 110 µm T = 65 ° c G × 200 b) - 408 d = 30 µm T = 65 ° c G × 500





- Les vecteurs d'onde de l'instabilité parallèle et perpendiculaire à $\vec{n_o}$ augmentent avec la fréquence excitatrice jusqu'à des valeurs maximales atteintes à une fréquence $f_M \sim 1$ kHz (fig. IV.4).
- Les focales disparaissent en lumière polarisée perpendiculairement à \vec{n} .
- L'instabilité est caractérisée par un champ seuil qui augmente avec la fréquence. Si la température décroît, le champ seuil croît (fig. IV.5).
- L'analyse temporelle de la lumière diffractée met en évidence des oscillations de courbure : l'intensité oscille à une fréquence double de celle de l'excitation .
- Un champ stabilisant diminue les vecteurs d'onde de l'instabilité, sans changer la valeur du champ seuil .

Il ne nous a pas été possible de déterminer avec précision la fréquence limite w_{ℓ} entre les deux régimes ; en effet, la transition est masquée par un important mouvement hydrodynamique . Nous n'avons pas noté de variation importante de cette fréquence de transition avec l'épaisseur de l'échantillon . Dans le domaine de températures, (T_{SN}, T^*) , w_{ℓ} augmente lorsque $T \rightarrow T_{SN}$.

La fréquence ω_{ℓ} représente en fait la limite supérieure d'existence des instabilités "basse fréquence" caractérisées par les focales parallèles à $\vec{n_o}$. Aux températures T proches de T*, les instabilités bidimensionnelles que nous venons de décrire peuvent être observées à des fréquences $\omega < \omega_{\ell}$ pour des seuils d'apparition inférieurs à ceux des focales parallèles à $\vec{n_o}$, elles disparaissent cependant toujours quand $\omega \rightarrow \omega_{\ell}$.

IV.2. "Mécanisme" proposé pour l'instabilité basse fréquence

Les caractéristiques optiques du régime basse fréquence ne peuvent s'expliquer que par l'existence d'une distorsion de torsion périodique et de vecteur d'onde perpendiculaire à $\vec{n_o}$. Une telle distorsion se traduit bien par des focales parallèles à $\vec{n_o}$, qui disparaissent en polarisation perpendiculaire à $\vec{n_o}$, puisque le directeur reste toujours dans le plan $(\vec{E}, \vec{n_o})$. Pour rendre compte de cette instabilité, il faut donc imaginer un mécanisme capable d'amplifier des fluctuations de torsion de l'orientation moléculaire .


FIG. IV.6. : MECANISME PROPOSE POUR L'AMPLIFICATION D'UNE DISTORSION DE FORSION. A CAUSE DE L'ANISOTROPIE DE CONDUCTIVITE $T_{\perp} > T_{\ell'}$ LES LIGNES DE COURANT S'INFLECHISSENT. LE MOUVEMENT FLUIDE RESULTANT PRODUIT UN COUPLE DESTABILISANT SI \propto_3 EST POSITIF.



FIG. IV.7. : ECOULEMENTS INDUITS PAR LE MOUVEMENT DES IONS AU SEUIL D'APPARITION DES DOMAINES DE WILLIAMS. EN RAISON DES BORDS DE LA CELLULE, LES ECOULEMENTS SE REFERMENT ET IL EXISTE DES ZONES OU LA VITESSE DU FLUIDE EST PARALLELE A n.

La fig. IV.6 décrit très sommairement un tel mécanisme . Considérons une fluctuation de torsion de l'orientation du directeur, dans un nématique dont l'anisotropie de conductivité est négative $(\nabla_{\perp} > \nabla'_{\prime\prime})$. Dans les zones d'orientation distordue , les lignes de courant sont infléchies, les charges préférant s'écouler perpendiculairement aux molécules . Si nous supposons l'existence d'un mouvement du fluide parallèle aux lignes de courant, il apparaît dans ces régions une composante de l'écoulement parallèle à \vec{n} et un gradient de vitesse perpendiculaire à $\vec{n_0}$. Le couple visqueux exercé par cet écoulement sur les molécules est caractérisé par le coefficient de friction \propto_{1} [35]. Si \propto_{1} est positif, ce couple est destabilisant et la fluctuation d'orientation du directeur peut être amplifiée . Dans les nématiques usuels \propto_3 [36] est négatif, ce qui entraîne, en particulier, que les molécules ont un angle d'orientation stable dans un écoulement parallèle à n. Mais, récemment, des nématiques dans lesquels \propto_3 est positif ont été mis en évidence [36] [37], et il a été prédit que, au-dessus d'une transition smectique - nématique, les fluctuations d'ordre smectique pouvaient entraîner un changement de signe de \propto_3 , et même une divergence positive de ce coefficient de friction [38] . Nous avons vérifié, en utilisant un dispositif mis au point par Pieranski et Guyon [37], que \propto_3 était positif dans toute la phase nématique du 40.8 (au moins jusqu'à des températures proches de T_{NT}), ainsi que dans toute la phase nématique du C $_{
m g}$. Le mécanisme, que nous venons de décrire, peut donc exister dans toute la gamme de température où ${\boldsymbol{\nabla}}_{{\boldsymbol{\alpha}}}$ est négatif et ${\boldsymbol{\bowtie}}_{{\boldsymbol{\alpha}}}$ est positif .

Ce mécanisme ne permet que de rendre plausible l'existence d'une instabilité associée à une déformation de torsion . Il est compatible avec l'existence d'un mouvement hydrodynamique parallèle aux focales, mais des calculs détaillés sont nécessaires pour faire apparaître explicitement le champ seuil . Si nous cherchons à transposer les calculs D.V.G.P., le problème du couplage entre la charge d'espace et la courbure de la distorsion reste entier, et ne pourra sans doute se résoudre que par un calcul complet à deux ou trois dimensions, la déformation n'étant vraisemblablement pas de pure torsion . Dans ces conditions, nous ne pouvons encore interpréter l'instabilité haute fréquence .

IV.3. <u>Retour sur le développement bidimensionnel des instabilités de flexion</u> dans le régime de conduction

Nous avons vu que pour $T > T^*$, les instabilités du régime de conduction, tout en gardant un comportement conforme aux prédictions du modèle D.V.G.P. en ce qui concerne l'évolution en température du seuil, de 5^2 et de ω_c , peuvent se présenter sous formes de focales faisant un angle Θ avec la normale à \vec{n}_c (fig. III.10).

Le mécanisme unidimensionnel proposé par D.V.G.P. ne rend pas compte de cette modification par rapport aux nématiques usuels.

Considérons les mouvements du fluide qui s'établissent au-dessus du seuil d'apparition des domaines de Williams. Compte-tenu des "effets de bord", il existe des régions dans lesquelles l'écoulement est parallèle aux molécules et le gradient de vitesse perpendiculaire aux molécules (fig. IV.7.).

Dans ces régions, les molécules sont soumises au couple visqueux caractérisé par \propto_3 ; pour \propto_3 positif des fluctuations de torsion peuvent être amplifiées. L'instabilité ne se développe plus uniformément dans la direction normale à $\vec{n_o}$: l'apparition d'une distorsion de torsion revient à briser le rouleau en plusieurs morceaux qui se décalent les uns par rapport aux autres.

L'angle θ varie avec la fréquence excitatrice et l'épaisseur de l'échantillon dans le même sens que la vitesse du fluide, qui, d'après Grüler[33]est proportionnelle au vecteur d'onde de la déformation k $\sim \frac{\Pi}{d}$, et qui diminue quand la fréquence de l'excitation augmente. Nous avons vu que "l'effet d'angle" était plus prononcé pour des échantillons de faible épaisseur (d \sim 30 um) et qu'il s'atténuait en fréquence croissante ($\theta \longrightarrow 0$ quand $\omega/\omega \longrightarrow 1$).

IV.4. Transitions entre les différents régimes à $T \sim T^*$

Les deux types d'instabilités que nous avons décrits aux températures T \leq T* peuvent apparaître en fait à des températures légèrement supérieures à T* (de l'ordre de 0,5°C). Selon l'épaisseur et la conductivité moyenne de l'échantillon, nous avons observé l'un, l'autre ou les deux types d'instabilités apparaître entre les deux régimes d'instabilités de flexion. Quatre régimes peuvent ainsi se présenter en fréquences croissantes :

- aux très basses fréquences des focales, type "striations de Williams", faisant un angle avec la normale à \vec{n}_{2} .
- aux fréquences supérieures, les focales s'alignent parallèlement à $\vec{n}_{.}$.
- au-dessus d'une fréquence ω gapparait le régime bidimensionnel de la fig. IV.3.
- ce régime bidimensionnel se transforme continûment en régime diélectrique avec une distorsion unidimensionnelle de flexion lorsque l'on augmente encore la fréquence de l'excitation.

Cette succession de quatre régimes peut généralement s'observer aux faibles épaisseurs (d ~ 30 um) et lorsque la fréquence ω_{ℓ} est inférieure à la fréquence de coupure ω_{c} entre les deux régimes d'instabilités de flexion. Par contre, lorsque $\omega_{\ell} > \omega_{c}$,¹'instabilité bidimensionnelle de petite période n'apparaît plus entre le régime de conduction et le régime diélectrique d'instabilités de flexion; cependant, pour les fréquences supérieures à ω_{ℓ} ,elle peut apparaître pour un champ seuil supérieur à celui du régime diélectrique de flexion (fig. IV.5).

Dans tous les cas, lorsque T \longrightarrow T* le domaine d'existence en fréquences des focales faisant un angle avec la normale à $\vec{n_0}$ s'amenuise et tend vers zéro alors que la fréquence d'apparition des instabilités diélectriques de flexion augmente et que celles-ci disparaissent à T = T*.

- 45 -

CARACTERISTIQUES DES INSTABILITES QUI APPARAISSENT A T < T*

	REGIME BASSE FREQUENCE	REGIME HAUTE FREQUENCE		
Aspect optique	 focales parallèles à n qui dispa- raissent en lumière polarisée per- pendiculairement à n . mouvement hydrodynamique oscillations de courbure 	 Réseau bidimensionnel invisible en lumière polarisée perpendiculairement à nó oscillations de courbure 		
Vecteur d'onde de l'instabilité	$1/k \propto \frac{1}{d}$ k augmente quand T $\longrightarrow T_{SN}$	- $1/k \sim$ quelques microns, indépendant de l'épaisseur - $k^2 \propto \omega$ aux fréquences $\omega \sim \omega_1$		
Seuil	Champ seuil qui augmente avec la fréquence	Champ seuil qui augmente avec la fré- fréquence		
Dépendance en tem- pérature	Les seuils d'apparition et $\omega_{\mathfrak{L}}$ augmen- tent quand T> T _{SN}	Les seuils augmentent $(\top \rightarrow T_{SN})$		
Action d'un champ stabilisant	- le champ seuil augmente - la périodicité ne varie pas	- le champ seuil ne change pas - k diminue		





Fig. I 1. Instabilités dans la phase Smectique C du Cg a) Régime BF d = 60, um T= 106°C Gx100 b) Régime HF d = 60, um T= 106°C Gx300



- Chapitre V -

QUELQUES OBSERVATIONS RELATIVES A L'ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR UNE PHASE SMECTIQUE A OU C

Nous avons effectué quelques observations sur l'action d'un champ électrique sur les phases smectiques des deux composés étudiés : C_8 et 40.8 . Contrairement aux effets observés dans la phase nématique, qui sont identiques quel que soit le type de la phase smectique qui précède en température la phase nématique, le champ électrique agit différemment selon le type de la phase smectique A ou C.

V.1 Instabilités électrohydrodynamiques dans une phase smectique C

Si l'on refroidit lentement un échantillon nématique mono domaine de C₈ jusque sous la température de transition smectique C

nématique, on obtient un échantillon de smectique C qui comporte de grands domaines d'orientation uniforme séparés par des disclinaisons . En ce qui concerne les effets de champ, ces domaines sont suffisamment étendus pour que l'on puisse les considérer chacun comme étant un échantillon smectique orienté . La surface des domaines de même configuration planaire est de l'ordre de 0.1 mm². Selon la fréquence de l'excitation, nous avons observé deux régimes d'instabilités qui se distinguent par le vecteur d'onde de la distorsion k : un régime basse fréquence ($\omega < \omega_{\ell}$) avec $k \sim 1/d$ et \vec{k} perpendiculaire à \vec{n}_{o} , et un régime haute fréquence ($\omega > \omega_{\ell}$) avec 1/kde l'ordre de quelques microns et \vec{k} parallèle à \vec{n}_{o} .

V.1.1. <u>Régime basse fréquence</u>

L'apparition de focales plus ou moins parallèles à $\vec{n_o}$ (fig. V.1a) semble être liée à un champ seuil ; elle est précédée d'un mouvement hydrodynamique mis en évidence par le mouvement cyclique des poussières . Ce seuil d'apparition est élevé, de l'ordre de 20 kV/cm . Il y a continuité, pour les champs seuils et la périodicité des instabilités, avec les instabilités du régime basse fréquence dans la phase nématique, juste au-dessus de la transition smectique-nématique . Les seuils d'apparition de ces instabilités augmentent quand la température décroît .

V.1.2. Régime haute fréquence

Au delà d'une fréquence ω_{ℓ} il apparaît, pour un champ seuil, de fines lignes brillantes disposées soit perpendiculairement à $\vec{n_o}$, soit faiblement inclinées de part et d'autre de la normale à $\vec{n_o}$ (fig. V.1b). La périodicité de ces focales est de l'ordre de quelques microns, elle est indépendante de l'épaisseur dans la gamme étudiée (30 µm ≤ d ≤ 120 µm). L'intensité de la lumière diffractée par le milieu déformé oscille à la fréquence double de la fréquence excitatrice : la courbure oscille à la fréquence de l'excitation.

Lorsque l'on diminue la température de l'échantillon, le champ seuil de l'instabilité augmente et la fréquence de coupure entre le régime basse fréquence et le régime haute fréquence décroît (fig. V.2).

S'il semble exister une continuité entre le régime basse fréquence en phase smectique C et le régime basse fréquence en phase nématique dans la gamme $[T_{SN}, T^*]$, les instabilités haute fréquence

- 47 -



FIG. V.2. : FREQUENCE LIMITE ENTRE LES DEUX REGIMES D'INS-TABILITES OBSERVES DANS LA PHASE SMECTIQUE C DU C $_8$ (d = 80 µm).

de la phase smectique présentent un aspect unidimensionnel, alors que les instabilités correspondantes en phase nématique $(T_{SN} < T < T^*)$ sont bidimensionnelles.

V.2 Instabilités électrohydrodynamiques dans une phase smectique A

Quels que soient la tension et la fréquence excitatrices et l'état de polarisation de la lumière incidente, il n'apparaît pas de déformation dans les échantillons monodomaines de smectique A (40.8). Seul un mouvement cyclique des poussières, strictement perpendiculairement à $\vec{n_o}$ permet de déceler un mouvement hydrodynamique en rouleaux. L'amplitude de ces cycles diminue lorsque la température décroît, et le seuil hydrodynamique croît. En configuration planaire les plans smectiques sont perpendiculaires à $\vec{n_o}$; les écoulements n'entraînent l'apparition d'aucune focale en raison des contraintes qui obligent les molécules à rester normales aux plans smectiques.

CONCLUSIONS

Cette étude a essentiellement été entreprise dans le but d'analyser l'effet des fluctuations d'ordre smectique sur le développement des déformations électrohydrodynamiques dans les cristaux liquides nématiques.

Les matériaux que nous avons utilisés nous ont permis de faire varier continûment en fonction de la température la valeur du paramètre de Helfrich 5^2 depuis des valeurs supérieures à 1 jusqu'à des valeurs inférieures à 1. Nous avons constaté que le comportement électrohydrodynamique du cristal liquide dépend très fortement du signe du paramètre 5^2 - 1.

Pour $\frac{6}{7}^2 > 1$, nous observons, comme pour les nématiques usuels, le développement d'instabilités de flexion. Quand $\frac{6}{7}^2$ tend vers 1 par valeurs supérieures, les seuils d'apparition des deux régimes d'instabilités (régime de conduction et régime diélectrique) augmentent et la fréquence de coupure ω_{c} tend vers zéro. Pour une température critique T*, pour laquelle $\frac{6}{7}^2$ est égal à 1, les instabilités de flexion disparaissent. Dans tout ce domaine de températures (T* < T < T_{NI}), les conditions de seuil peuvent être interprêtées de façon très satisfaisante dans le cadre du modèle DXGP.

Par contre, pour $5^2 < 1$, les instabilités de flexion disparaissent, nous observons alors deux nouveaux types d'instabilités. Nous avons proposé une interprêtation sommaire qui rend compte du régime basse fréquence : une déformation de torsion peut être amplifiée si le coefficient de friction \ll_3 est positif et si le rapport des conductivités électriques parallèle et perpendiculaire aux molécules est inférieur à l'unité. Des calculs détaillés faisant intervenir un modèle à plusieurs dimensions -car la déformation n'est vraisemblablement pas de pure torsion- sont nécessaires pour faire apparaître explicitement le champ seuil et les deux régimes. Si nous avons pu séparer et classer les différents types d'instabilités observés, les transitions entre les régimes n'ont pas été clairement établies. Une étude précise des instabilités aux températures proches de T* doit permettre la détermination des conditions d'existence des nouveaux régimes et faciliter l'élaboration d'un mécanisme qui rend compte de ces instabilités.

Enfin, les observations préliminaires que nous avons pu effectuer dans les phases smectiques C ont montré que les caractéristiques des instabilités électrohydrodynamiques étaient très voisines de celles que l'on peut obtenir dans la phase nématique à des températures légèrement supérieures à T_{SN} . On peut donc en déduire que les expériences effectuées dans la phase nématique, pour $T \gtrsim T_{SN}$, sont riches d'enseignements sur le comportement que devrait présenter la phase smectique C : ceci est d'autant plus intéressant que la technique de préparation de lames monodomaines de smectique C est actuellement très mal maîtrisée.

- 50 -

- Références

[1]	LEHMANN O., Z. Phys. Chem.,	<u>4</u> ,	462,	(1889)
[2]	FRIEDEL G. Ann. Phys.,	<u>18</u> ,	273,	(1922)
[3]	DE JEU W.H., GERRITSMA C.J., Phys. Letters,	Van BC <u>34A</u> ,	XTEL A.M. 203,	, (1971)
[4]	CHATELAIN P. et PELLET O., Bull. Soc. Franc. Minera	al. Cry <u>73</u> ,	rst., 154,	(1 950)
[5]	Handbook of Chemistry and Phy Chem. Rubber Co. 50th ec	vsics, 1.		
[6]	SVEDBERG T., Ann. der Physik,	$\frac{44}{49}$,	1121, 437,	(1914) (1916)
[7]	RONDELEZ F., Thèse de 3ème cycle,	Orsay	^ 1	(1970)
F8]	MIRCEA-ROUSSEL A., LEGER L., A paraître dans J. Phys	RONDEI	EZ F. and	de JEU W.H.
[9]	a) MIESOVICZ M., Nature,	<u>158</u> ,	27,	(1946)
	b) LEGER L., Thèse de 3ème cycle,	Orsay	· ,	(1970)
[10]	PORTER R.S., BARRAL E.M., JOH J. Chem. Phys.,	$\frac{45}{45},$	··F·, 1452,	(1966)
[11]	FRANK F.C., Disc. Faraday Soc.,	25,	19,	(1958)
[12]	FREEDERICKS V.F., ZOLINA V., Trans. Faraday Soc.,	<u>29</u> ,	919,	(1933)
[13]	FREEDERICKS V.F., ZWETKOFF W. Acta Physicochimica US S	N., R, <u>3</u> ,	895,	(1935)
[14]	WILLIAMS R., J. Chem. Phys.,	39.	483,	(1963)

[15]	HEILMEIER G.H., ZANONI L.A. a Proc. I.E.E.E.,	and BAR <u>56</u> ,	TON L.A., 1162,	(1968)
[16]	HEILMEIER G.H. and HELFRICH Appl. Phys. Lett.,	w., <u>16</u> ,	155,	(1 970)
[17]	ORSAY LIQUID CRYSTAL GROUP, Phys. Rev. Lett., Mol. Cryst. and Liq. Cry	<u>25</u> , yst.,	1642,	(1970)
[18]	HELFRICH W., J. Chem. Phys.,	$\frac{12}{51}$,	251, 4092, 43 1 8.	(1 97 1) (1 963) (1 969)
[19]	DUBOIS-VIOLETTE E., de GENNE J. Phys. (Paris)	<u>2</u> , s p.g. <u>32</u> ,	et PARODI (305,	0., (1971)
[20]	ZWETKOFF W.N., Acta Physicochimica USS	R, <u>6</u> ,	865,	(1937)
[21]	CARR E.F., J. Chem. Phys.,	<u>39</u> ,	1979,	(1963)
[22]	FELICI N., Rev. Gén. Electr.,	<u>78</u> ,	730,	(1969)
[23]	DE VRIES A.A., Mol. Cryst. and Liq. Cr	yst.,	21 210	(1970)
	Acta Cryst.,	A25,	5135,	(1969)
[24]	RONDELEZ F., Solid. State Comm.,	<u>11</u> ,	1615,	(1972)
[25]	SMITH G.W. and GARDLUND Z.G. J. Chem. Phys.,	, <u>59</u> ,	3214,	(1973)
[26]	SAUPE A., Angewandte Chemie (ed.a	nglaise <u>7</u> ,	e), 9 1 ,	(1968)
[27]	Lames fournies par les Etabl 11, rue René Anjolvy, 9	issemer 4250 Ge	nts PROTIS, entilly (Fr	ance)
[28]	JANNING J.L., Appl. Phys. Lett.,	21,	173,	(1972)
[29]	MIRCEA-ROUSSEL A. and RONDEL présenté au 3rd A.C.S. fluids and liquid Cryst	EZ F., Symposi als à (ium on orde Chicago,	red (1973)
[30]	DUBOIS-VIOLETTE E., Thèse d'Etat,	Orsay	<i>ī</i> ,	(1971)

[31]	GALERNE Y.,			
	Thèse de 3ème cycle,	Orsay		(1973)
[32]	SMITH I.W., GALERNE Y., LAGERW DUBOIS-VIOLETTE E. et DURAND G à paraître	ALL J.T •,	• •	
[33]	GRULER H., Z. Naturforsch.,	<u>280</u> ,	966,	(1973)
[34]	CHATELAIN P., Bull. Soc. Franç. Mineral.	<u>60</u> ,	280,	(1937)
[35]	ERICKSEN J.L. Arch. Rat. Mech. Anal. Arch. Rat. Mech. Anal.	$\frac{4}{9}$,	231, 371,	(1960) (1962)
	LESLIE F.M. Arch. Rat. Mech. Anal.	<u>28</u> ,	265,	(1968)
[36]	GAHWILLER Ch. Mol. Cryst. Liquid Cryst. Phys. Rev. Lett.	$\frac{20}{28}$,	301, 1554,	(1973) (1972)
[37]	PIERANSKI P. et GUYON E. Phys. Rev. Lett.	<u>32</u> ,	924,	(1974)
[38]	JAHNIG. F. et BROCHARD F. J. Phys. (Paris)	<u>35</u> ,	299,	(1974)



ì

Ċ