

N° d'ordre 489

50376
1980
48

50376
1980
48

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Noël ISAERT

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE QUELQUES PROPRIETES OPTIQUES
DE MESOPHASES



Soutenue le 1^{er} octobre 1980 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury.

Président : Monsieur le Professeur P.G. de GENNES,
Membre de l'Institut.

Rapporteurs : Monsieur le Professeur J. BILLARD
Monsieur le Professeur Y. BOULIGAND
Monsieur le Professeur R. FOURET.

Examineurs : Monsieur le Professeur E. CONSTANT
Monsieur le Professeur A. DUBRULLE
Monsieur J. JACQUES,

Directeur de Recherches au C.N.R.S.

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

à mes parents,

à ma femme.

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans l'Equipe de Dynamique des Cristaux moléculaires du C.N.R.S. dirigée par Monsieur le Professeur R. FOURET.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BILLARD pour les constants encouragements et les précieux conseils qu'il m'a donnés.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur P.G. de GENNES pour ses suggestions particulièrement utiles dans l'étude des smectiques. Je suis sensible à l'honneur qu'il me fait de présider le Jury.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur J. JACQUES qui nous a initiés aux beautés de la chiralité. De plus, dans le Groupe de Recherches qu'il dirige, j'ai trouvé des collaborations fructueuses ; je remercie, pour leur amicale collaboration, Madame M. LECLERCQ, J. MALTHETE, et J.P. BERTHAULT dont la disparition nous a profondément peiné.

Je suis aussi très redevable à de nombreux scientifiques, tels que Messieurs J. ROBERT, Y. GALERNE du groupe de Monsieur DURAND, et je suis heureux de remercier Monsieur le Professeur Y. BOULIGAND pour d'intéressantes discussions sur la structure de certains défauts.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur R. FOURET qui a accepté de juger ce travail et qui, par ses remarques, m'a amené à repenser certains points délicats.

Monsieur le Professeur E. CONSTANT et Monsieur le Professeur A. DUBRULLE ont bien voulu participer à ce Jury ; je les en remercie vivement.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie aux membres du laboratoire de Physique des Stases anisotropes, pour l'ambiance amicale qu'ils y créent ; et particulièrement à B. SOULESTIN avec qui j'ai partagé les joies de l'observation des mésophases torsées.

Enfin, je ne saurais oublier ceux qui ont réalisé matériellement ce mémoire : Madame BOEREZ et Messieurs CAREY, FAUQUEMBERGUE, GHESTEM, RAFFAULT et VILAIN.

S O M M A I R E

★ ★ ★

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : Propriétés optiques des phases smectiques C	4
1. Introduction	5
2. Tenseur des polarisabilités moyennes d'une molécule	9
2.1 Fluctuations de l'orientation des molécules	9
2.2 Tenseur des polarisabilités moyennes d'une molécule ...	12
3. Tenseur des permittivités diélectriques	15
3.1 Relations générales	15
3.2 Indices et axes principaux des smectiques C	17
4. Développements limités	22
5. Comparaison avec la théorie de Vuks	27
6. Etude des propriétés optiques près d'une transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ du second ordre	29
6.1 Tenseur des polarisabilités moyennes	29
6.2 Indices et axes principaux près de la transition	31
7. Principe d'une étude expérimentale	35
8. Conclusion	40
<u>CHAPITRE II</u> : Principales propriétés optiques des méso- phases biréfringentes à <u>torsion</u> ; étude en fonction de la longueur d'onde et de la torsion ; application à la détermination de leurs sens de torsion	41
1. Introduction : les mésophases torsées	42
2. Principales propriétés optiques des mésophases à torsion ..	42
2.1 Le pouvoir rotatoire	44
2.2 La réflexion sélective	4

3. Illustrations expérimentales des variations de ces propriétés optiques avec la longueur d'onde et la torsion	49
3.1 Préparations de contact à torsion variable	50
3.2 Réflexion sélective de la lumière par les préparations de contact	50
3.3 Pouvoir rotatoire dans la zone quasi nématique	55
3.4 Pouvoir rotatoire dans les zones de torsions plus importantes	58
3.4.1 Cas des substances à faible pouvoir rotatoire	59
3.4.2 Cas des substances à pouvoir rotatoire élevé en lumière monochromatique	60
3.4.3 Cas des substances à pouvoir rotatoire élevé éclairées en lumière blanche	64
4. Utilisation des propriétés optiques pour la mesure de la torsion	70
4.1 Mesure de la valeur absolue du pas de torsion	70
4.2 Différentes méthodes de détermination du sens de torsion	70
4.3 Détermination des sens de torsion absolus par l'observation d'une préparation de contact	71
4.4 Cas de préparations présentant des anomalies	77
5. Conclusion	80

CHAPITRE III : Etude détaillée des propriétés optiques des cholestériques

1. Introduction	84
2. Vibrations favorisées ; leur différence de marche dans une lame de cholestérique	86
2.1 Relations générales	86
2.2 Cas des grands pas	91
2.3 Cas des pas moyens et faibles	92
2.4 Cas intermédiaire entre pas grands et moyens	95
3. Etude à l'aide de la sphère de Poincaré de l'action d'une lame de cholestérique sur la lumière	98

3.1 Généralités	99
3.2 Cas des grands pas	101
3.3 Cas des pas moyens et faibles	103
3.4 Cas intermédiaires	106
4. Calcul de l'action d'une lame de cholestérique	111
4.1 Relations générales	111
4.2 Cas des grands pas	112
4.3 Cas des pas moyens et faibles	113
4.4 Cas des pas intermédiaires	114
5. Analyse des résultats	115
5.1 Pouvoir rotatoire moyen	115
5.2 Fluctuations du pouvoir rotatoire apparent avec l'épaisseur	119
5.3 Conclusions	120
6. Etude expérimentale qualitative	121
6.1 Mesures préalables du pas et de la biréfringence	121
6.2 Cholestérique de grands pas	122
6.3 Cholestérique de pas faibles	129
6.4 Cas des pas intermédiaires	134
7. Etude expérimentale quantitative	136
7.1 Mesure de l'oscillation du pouvoir rotatoire apparent .	136
7.1.1 Analyse de la vibration émergente	136
7.1.2 Préparations étudiées	137
7.1.3 Cas des pas intermédiaires	138
7.2 Inversion du pouvoir rotatoire moyen pour $p = 2\lambda/\Delta n$...	147
8. Non orthogonalité des vibrations favorisées	152
9. Conclusion	157
<u>CONCLUSION</u>	159
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	163

INTRODUCTION

Les cristaux liquides offrent un champ d'investigation très riche pour un laboratoire dont l'une des préoccupations est l'étude des propriétés optiques des milieux anisotropes et actifs.

Les nématiques (N), smectiques A (S_A) et smectiques B droits sont optiquement uniaxes et présentent souvent une biréfringence rectiligne élevée. Tous les autres smectiques sont des exemples de milieux biaxes.

Certaines mésophases adoptent en plus une structure hélicoïdale si elles comportent un ou plusieurs constituants chiraux : cholestérique (N^*), smectiques C, H et F torsés (S_C^* , S_H^* et S_F^*). Cette torsion confère à ces substances des propriétés optiques très originales : elles peuvent être douées d'un très grand pouvoir rotatoire, et réfléchir sélectivement la lumière située dans une étroite bande de longueurs d'onde.

Parmi les cristaux liquides à structure homogène, les uniaxes N et S_A ont déjà été très étudiés. Différentes théories sur la structure du champ local ont permis de relier leur anisotropie optique, d'une part à la forme allongée de la molécule qui entraîne l'existence de deux polarisabilités de valeurs distinctes, et d'autre part à divers paramètres d'ordre : ordre d'orientation pour le N, ordres d'orientation et de position en plans pour le S_A . Les phases biaxes ont été moins étudiées. Des considérations de symétrie montrent qu'effectivement ces phases sont biaxes, par contre cette "biaxialité" n'a jamais été reliée aux paramètres moléculaires et structuraux ; c'est ce point qui fait l'objet de la première partie de ce travail pour le smectique biaxe le plus commun : le S_C . Les caractéristiques optiques y sont exprimées en fonction de l'anisotropie des polarisabilités moléculaires, de l'angle d'inclinaison moyen des molécules sur les couches, de la distance entre ces couches, et de deux paramètres d'alignement des molécules : le premier dans le plan de symétrie, le deuxième perpendiculairement à ce plan.

De nombreux scientifiques (chimistes et physiciens) sont préoccupés par le pouvoir torsadant des molécules chirales. L'observation de préparations microscopiques permet de le définir quantitativement ;

la valeur absolue du pas de torsion d'une mésophase torse est facile à mesurer ; la détermination de son signe donnant le sens droit ou gauche de l'enroulement, est par contre plus délicate. Dans la deuxième partie de ce travail, l'analyse du pouvoir rotatoire apparent des mésophases torses et de sa variation en fonction de la longueur d'onde et de la torsion conduit à une méthode simple et rapide de détermination de ce sens de l'enroulement.

Si certains aspects des propriétés optiques des N^* et S_C^* sont compris, d'autres sont encore bien obscurs et de nombreuses anomalies du comportement optique de ces substances doivent être expliquées : discontinuité avec changement de signe du pouvoir rotatoire dans le domaine des très grands pas, variation du pouvoir rotatoire avec l'épaisseur de la préparation, saturation aux grands pas, non prévue par la loi de dispersion de DE VRIES. Dans le chapitre III est reprise l'étude des propriétés optiques de ces phases pour les différents domaines de pas et de longueurs d'onde ; les anomalies mentionnées ci-dessus sont expliquées grâce à une interprétation simple des variations des propriétés optiques de ces phases en fonction de la longueur d'onde et de la torsion. Cette étude, qui est d'abord effectuée dans le cas particulier de certaines vibrations incidentes rectilignes, est généralisée aux cas de vibrations incidentes elliptiques quelconques.

Les conséquences de la non orthogonalité des modes propres de propagation sont calculées ; pour expliquer tous les phénomènes, il est montré qu'il est nécessaire de prendre en compte toutes les réflexions aux dioptries ; le cas d'un milieu d'immersion d'indice égal à celui du milieu étudié est résolu ; on peut espérer que la généralisation à un indice différent donnera des preuves de cette non orthogonalité ; cette dernière partie laisse entrevoir les relations entre ces défauts d'orthogonalité, et le phénomène de réflexion sélective.

CHAPITRE I : PROPRIETES OPTIQUES DES PHASES SMECTIQUES C.

1. INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont étudié les indices de réfraction de la phase nématique. P. CHATELAIN [1] fait l'hypothèse d'un champ local anisotrope, agissant sur une molécule isolée dans une cavité sphérique. Il relie ainsi les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire aux polarisabilités principales de la molécule et aux fluctuations de l'orientation. En comparant la valeur du paramètre d'ordre d'alignement déduite de l'indice ordinaire à celle déduite de l'indice extraordinaire, P. CHATELAIN constate que l'accord est meilleur dans l'hypothèse où les molécules distantes de moins d'une fraction ($\approx \frac{1}{50}$) de longueur d'onde sont parallèles. S. CHANDRASEKHAR [2] étudie les indices de différents mélanges de p.azoxyanisole (PAA) et de p.azoxyphénétol (PAP) à l'aide d'une théorie donnée par M.F. VUKS [3] qui admet que le champ local est isotrope. Il déduit de ses mesures la valeur du paramètre d'alignement des molécules et constate que celui-ci est fonction linéaire des fractions molaires des deux constituants.

H.S. SUBRAMHANYAM [4] étudie ces mêmes substances (PAA et PAP) à l'aide de la théorie de H.E.J. NEUGEBAUER [5] qui suppose un champ local anisotrope. Il trouve des valeurs du paramètre d'alignement compatibles avec celles de CHANDRASEKHAR et celles mesurées par R.M.N. Un paramètre caractéristique de l'anisotropie du champ local est calculé et les valeurs obtenues à partir de mesures d'indices pour diverses longueurs d'onde sont consistantes. SUBRAMHANYAM constate par contre que les valeurs calculées des polarisabilités principales sont très différentes de celles calculées par CHANDRASEKHAR à l'aide de la théorie de VUKS.

Ensuite, afin de rendre compte de ce désaccord, SUBRAMHANYAM [6] calcule les polarisabilités de ces substances à partir de la structure de la molécule ; il compare les valeurs obtenues à celles déduites de mesures optiques - par les formules de NEUGEBAUER - et par les formules de VUKS. Il constate un meilleur accord avec les premières.

R. CHANG calcule le paramètre d'alignement dans le méthoxybenzylidène butylaniline (MBBA) . A partir de mesures optiques et en appliquant les formules de VUKS, il obtient un bon accord avec le paramètre d'alignement mesuré par RMN et diffusion Raman [7] ; d'autre part, il observe un effet pair impair dans une série homologue de bases de Schiff [8] .

Y. POGGI [9] montre le rôle essentiel du paramètre d'alignement dans l'évolution avec la température des coefficients macroscopiques tels que susceptibilités magnétiques, constantes diélectriques, indices optiques et coefficients élastiques.

D. BARBERO [10], plus récemment, reprend l'étude des indices optiques du MBBA. En plus de l'anisotropie du champ local, il tient compte de la fonction de distribution de deux molécules, qu'il suppose cependant isotrope. Il obtient un accord avec les résultats expérimentaux ($\approx 2,2$ °/oo sur les valeurs des indices) meilleur que celui obtenu par la théorie de NEUGEBAUER (4,4 °/oo) ; la théorie de VUKS donnant des écarts de l'ordre de 13,3 °/oo.

D. KRISNAMURTI [11] étudie le premier les phases smectiques uniaxes pour plusieurs composés possédant des phases S_A et S_B . Il calcule, à partir des mesures des indices, les variations avec la température de l'anisotropie des polarisabilités moyennes et de l'anisotropie du champ local. Il les interprète par les variations des fluctuations d'orientation ; et les valeurs obtenues par les différents composés sont comparées et analysées en termes de longueur de chaînes.

Enfin, récemment, R.K. SARNA [12] mesure les indices des phases liquides, nématiques, smectiques A et B de deux composés ; il calcule les polarisabilités principales, le paramètre d'alignement à l'aide des deux modèles (VUKS et NEUGEBAUER). Il constate tout comme SUBRAMHANYAM [6] que dans la phase N, les deux approches donnent des polarisabilités assez différentes, mais qui conduisent à une même valeur du paramètre d'alignement ; par contre, dans les phases smectiques, les paramètres d'ordre obtenus sont assez différents et la théorie de NEUGEBAUER donne des valeurs plus réalistes que celle de VUKS.

En résumé, les théories proposées rendent compte avec une bonne précision de la valeur des indices et de la biréfringence des phases mésomorphes uniaxes en expliquant leurs variations avec la température par les variations du paramètre d'ordre d'alignement des molécules ; les valeurs obtenues à partir de mesures optiques sont compatibles avec les paramètres d'alignement déterminées par d'autres techniques.

L'approche la plus contestée, celle de VUKS, donne des résultats corrects pour les nématiques, mais moins bons pour les smectiques uniaxes : l'approximation d'isotropie du champ local, acceptable pour les nématiques, est plus mauvaise pour les phases plus organisées [12]. La théorie de NEUGEBAUER, outre la meilleure qualité des résultats pour les indices, permet d'obtenir à partir de mesures optiques des valeurs de polarisabilité en très bon accord avec celles calculées à partir de la structure de la molécule. Enfin, la prise en compte par BARBERO de la fonction de distribution des molécules donne une sensible amélioration à l'approche de NEUGEBAUER, même dans l'approximation d'une fonction de distribution à symétrie sphérique.

Les phases smectiques biaxes n'ont jamais fait l'objet d'une étude similaire à celle des mésophases uniaxes. Il a été choisi d'effectuer ce travail à la lumière des progrès réalisés sur les nématiques, smectiques A et B. Sera donc adopté le point de vue de NEUGEBAUER sur le caractère anisotrope du champ local ; et cette anisotropie sera reliée à la structure des smectiques C par la disposition (anisotrope) en plans équidistants des dipôles qui contribuent à ce champ.

D'autre part une molécule, caractérisée par l'anisotropie de sa polarisabilité, subit des fluctuations d'orientation plus complexes dans la phase S_C que dans les phases uniaxes. Pour ces dernières, la direction moyenne d'allongement des molécules est un axe de symétrie de révolution, et un seul paramètre d'ordre d'alignement suffit pour rendre compte de ces fluctuations. Par contre, à cause de l'inclinaison de la direction d'allongement des molécules sur les strates, les smectiques C ne possèdent plus cette symétrie de révolution ; les fluctuations dans le plan de symétrie statistique⁽⁺⁾ des S_C sont donc différentes des fluc-

(+) plan formé par la normale aux strates et l'axe d'allongement moyen des molécules.

tuations hors de ce plan et il faut deux paramètres distincts pour rendre compte de l'ordre d'orientation (T.R. TAYLOR [13,14]).

Les propriétés optiques des smectiques C seront ainsi reliées aux paramètres structuraux et moléculaires de ces phases qui sont essentiellement constituées de molécules allongées de symétrie supposée cylindrique disposées sans ordre dans des plans parallèles et équidistants, la direction d'allongement de ces molécules étant inclinée sur ces plans, et leurs fluctuations d'orientation étant anisotropes.

Le modèle employé s'inspire des connaissances structurales actuelles : la structure en couche, sans ordre dans les couches, est établie par la diffraction des rayons X [15] ; l'inclinaison des molécules sur les couches permet d'interpréter les mesures optiques de l'orientation de l'ellipsoïde des indices [13,14] ; cet angle d'inclinaison a aussi été mesuré par les expériences de résonance magnétique nucléaire sur des échantillons alignés par un champ magnétique [16] ; il permet d'expliquer, dans les préparations où la direction des molécules est imposée, l'existence de plages de différentes orientations des strates [17] ; enfin, l'obtention de phases smectiques C torsées par addition d'un soluté chiral [18], et la prévision d'un effet ferroélectrique dans les phases smectiques C à torsion spontanée [19] confirment également ce modèle.

En plus de ces hypothèses sur la structure de ces phases, il n'est envisagé qu'un seul dipole par molécule ; et d'autre part les molécules sont supposées avoir une symétrie de révolution, ce qui exclut un possible blocage de la libre rotation de la molécule autour de son orientation moyenne.

Ce modèle simpliste prend donc uniquement en considération les caractéristiques principales qui distinguent les phases smectiques C des phases uniaxes. Le but de cette première approche est d'obtenir une description qualitative de la biaxialité des smectiques C [20], et l'exemple des études antérieures laisse supposer que ce modèle décrira avec une précision suffisante les phénomènes étudiés. Dans ce même souci de simplification, il ne sera pas tenu compte de la fonction de distribution réelle de deux molécules : dans une même strate, celle-ci sera

donc considérée comme uniforme et égale au nombre de molécules par unité de surface ; pour deux strates distinctes, elle sera assimilée à un pic de Dirac, et l'atténuation à longue distance de cette fonction sera négligée.

2. TENSEUR DES POLARISABILITES MOYENNES D'UNE MOLECULE

2.1 Fluctuations de l'orientation des molécules.

Les molécules sont assimilées à des cylindres de révolution tous identiques de longueur l , tant pour la géométrie que du point de vue diélectrique.

Les centres de masse des molécules sont supposés être situés tous rigoureusement dans des plans parallèles et équidistants. Leur distribution dans ces plans est sans ordre. La direction de l'axe des molécules est repérée par deux angles. Cette direction fait en moyenne un angle θ avec la normale aux strates.

Le plan xOy est parallèle aux strates, Ox perpendiculaire à la direction moyenne de l'axe moléculaire. L'orientation d'une molécule est repérée par l'angle ψ de son directeur \vec{n} avec le plan xOz et par l'angle $\theta + \delta\theta$ que fait avec Oz la projection de \vec{n} dans le plan yOz . Le repère $O\xi\eta\zeta$ est déduit de $Oxyz$ par rotation de θ autour de l'axe Ox (figure 1).

Dans ces définitions, la quantité ψ est l'angle que fait la molécule avec le plan de symétrie statistique yOz et caractérise les fluctuations d'orientation hors de ce plan. La quantité $\delta\theta$ est l'angle que fait la projection de l'axe moléculaire dans ce plan avec la direction d'allongement moyenne, elle caractérise donc les fluctuations dans le plan de symétrie.

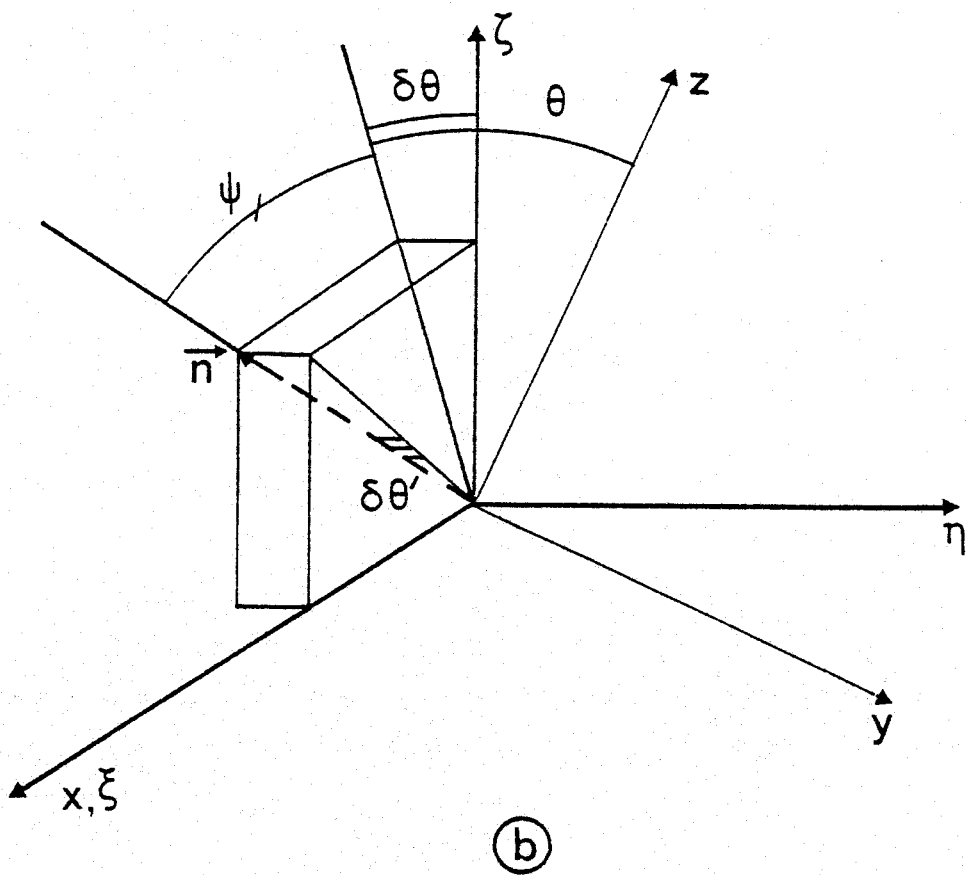
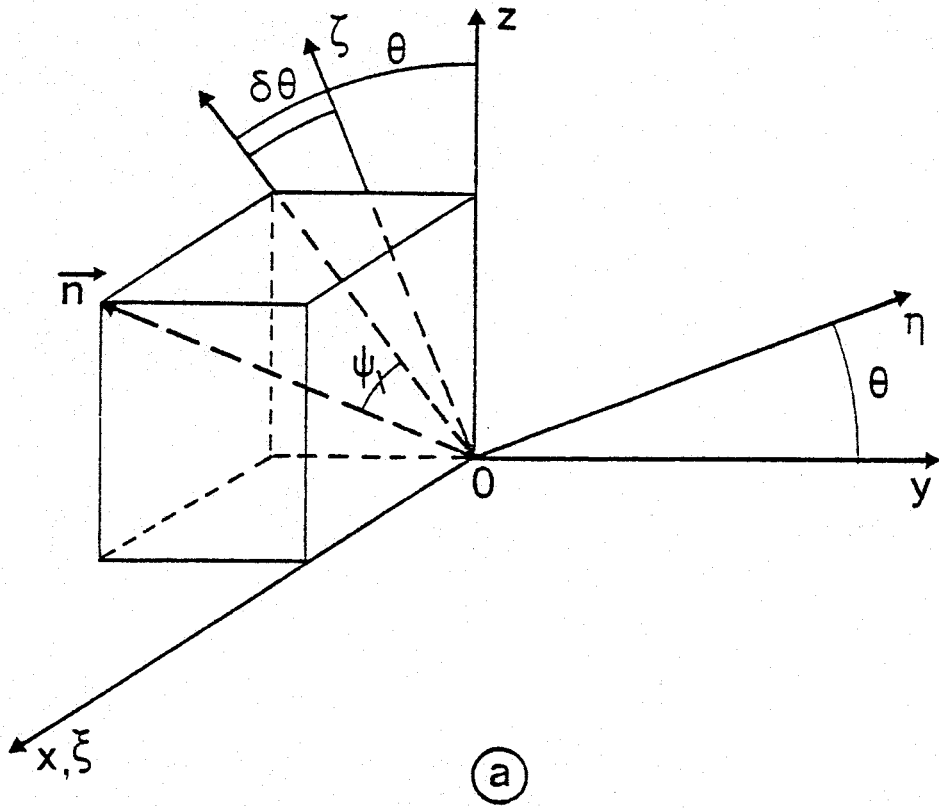
Soit $f_{\theta}(\psi, \delta\theta) \cos\psi \, d\psi d(\delta\theta)$ la probabilité pour que le directeur soit dans le domaine défini par $[\psi, \psi+d\psi ; \delta\theta, \delta\theta+d(\delta\theta)]$. Cette fonction,

FIGURE 1 : Axes choisis et position du direction \vec{n} par rapport à son orientation moyenne Oz . Les écarts à l'orientation moyenne sont décrits par deux angles :

a) ψ qui est caractéristique des fluctuations hors du plan de symétrie yOz et $\delta\theta$, caractéristique des fluctuations dans ce plan.

ou b) ψ

et $\delta\theta'$, caractéristiques des fluctuations hors du plan d'inclinaison ξOz .



RHS
L101E

ainsi que toute valeur moyenne $\langle G \rangle$ d'une grandeur G , dépend paramétriquement de l'angle θ , lui même fonction de la température du corps considéré.

Le plan yOz étant un plan de symétrie statistique, la fonction de répartition f est donc une fonction paire de ψ :

$$f_{\theta}(\psi, \delta\theta) = f_{\theta}(-\psi, \delta\theta) \quad (1)$$

2.2 Tenseur des polarisabilités moyennes d'une molécule.

Avec les hypothèses simplificatrices, une molécule admet seulement deux polarisabilités principales α_{\parallel} et α_{\perp} . Le moment dipolaire d'une molécule de directeur $\vec{n}(\psi, \delta\theta)$ excitée par un champ électrique \vec{E}' est égal à :

$$\vec{p} = (R)^{-1} \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & . & . \\ . & \alpha_{\perp} & . \\ . & . & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} (R) \vec{E}'$$

où (R) est la matrice de changement de base qui permet d'exprimer le tenseur des polarisabilités de la molécule dans le repère $O\xi\eta\zeta$, soit :

$$[R] = \begin{pmatrix} \cos \psi & . & -\sin \psi \\ . & 1 & . \\ \sin \psi & . & \cos \psi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & . & . \\ . & \cos \delta\theta & \sin \delta\theta \\ . & -\sin \delta\theta & \cos \delta\theta \end{pmatrix}$$

Si un domaine de dimensions grandes par rapport à celles des molécules et petites par rapport aux longueurs d'onde de la lumière visible est considéré comme un système macroscopique, le moment dipolaire moléculaire moyen est :

$$\langle \vec{p} \rangle = \langle (R)^{-1} (\alpha) (R) \vec{E}' \rangle = (A) \vec{E}'$$

Du fait de la symétrie exprimée par la relation (1), le tenseur symétrique (A) a quatre composantes nulles et est tel que :

$$\left(\begin{array}{ccc} \alpha_1 + (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \sin^2 \psi \rangle & . & . \\ . & \alpha_1 + (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \cos^2 \psi \sin^2 \delta\theta \rangle & -(\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \sin \delta\theta \cos \delta\theta \cos^2 \psi \rangle \\ . & -(\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \sin \delta\theta \cos \delta\theta \cos^2 \psi \rangle & \alpha_{\parallel} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \sin^2 \psi \sin^2 \delta\theta \rangle \\ & & -\sin^2 \psi - \sin^2 \delta\theta \end{array} \right) \quad (2)$$

Si la probabilité d'un écart important à l'orientation moyenne est faible, le développement du tenseur (A) peut être limité au deuxième ordre en ψ et $\delta\theta$ ce qui conduit au tenseur diagonal suivant*, ** :

$$(A) = \begin{pmatrix} \alpha_1 & . & . \\ . & \alpha_2 & . \\ . & . & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\text{avec : } \alpha_1 = \alpha_1 + (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \psi^2 \rangle$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 + (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \delta\theta^2 \rangle$$

$$\alpha_3 = \alpha_{\parallel} - (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \langle \psi^2 + \delta\theta^2 \rangle$$

Remarques

* La prise en compte d'un éventuel blocage partiel de la libre rotation de la molécule autour du directeur obligerait à considérer trois polarisabilités distinctes

$$\alpha_1' = \alpha_1 + \frac{1}{2} \Delta\alpha_1 S \quad ; \quad \alpha_1'' = \alpha_1 - \frac{1}{2} \Delta\alpha_1 S \quad \text{et} \quad \alpha_{\parallel}$$

où $S = \langle 2\cos^2 x - 1 \rangle$ est le paramètre d'ordre dans la rotation (d'un angle x) de la molécule autour du directeur et $\Delta\alpha_{\perp}$ est l'anisotropie des "polarisabilités perpendiculaires". Dans ce cas α_1 , α_2 et α_3 seraient égaux à :

$$\alpha_1 = \alpha_{\perp}' + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}') \langle \psi^2 \rangle$$

$$\alpha_2 = \alpha_{\perp}'' + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}'') \langle \delta\theta^2 \rangle$$

$$\alpha_3 = \alpha_{\parallel} - (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}') \langle \psi^2 \rangle - (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}'') \langle \delta\theta^2 \rangle$$

L'effet du blocage partiel de la libre rotation peut être négligé et ces polarisabilités se confondent avec les développements (3) quand :

$$|\Delta\alpha_{\perp}| S \ll (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}') |\langle \psi^2 - \delta\theta^2 \rangle|$$

Cette hypothèse est raisonnable car :

- l'anisotropie $\Delta\alpha_{\perp}$ est vraisemblablement faible devant $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}'$
- et le paramètre d'ordre S n'a aucune raison d'être grand devant le terme $\langle \psi^2 - \delta\theta^2 \rangle$ qui mesure l'anisotropie des fluctuations : les mesures de diffusion quasi élastique de neutrons effectuées par F. VOLINO [21] sont compatibles avec l'hypothèse de libre rotation ; les fluctuations perpendiculaires au plan de symétrie (ψ) sont vraisemblablement importantes devant les fluctuations dans le plan de symétrie ($\delta\theta$) qui sont liées à la compressibilité des couches [22,23,24].

** Les fluctuations d'orientation pourraient être caractérisées par d'autres angles que ψ et $\delta\theta$; en voici un exemple :

L'angle ψ que fait la molécule avec le plan yOz est conservé : c'est l'angle qui caractérise les fluctuations hors du plan de symétrie. Par contre $\delta\theta$ est remplacé par $\delta\theta'$: angle de la molécule avec le plan zOz (figure 1b), qui caractérise les fluctuations hors du "plan d'inclinaison moyen". Ceci revient à effectuer le changement de variable

$$\sin \delta\theta = \frac{\sin \delta\theta'}{\cos \psi}$$

(A) a alors la forme, apparemment un peu plus simple que (2) :

$$\left(\begin{array}{cc} \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \langle \sin^2 \psi \rangle & . \\ . & \alpha_{\perp} + \Delta\alpha \langle \sin^2 \delta\theta' \rangle & -\Delta\alpha \langle \sin \delta\theta' \sqrt{1 - \sin^2 \psi - \sin^2 \delta\theta'} \rangle \\ . & -\Delta\alpha \langle \sin \delta\theta' \sqrt{1 - \sin^2 \psi - \sin^2 \delta\theta'} \rangle & \alpha_{\parallel} - \Delta\alpha \langle \sin^2 \psi + \sin^2 \delta\theta' \rangle \end{array} \right)$$

qui mène à un développement limité analogue à (3) ($\delta\theta$ et $\delta\theta'$ sont équivalents au 3ème ordre près). Il n'a donc pas été jugé utile d'utiliser d'autres variables que $\delta\theta$ et ψ , qui sont directement liées aux coordonnées polaires de l'extrémité du directeur \vec{n} .

3. TENSEUR DES PERMITTIVITES DIELECTRIQUES

3.1 Relations générales

Si N est le nombre de molécules par unité de volume et $\vec{E}'(\vec{r}, t)$ le champ électrique agissant sur une molécule M_1 située en \vec{r} à l'instant t , le moment dipolaire moyen par unité de volume est :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = N \langle \vec{p}(\vec{r}, t) \rangle = N(A) \vec{E}'(\vec{r}, t) \quad (4)$$

Ce moment dipolaire est relié au champ électrique macroscopique par le tenseur des permittivités diélectriques (ϵ) :

$$\vec{P} = [(\epsilon) - (\epsilon_0)] \vec{E} \quad (5)$$

Soit une sphère dont le centre est le centre de masse de la molécule M_1 et dont le rayon ρ est très petit par rapport à la longueur d'onde λ_0 du rayonnement et très grand par rapport à la plus grande des dimensions des molécules. Le champ $\vec{E}'(\vec{r}, t)$ agissant sur la molécule M_1 est la somme du champ créé par l'onde incidente et les molécules extérieures à la sphère et du champ dû à tous les dipôles intérieurs à la sphère [25].

Pour les molécules extérieures à la sphère, la distance d qui sépare deux couches est petite devant la distance qui les sépare de la molécule M_1 ; le caractère anisotrope de leur disposition peut alors être négligé. Le champ créé par l'onde incidente et les molécules extérieures à la sphère est alors, comme dans un milieu isotrope, égal à $\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$.

Le champ créé par les molécules M_i intérieures à la sphère est, en omettant le facteur $\exp j\omega t$:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0 N} \sum_i \text{rot rot } \vec{P}(\vec{r}_i) \frac{\exp(-j \frac{2\pi}{\lambda_0} |\vec{r} - \vec{r}_i|)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$$

Le rayon de la sphère est très petit par rapport à la longueur d'onde et cette quantité devient donc, en développant le double rotationnel, égale à :

$$[T] \frac{\vec{P}(\vec{r})}{3\epsilon_0}$$

et le champ appliqué \vec{E}' :

$$\vec{E}'(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) + \frac{1}{3\epsilon_0} [(1) + (T)] \vec{P}(\vec{r}) \quad (6)$$

avec

$$T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha} = \frac{3}{4\pi N} \sum_i \frac{3R_{i\alpha} R_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} R_i^2}{R_i^5}$$

$$\text{où } R_i = |\vec{r} - \vec{r}_i| \text{ et } R_{i\alpha} = r_\alpha - r_{i\alpha}$$

L'élimination de \vec{E}' et de \vec{P} à l'aide de (4) et (5) donne finalement :

$$[(\epsilon) - (\epsilon_0)]^{-1} = \frac{1}{N} (A)^{-1} - \frac{1}{3\epsilon_0} [(1) + (T)] \quad (7)$$

d'où

$$(\epsilon) = \epsilon_0 \left\{ (1) - \frac{N}{3\epsilon_0} (A) [(1) + (T)] \right\}^{-1} \left\{ (1) + \frac{N}{3\epsilon_0} (A) [(2) - (T)] \right\} \quad (8)$$

Des symétries de (A) et (T) résulte la symétrie de (ϵ).

Enfin, si la perméabilité magnétique du milieu est supposée égale à celle du vide, l'égalité des traces de chaque membre de la relation (7) (la trace de (T) est nulle) fournit la relation qui lie les indices de réfraction principaux et les polarisabilités principales :

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{\alpha_i} = \frac{N}{3\epsilon_0} \sum_{j=1}^3 \frac{n_j^2 + 2}{n_j^2 - 1} \quad (9)$$

Cette relation, démontrée par NEUGEBAUER [5] dans les cas où les tenseurs [A] et [ϵ] se diagonalisent dans la même base (ce qui est le cas pour toutes les mésophases uniaxes), est vraie même si les directions propres de (A) et de (ϵ) ne sont pas confondues.

3.2 Indices et axes principaux des smectiques C.

Soit $2a$ la distance moyenne entre une molécule et sa plus proche voisine. La distance d entre deux couches de molécules est supposée égale à $l \cos \theta$.

La sommation est effectuée sur toutes les molécules autres que M_1 et intérieures à la sphère par intégration dans les différentes couches où la densité de dipôles par unité de surface est Nd . Les domaines d'intégration sont des cercles donnés par la figure 2. Dans la couche de la molécule M_1 , il faut exclure du cercle d'intégration une petite ellipse

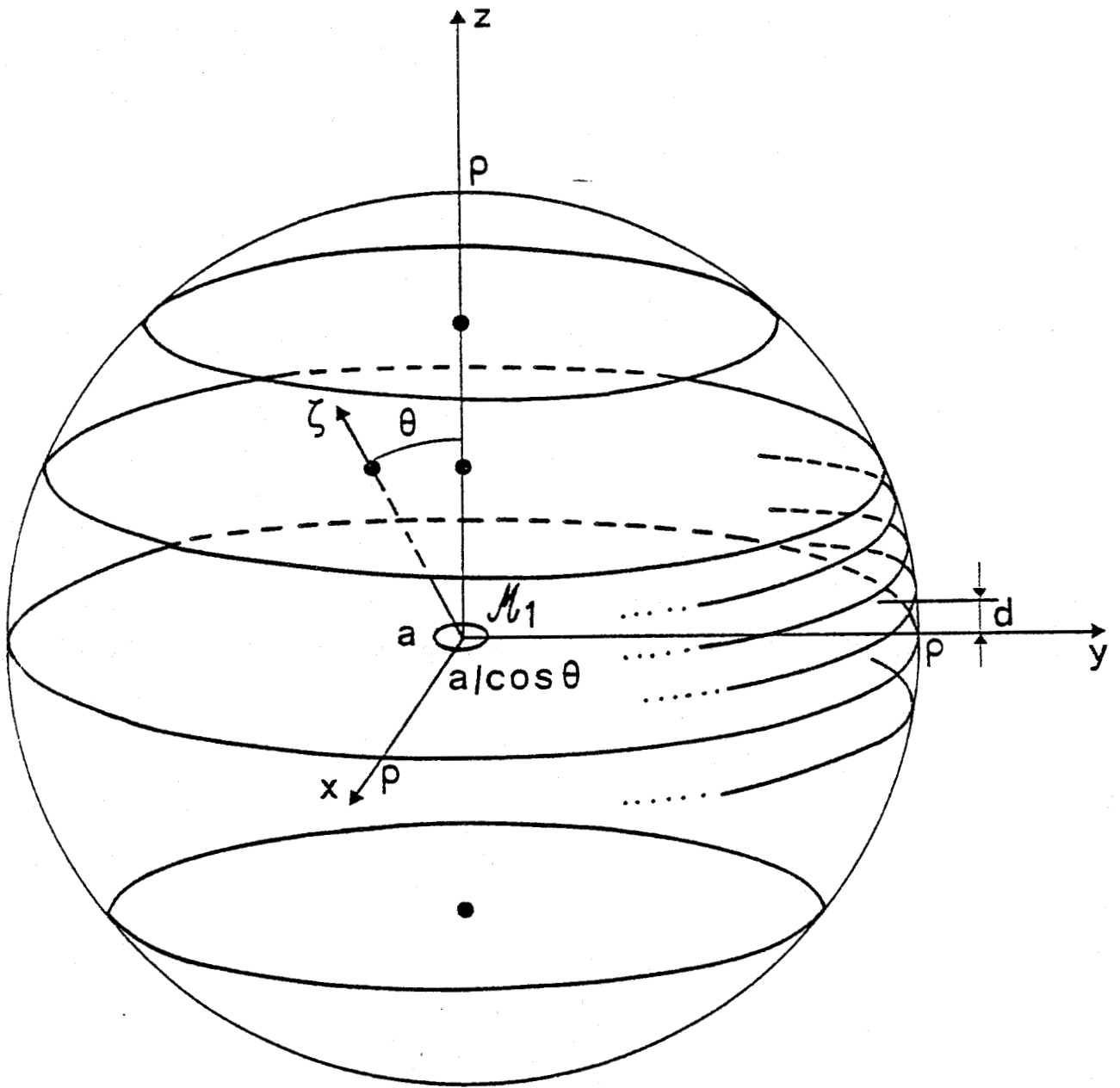


FIGURE 2 : Les domaines d'intégration.



d'axes a et $a/\cos \theta$ qui est l'intersection de ce plan avec le cylindre de rayon a , incliné d'un angle θ , schématisant la molécule moyenne M_1 .

Le tenseur (T) ainsi calculé est fonction des paramètres l , a et θ ; il a dans le repère Oxyz la forme diagonale :

$$(T) = \begin{pmatrix} G & . & . \\ . & H & . \\ . & . & -G-H \end{pmatrix} \quad (10)$$

où

$$G = -1 + \frac{3l}{4a} \cos \theta \left\{ 1 - \frac{5}{8} \sin^2 \theta \dots - \frac{4\nu + 1}{(\nu + 1)(2\nu - 3)} \left[\frac{(2\nu - 1)!!}{(2\nu)!!} \right]^2 \sin^{2\nu} \theta \right\}$$

$$H = -1 + \frac{3}{4a} \cos \theta \left\{ 1 + \frac{1}{8} \sin^2 \theta \dots + \frac{2\nu - 1}{(\nu + 1)(2\nu - 3)} \left[\frac{(2\nu - 1)!!}{(2\nu)!!} \right]^2 \sin^{2\nu} \theta \right\}$$

La relation (8) conduit enfin au tenseur (ϵ) qui, dans le repère Oxyz, a pour expression :

$$(\epsilon) = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & . & . \\ . & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ . & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (11)$$

avec

$$\epsilon_{11} = \epsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (2 - G)}{1 - \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (1 + G)}$$

$$\epsilon_{22} = \frac{\epsilon_0}{X} \left\{ 1 + \frac{N}{3\epsilon_0} \left[(2 - H) (\alpha_2 \cos^2\theta + \alpha_3 \sin^2\theta) - (1 - G - H) (\alpha_2 \sin^2\theta + \alpha_3 \cos^2\theta) \right] - \frac{N^2}{9\epsilon_0^2} (2 - H) (1 - G - H) \alpha_2 \alpha_3 \right\},$$

$$\epsilon_{33} = \frac{\epsilon_0}{X} \left\{ 1 + \frac{N}{3\epsilon_0} \left[(2 + G + H) (\alpha_2 \sin^2\theta + \alpha_3 \cos^2\theta) - (1 + H) (\alpha_2 \cos^2\theta + \alpha_3 \sin^2\theta) \right] - \frac{N^2}{9\epsilon_0^2} (1 + H) (2 + G + H) \alpha_2 \alpha_3 \right\},$$

$$\epsilon_{23} = \frac{N}{X} (\alpha_2 - \alpha_3) \sin\theta \cos\theta,$$

$$X = 1 - \frac{N}{3\epsilon_0} \left[(1 + H) (\alpha_2 \cos^2\theta + \alpha_3 \sin^2\theta) + (1 - G - H) (\alpha_2 \sin^2\theta + \alpha_3 \cos^2\theta) \right] + \frac{N^2}{9\epsilon_0^2} (1 + H) (1 - G - H) \alpha_2 \alpha_3$$

Le tenseur (ϵ) étant symétrique, ses trois directions propres sont orthogonales. La première est Ox et l'indice de réfraction correspondant est :

$$n_1 = \left[\frac{1 + \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (2 - G)}{1 - \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (1 + G)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Les deux autres directions principales sont dans le plan yOz et font avec Oz un angle ϕ_k tel que :

$$\operatorname{tg} \phi_k = \frac{-(\alpha_3 - \alpha_2) \cos 2\theta + \frac{N\alpha_2\alpha_3}{3\epsilon_0} (G + 2H) + (-1)^{(1+k)} Y}{(\alpha_3 - \alpha_2) \sin 2\theta}$$

ou

$$\operatorname{tg} \phi_k = \frac{(\alpha_3 - \alpha_2) \sin 2\theta}{(\alpha_3 - \alpha_2) \cos 2\theta - \frac{N\alpha_2\alpha_3}{3\epsilon_0} (G + 2H) + (-1)^{(1+k)} Y} \quad (13)$$

pour $k = 2, 3$

avec

$$Y = \left[(\alpha_3 - \alpha_2)^2 - \frac{2N\alpha_2\alpha_3(\alpha_3 - \alpha_2)}{3\epsilon_0} (G+2H) \cos 2\theta + \frac{N^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2}{9\epsilon_0^2} (G + 2H)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Les indices de réfraction correspondants sont égaux à :

$$n_k = \frac{1}{X} \left\{ 1 + \frac{N}{3\epsilon_0} \left[(\alpha_2 \cos^2 \theta + \alpha_3 \sin^2 \theta) \left(\frac{1}{2} - H \right) + (\alpha_2 \sin^2 \theta + \alpha_3 \cos^2 \theta) \left(\frac{1}{2} + G + H \right) \right] - \frac{N^2 \alpha_2 \alpha_3}{9\epsilon_0^2} \left(1 - G - H \right) \left(1 - \frac{H}{2} \right) + (1 + H) \left(1 + \frac{G}{2} + \frac{H}{2} \right) + \frac{1}{2} (-1)^{(1+k)} Y \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Les trois indices principaux sont distincts, ce qui rend bien compte du caractère biaxe des smectiques C.

4. DEVELOPPEMENTS LIMITES

Le développement limité au deuxième ordre en θ ,

$[\langle \psi \rangle]^{\frac{1}{2}}$, $[\langle \delta\theta^2 \rangle]^{\frac{1}{2}}$ mène aux valeurs approchées des caractéristiques optiques suivantes :

les indices principaux sont tels que :

$$n_1^2 = n_1^2 (1 + a_1 \theta^2) (1 + \beta_1 \langle \psi^2 \rangle) \quad (15)$$

$$n_2^2 = n_1^2 (1 + a_2 \theta^2) (1 + \beta_1 \langle \delta\theta^2 \rangle) \quad (16)$$

$$n_3^2 = n_{\parallel}^2 (1 + a_3 \theta^2) (1 + \beta_3 \langle \psi^2 + \delta\theta^2 \rangle) \quad (17)$$

avec

$$n_1^2 = \frac{1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right)}$$

$$n_{\parallel}^2 = \frac{1 + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right)}$$

$$a_1 = \frac{\left(\frac{N^2 \alpha_1^2}{2 \epsilon_0^2} \right) \frac{9l}{16a} \left\{ \alpha_{\parallel} - \alpha_1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left[\alpha_{\parallel} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) - \alpha_1 \left(2 - \frac{5l}{4a}\right) \right] - \frac{N^2 \alpha_{\parallel} \alpha_1}{\epsilon_0^2} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) \right\}}{\left[1 - \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \right] \left[\alpha_{\parallel} - \alpha_1 + \frac{N\alpha_{\parallel} \alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) \right]}$$

$$a_2 = \frac{\left(\frac{N^2 \alpha_1^2}{2 \epsilon_0^2} \right) \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \left(2 - \frac{27l}{16a}\right) + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left[\alpha_1 \left(2 - \frac{23l}{8a} + \frac{63l^2}{64a^2}\right) - \alpha_{\parallel} \left(2 - \frac{43l}{16a} + \frac{27l^2}{32a^2}\right) \right] + \frac{N^2 \alpha_{\parallel}^2 \alpha_1}{\epsilon_0^2} \left(\frac{3l}{16a}\right) \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \left(1 - \frac{3l}{4a}\right)}{\left[1 - \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \right] \left[\alpha_{\parallel} - \alpha_1 + \frac{N\alpha_{\parallel} \alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) \right]}$$

$$a_3 = \frac{\left(\frac{N\alpha_1^2}{2 \epsilon_0^2} \right) \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \left(\frac{9l}{4a} - 2\right) + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right) \left[\alpha_1 \left(\frac{9l}{8a} - 1\right) + \alpha_{\parallel} \left(\frac{5}{2} - \frac{27l}{12a}\right) \right] - \frac{N^2 \alpha_1^2 \alpha_{\parallel}}{\epsilon_0^2} \left(\frac{3l^2}{16a^2}\right) \left(1 - \frac{3l}{4a}\right)}{\left[1 - \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \right] \left[\alpha_{\parallel} - \alpha_1 + \frac{N\alpha_{\parallel} \alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) \right]}$$

$$\beta_1 = \frac{N(\alpha_{\parallel} - \alpha_1)}{\epsilon_0 \left[1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right) \right]}$$

et

$$\beta_3 = \frac{N(\alpha_{\parallel} - \alpha_1)}{\epsilon_0 \left[1 + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \right]}$$



n_{\parallel} est supposé supérieur à n_1 et les quantités $\langle \theta^2 \rangle$, $\langle \psi^2 \rangle$, $\langle \delta\theta^2 \rangle$ sont supposées suffisamment faibles pour que n_3 soit l'indice le plus élevé.

Dans ce cas, la direction principale relative à n_3 , qui est la direction du grand axe de l'ellipsoïde des indices, ou encore la bissectrice de l'angle entre les axes optiques, fait avec la normale aux couches l'angle ϕ_3 qui, au deuxième ordre en θ , est égal à :

$$\phi_3 = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2 + \frac{N}{\epsilon_0} \alpha_3 \alpha_2 \left(1 - \frac{3\ell}{4a}\right)} \theta = K_1 \theta \quad (18)$$

En négligeant les termes du troisième ordre $\langle \psi^2 \rangle \theta$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle \theta$, cette expression devient :

$$\phi_3 = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_1}{\alpha_{\parallel} - \alpha_1 + \frac{N}{\epsilon_0} \alpha_{\parallel} \alpha_1 \left(1 - \frac{3\ell}{4a}\right)} \theta = K_2 \theta \quad (19)$$

La constante K_2 est positive et différente de l'unité si :

$$n_{\parallel} > n_1 \quad \text{et} \quad \alpha_{\parallel} > \alpha_1 \quad ;$$

le grand axe de l'ellipsoïde des indices ne coïncide pas avec la direction moyenne des molécules, ou l'axe de symétrie du tenseur des polarisabilités.

Quant aux directions des axes optiques, deux cas peuvent se produire :

- le plan des axes optiques est parallèle à yOz si :

$$n_2 < n_1 < n_3$$

L'angle $2V$ entre les axes optiques est alors tel que :

$$V = \left[\frac{(n_1/n_2)^2 - 1}{1 - (n_1/n_3)^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{(a_1 - a_2) \theta^2 + \beta_1 \langle \psi^2 - \delta\theta^2 \rangle}{1 - (n_1/n_{\parallel})^2} \right]^{1/2}$$

- le plan des axes optiques est perpendiculaire à yOz si :

$$n_1 < n_2 < n_3$$

L'angle V est alors égal à :

$$V \approx \left[\frac{(n_2/n_1)^2 - 1}{1 - (n_2/n_3)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \approx \left[\frac{(a_2 - a_1) \theta^2 + \beta_1 \langle \delta\theta^2 - \psi^2 \rangle}{1 - (n_1/n_{||})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Les développements effectués ci-dessus mettent en évidence et séparent deux contributions au caractère biaxe des smectiques C.

- La première a une origine statique, la disposition en couches de molécules allongées inclinées en moyenne d'un angle θ : les termes a_1 , a_2 et a_3 proviennent de l'évolution avec la température des caractéristiques moyennes, l'angle θ intervient ainsi par la distance entre plans ($d = l \cos \theta$), par le grand axe ($a/\cos \theta$) de l'ellipse exclue du plan origine (figure 2) et par l'angle θ que font avec Oy et Oz les directions propres $O\eta$ et $O\xi$ du tenseur des polarisabilités moyennes.

- La seconde a une origine dynamique : l'anisotropie des fluctuations qui fait que les quantités $\langle \psi^2 \rangle$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle$ sont différentes et que le tenseur (A) des polarisabilités moyennes devient ainsi "biaxe".

Seul l'effet statique intervient dans l'orientation de l'ellipsoïde des indices et donc de la direction de la bissectrice de l'angle que forment les axes optiques.

Par contre, les effets statique* et dynamique** interviennent tous deux dans les valeurs des indices et de l'angle entre les axes optiques.

Remarques

* Le milieu est donc biaxe même si l'anisotropie des fluctuations est négligée ; dans une telle hypothèse, le caractère biaxe résulterait de la prise en compte, dans le calcul de la matrice (ϵ) formule (8) de

deux matrices d'axes principaux différents :

(A) qui est "uniaxe" d'axe de symétrie Oz

(T) qui est "biaxe" d'axes principaux Ox, Oy et Oz.

Cet effet statique substitue même si [T] est uniaxe : en effet, si au lieu d'une ellipse, avait été exclu du plan origine un cercle, [T] aurait été uniaxe de symétrie Oz, mais le produit (A)(T) resterait néanmoins biaxe parce que produit de deux matrices uniaxes d'axes différents.

Cet effet statique est de même nature que celui qui est obtenu par B. CVIKL qui, pour expliquer la biaxialité des smectiques C, considère une pile de lamelles à faces planes et parallèles de deux types différents : les unes, isotropes, séparent les autres qui sont anisotropes uniaxes et taillées obliquement par rapport à l'axe optique ; les axes optiques des différentes lamelles uniaxes de la pile sont parallèles entre eux [26].

** Le calcul exposé ici suppose que les oscillations des molécules sont indépendantes : les corrélations entre les orientations sont négligées. Afin d'avoir un modèle plus correct, il faudrait en tenir compte. Le calcul est complexe ; il peut cependant être effectué simplement dans l'hypothèse où, dans un domaine de dimensions grandes devant ρ , les molécules sont quasi parallèles. Les résultats ont alors la même forme que précédemment, les coefficients β_1 et β_3 qui interviennent dans les expressions des indices et de l'angle que font les axes optiques entre eux deviennent respectivement

$$\beta_1 \left(1 + \frac{N}{\epsilon_0} (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \frac{1 - \ell/2a}{1 - \frac{N}{\epsilon_0} \alpha_{\parallel} (1 - \frac{\ell}{2a})} \right)$$

et

$$\beta_3 \left(1 - \frac{N}{\epsilon_0} (\alpha_{\parallel} - \alpha_1) \frac{\ell/4a}{1 - \frac{N}{\epsilon_0} \alpha_1 \frac{\ell}{4a}} \right)$$

La prise en compte des corrélations d'orientation peut être nécessaire dans l'exploitation de mesures expérimentales ; par contre, elle ne change en rien l'analyse des origines statique et dynamique du caractère biaxe des smectiques C.

=====

5. COMPARAISON AVEC LA THEORIE DE VUKS.

Il est intéressant de comparer ici ces conclusions à celles que donnerait la théorie de VUKS. Celui-ci fait l'hypothèse d'un champ local isotrope.

Dans l'expression (7) de celui-ci :

$$\vec{E}' = \vec{E} + [1 + T] \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

il supprime d'une part :

- l'effet de l'arrangement anisotrope des molécules intérieures à la sphère de Lorentz en annulant le tenseur [T] ;

- et supprime d'autre part le caractère anisotrope des dipôles agissant sur la molécule M_1 en remplaçant \vec{P} par $(\epsilon - \epsilon_0)\vec{E}$ où le scalaire ϵ est la constante diélectrique moyenne. L'expression du champ appliqué devient ainsi

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{1}{3} (\overline{n^2} - 1)\vec{E} = \frac{\overline{n^2} + 2}{3} \vec{E}$$

La seule anisotropie prise en compte est celle de la polarisabilité de la molécule M_1 subissant ce champ. Celle-ci acquiert alors un moment dipolaire induit dont la densité est :

$$\vec{P} = N(A)\vec{E}' = N(A) \frac{\overline{n^2} + 2}{3} \vec{E} ;$$

cette densité de moment dipolaire permet d'obtenir le tenseur de permittivité diélectrique (ϵ) :

$$[\epsilon - \epsilon_0] = \frac{\overline{n^2} + 2}{3} N(A) \quad (21)$$

les indices principaux sont alors tels que :

$$\frac{n_i^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N \alpha_i}{3\epsilon_0} \quad i = 1, 2, 3.$$

En exprimant les polarisabilités moyennes α_i à l'aide des polarisabilités principales α_{\parallel} et α_{\perp} , et des paramètres d'alignement $\langle \psi^2 \rangle$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle$, les indices de la phase smectique C sont tels que :

$$\begin{aligned} n_1^2 &= n_{\perp}^{\prime 2} (1 + \beta_1' \langle \psi^2 \rangle) , \\ n_2^2 &= n_{\perp}^{\prime 2} (1 + \beta_1' \langle \delta\theta^2 \rangle) , \end{aligned} \quad (22)$$

et
$$n_3^{\prime 2} = n_{\parallel}^{\prime 2} (1 + \beta_3' \langle \psi^2 + \delta\theta^2 \rangle)$$

avec

$$n_{\perp}^{\prime 2} = \frac{1 + \frac{N}{\epsilon_0} (\alpha_{\perp} - \frac{\bar{\alpha}}{3})}{1 - \frac{N\bar{\alpha}}{3\epsilon_0}} ,$$

$$n_{\parallel}^{\prime 2} = \frac{1 + \frac{N}{\epsilon_0} (\alpha_{\parallel} - \frac{\bar{\alpha}}{3})}{1 - \frac{N\bar{\alpha}}{3\epsilon_0}} ,$$

$$\beta_1' = \frac{\frac{N}{\epsilon_0} \Delta\alpha}{1 + \frac{N}{\epsilon_0} (\alpha_{\perp} - \frac{\bar{\alpha}}{3})} ,$$

et
$$\beta_3' = - \frac{\frac{N}{\epsilon_0} \Delta\alpha}{1 + \frac{N}{\epsilon_0} (\alpha_{\parallel} - \frac{\bar{\alpha}}{3})}$$

où $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ et $\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3}$.

L'angle $2V$ entre les axes optiques est alors tel que :

$$V \approx \left| \frac{\beta_1' \langle |\psi|^2 - \delta\theta^2 \rangle}{1 - (n_1'/n_{\parallel}')^2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

L'examen de l'expression (21) reliant les tenseurs (ϵ) et (A) montre que ces deux tenseurs ont mêmes directions principales ; autrement dit, le grand axe de l'ellipsoïde des indices coïncide ici avec la direction d'allongement des molécules ; ceci est la conséquence directe du fait que la seule anisotropie prise en compte dans ce calcul est celle de la molécule subissant le champ local.

De même, seul l'effet dynamique de l'anisotropie des fluctuations d'orientation subsiste dans l'expression de la biaxialité (22 et 23) : l'effet statique de disposition en couche des dipôles est un effet négligé dans ce modèle et ne peut donc figurer ici.

Il n'est cependant pas suffisant pour passer du modèle de NEUGEBAUER à celui de VUKS, de rendre nuls les coefficients a_1 , a_2 et a_3 afin de négliger la disposition en plans des dipôles, il faut encore modifier les coefficients n_1 , n_{\parallel} , β_1 , β_3 parce que VUKS néglige également l'anisotropie des polarisabilités des dipôles agissants.

6. ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES PRES D'UNE TRANSITION $S_A \rightleftharpoons S_C$ DU SECOND ORDRE.

6.1. Tenseur des polarisabilités moyennes.

Le modèle de la phase smectique A correspondant au modèle précédent s'obtient en faisant $\theta = 0$. Cette mésophase est statistiquement invariante dans toute rotation autour de la normale aux strates, ce qui entraîne l'égalité

$$\langle \sin^2 \psi \rangle_{S_A} = \langle \sin^2 \delta\theta \cos^2 \psi \rangle_{S_A}$$

soit à un infiniment petit du quatrième ordre près :

$$\langle \psi^2 \rangle_{S_A} = \langle \delta\theta^2 \rangle_{S_A}$$

Cette grandeur est fonction de la température de la phase smectique A. Elle prend à la température T_c de la transition la valeur $\langle \psi_c^2 \rangle$ qui, par continuité entre les phases A et C, est telle que :

$$\langle \psi_0^2 \rangle = \langle \psi(T_c) \rangle_{S_A} = \langle \psi^2(\theta=0) \rangle_{S_C} = \langle \delta\theta^2(\theta=0) \rangle_{S_C} \quad (24)$$

D'autre part, dans la phase smectique C, les valeurs moyennes $\langle \psi^2(\theta) \rangle$ et $\langle \delta\theta^2(\theta) \rangle$ sont invariantes dans une rotation de π du milieu (ou de $-\pi$ du repère) autour de Oz. Une telle rotation change θ en $-\theta$; $\langle \psi^2 \rangle$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle$ sont donc des fonctions paires de θ ; leurs développements, effectués à partir de la transition, et limités au second ordre en θ sont :

$$\begin{aligned} \langle \psi^2 \rangle &= \langle \psi_0^2 \rangle (1 + b_1 \theta^2) \\ \langle \delta\theta^2 \rangle &= \langle \psi_0^2 \rangle (1 + b_2 \theta^2) \end{aligned} \quad (25)$$

et le tenseur des polarisabilités moyennes est :

$$(A) = \begin{pmatrix} \alpha_0 (1 + b'_1 \theta^2) & & \\ & \alpha_0 (1 + b'_2 \theta^2) & \\ & & \alpha_e (1 + b'_3 \theta^2) \end{pmatrix} \quad (26)$$

où

$$\alpha_0 = \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \psi_0^2 \rangle$$

$$\alpha_e = \alpha_{\parallel} - 2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \psi_0 \rangle$$

sont les polarisabilités moyennes à la transition et où les coefficients

$$b'_1 = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_0} \langle \psi_0^2 \rangle b_1 = \frac{\alpha_e - \alpha_0}{\alpha_0} \frac{\langle \psi_0^2 \rangle}{1 - 3\langle \psi_0^2 \rangle} b_1$$

$$b'_2 = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_0} \langle \psi_0^2 \rangle b_2 = \frac{\alpha_e - \alpha_0}{\alpha_0} \frac{\langle \psi_0^2 \rangle}{1 - 3\langle \psi_0^2 \rangle} b_2$$

$$b'_3 = - \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_e} \langle \psi_0^2 \rangle (b_1 + b_2) = - \frac{\alpha_e - \alpha_0}{\alpha_e} \frac{\langle \psi_0^2 \rangle}{1 - 3\langle \psi_0^2 \rangle} (b_1 + b_2)$$

décrivent leurs variations à partir de cette transition.

6.2 Indices et axes principaux près de la transition

Pour les phases smectiques A, leur symétrie conduit à la forme suivante du tenseur (ϵ) :

$$(\epsilon) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \epsilon_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

avec

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right)}$$

et

$$\epsilon_3 = \epsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_3}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_3}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right)}$$

Ceci donne, à la température de transition T_c , les indices principaux ordinaire et extraordinaire suivants :

$$n_o = \left[\frac{1 + \frac{N\alpha_o}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_o}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

et

$$n_e = \left[\frac{1 + \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0} \left(1 - \left(\frac{l}{2a}\right)\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

En général, les phases smectiques A sont uniaxes positives ($n_e > n_o$) [27]
Ceci entraîne l'inégalité :

$$\alpha_e - \alpha_o + \frac{N\alpha_e \alpha_o}{\epsilon_0} \cdot \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) > 0 \quad (29)$$

Pour le smectique C, dans une zone suffisamment proche de la transition, l'indice n_3 est, par continuité avec le smectique A, l'indice le plus grand. La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est donc la direction principale relative à n_3 . Cette direction fait avec l'axe Oz un angle ϕ_3 qui, dans un développement limité au deuxième ordre en θ

est égal à :

$$\phi_3 = \frac{\alpha_e - \alpha_o}{\alpha_e - \alpha_o + \frac{N}{\epsilon_o} \alpha_e \alpha_o \left(1 - \frac{3\ell}{4a}\right)} \theta = K_1 \theta \quad (30)$$

ϕ_3 varie linéairement avec θ ; la constante K_1 est positive et différente de l'unité si $n_e > n_o$ et $\alpha_e > \alpha_o$; ϕ_3 est donc en général différent de θ et les directions propres des tenseurs (ϵ) et (A) ne sont pas confondues.

Les développements limités au deuxième ordre en θ des indices principaux de la phase smectique C (12,14) sont, compte tenu des relations (26,27,28) :

$$n_1 = n_o \left[1 + \frac{1}{2} (b_1'' + \tilde{a}_1) \theta^2 \right] \quad (31)$$

$$n_2 = n_o \left[1 + \frac{1}{2} (b_2'' + \tilde{a}_2) \theta^2 \right] \quad (32)$$

$$\text{et } n_3 = n_e \left[1 + \frac{1}{2} (b_3'' + \tilde{a}_3) \theta^2 \right] \quad (33)$$

avec

$$b_1'' = \frac{\tilde{\beta}_1 \langle \psi_o^2 \rangle b_1}{1 - 3\langle \psi_o^2 \rangle}$$

$$b_2'' = \frac{\tilde{\beta}_2 \langle \psi_o^2 \rangle b_2}{1 - 3\langle \psi_o^2 \rangle}$$

$$\text{et } b_3'' = \frac{\tilde{\beta}_3 \langle \psi_o^2 \rangle (b_1 + b_2)}{1 - 3\langle \psi_o^2 \rangle}$$

$\tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \tilde{a}_3, \tilde{\beta}_1, \tilde{\beta}_3$ étant obtenus à partir des expressions données en 15, 16, 17 en changeant, dans a_1, a_2, a_3, β_1 et $\beta_3, \alpha_{||}$ en α_e et α_1 en α_o .

L'angle $2V$ entre les axes optiques est alors tel que :

$$V = \left| \frac{a_1^2 - a_2^2 + \beta_1^2 \langle \psi_0 \rangle \frac{b_1 - b_2}{1 - 3\langle \psi_0^2 \rangle}}{1 - (n_o/n_e)^2} \right|^{\frac{1}{2}} \theta \quad (34)$$

Les variations des grandeurs N , a et ℓ en fonction de la température ont été négligées. En effet, si la variation de ces paramètres avec la température est en première approximation de la forme :

$$a = a_0 [1 + \beta(T_c - T)]$$

et si l'angle d'inclinaison est sensiblement proportionnel à $(T_c - T)^{0,35}$ [28], le terme correctif est proportionnel à $\theta^{2,85}$ et peut être négligé dans l'approximation au deuxième ordre en θ .

Pour un corps pur présentant une transition smectique $A \rightleftharpoons$ smectique C du second ordre, le modèle proposé conduit à des expressions* des grandeurs optiques observables de la phase C au voisinage de la transition, en fonction de l'angle d'inclinaison moyen des molécules c'est à dire en fonction de la température à pression constante.

Les expressions obtenues révèlent que l'ellipsoïde des indices s'incline sur les strates d'un angle proportionnel (et non égal) à l'angle d'inclinaison des molécules ou de l'ellipsoïde des polarisabilités.

L'angle entre les deux axes optiques varie également proportionnellement à cet angle d'inclinaison. Deux effets interviennent dans cette biaxialité : l'un est statique, l'inclinaison, sur des couches équidistantes, de dipôles anisotropes ; l'autre est dynamique, l'anisotropie de leurs fluctuations.

Les indices principaux sont des fonctions paraboliques de l'angle d'inclinaison, faisant également intervenir les deux effets, statique et dynamique.

Remarque

* Il peut sembler surprenant que les expressions ne coïncident pas exactement avec les développements du §4 où $\langle \psi^2 \rangle$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle$ seraient simplement remplacés par $\langle \psi_0^2 \rangle (1+b_1\theta^2)$ et $\langle \psi_0^2 \rangle (1+b_2\theta^2)$; en voici la raison :

Le paragraphe 3 donne les expressions exactes des caractéristiques optiques. Le paragraphe 4 en calcule des expressions approchées en effectuant des développements limités au deuxième ordre en θ , $\langle \psi^2 \rangle^{1/2}$, $\langle \delta\theta^2 \rangle^{1/2}$; les expressions obtenues isolent ainsi le rôle de l'effet statique (θ) de l'effet dynamique ($\langle \psi^2 \rangle$, $\langle \delta\theta^2 \rangle$).

Le développement effectué ici est plus précis : à partir des valeurs à la transition (caractérisée par $\langle \psi_0^2 \rangle$, α_o , α_e , n_o , n_e , $\theta=0$), est calculée l'évolution des propriétés optiques avec l'angle θ ; θ pouvant y devenir très petit devant $\langle \psi_0^2 \rangle^{1/2}$. Afin de rendre compte de l'évolution avec la température des paramètres d'alignement $\langle \psi_0^2 \rangle (1+b\theta^2)$, il est nécessaire de conserver les termes jusqu'au quatrième ordre $\langle \psi_0^2 \rangle \theta^2$, le seul terme qu'il est possible de rejeter étant alors θ^4 . En toute rigueur, il faudrait même ne pas utiliser l'expression approchée (26) des polarisabilités moyennes et développer (2) à l'aide de $\langle \sin^2 \psi \rangle = \langle \sin^2 \psi_0 \rangle (1+b_1\theta^2)$ et $\langle \cos^2 \psi \sin^2 \delta\theta \rangle = \langle \sin^2 \delta\theta' \rangle = \langle \sin^2 \psi_0 \rangle (1+b_2\theta^2)$ ($\delta\theta'$ est défini dans la 2ème remarque à la fin du paragraphe 2). On trouverait alors des résultats identiques à ceux donnés ci-dessus, à condition d'y remplacer $\langle \psi_0^2 \rangle$ par $\langle \sin^2 \psi_0 \rangle$. Un tel changement n'affecte en rien les conclusions de ce paragraphe ; il n'a pas paru nécessaire d'en faire plus ample mention que par cette remarque.

7. PRINCIPE D'UNE ETUDE EXPERIMENTALE.

Ce paragraphe fournit un exemple de procédure permettant d'étudier expérimentalement les propriétés optiques des smectiques C. Il est inspiré des méthodes employées par les auteurs qui ont relié les propriétés optiques des mésophases uniaxes au paramètre d'alignement et

à l'anisotropie du champ local [1,2,4,6-12].

La relation (9) appliquée respectivement aux phases liquide et cristalline, soit :

$$\frac{3}{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}} = \left[\frac{N}{3\epsilon_0} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \right]_{\text{liquide}}$$

$$\frac{1}{\alpha_{\parallel}} + \frac{2}{\alpha_{\perp}} = \left[\frac{N}{3\epsilon_0} \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{n_i^2 + 2}{n_i^2 - 1}}{\quad} \right]_{\text{cristal}}$$

permet, d'après les mesures d'indices et de masses volumiques du cristal et du liquide, de calculer les polarisabilités propres de la molécule en négligeant leur variation avec la température.

La longueur ℓ , qui est approximativement la distance entre les plans, peut être mesurée par diffraction des rayons X [29]. La quantité N , qui est l'inverse du volume moléculaire u est déterminée par une mesure de masse volumique. La distance a est déduite des deux mesures précédentes par :

$$N = \frac{1}{u} = \frac{1}{4a^2 \ell}$$

Les coefficients $a_1, a_2, a_3, \beta_1, \beta_3, n_{\perp}, n_{\parallel}, K_2$ sont alors calculés.

L'exposé de la suite des opérations n'est qu'un exemple de procédure.

La mesure, à une température déterminée de l'angle d'inclinaison ϕ_3 de la bissectrice des axes optiques par rapport à la normale aux strates (19) permet de calculer l'angle d'inclinaison θ des molécules.

La mesure de l'angle entre les axes optiques permet de déduire de (20) l'écart entre les paramètres d'alignement $\langle \psi^2 - \delta\theta^2 \rangle$. La mesure des

trois indices principaux fournit $\langle \psi^2 \rangle$, $\langle \delta\theta^2 \rangle$, $\langle \psi^2 + \delta\theta^2 \rangle$. Les deux paramètres d'alignement envisagés dans ce modèle peuvent alors être déterminés.

Les résultats doivent maintenant être affinés comme suit : la longueur l est corrigée en divisant la mesure de la distance entre plans par $\cos \theta$; les coefficients $a_1, a_2, a_3, \beta_1, \beta_3, n_{\perp}, n_{\parallel}$ sont recalculés ; les valeurs déterminées ci-dessus de $\langle \psi^2 \rangle$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle$ sont reportées dans l'expression (18) de ϕ_3 afin de corriger la valeur de θ . Les paramètres d'alignement sont alors recalculés. Ce processus de correction est réitéré jusqu'à convergence des résultats.

Un contrôle est possible : c'est la comparaison de la valeur calculée de l'angle d'inclinaison à la valeur mesurée par la méthode suivante : deux monodomains smectiques C où les molécules ont la même orientation moyenne [17] sont tels que les grands axes de leurs ellipsoïdes des indices font entre eux un angle $2(\theta - \phi_3)$. La mesure de cet angle et de l'angle ϕ_3 permet de déduire l'angle d'inclinaison moyen des molécules (figure 3).

Dans le cas d'une transition de second ordre $S_A \rightleftharpoons S_C$, il est possible d'étudier l'évolution des propriétés optiques de la phase smectique C, à partir de la température de la transition, en procédant comme suit : l et a sont mesurés à la transition $S_A \rightleftharpoons S_C$.

La mesure des indices n_o et n_e à la transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ fournit, par les relations (27) et (28), les polarisabilités moyennes à la transition α_o et α_e , qui conduisent par (26) au paramètre d'alignement à la transition $\langle \psi_o^2 \rangle$.

La mesure, à une température déterminée, de l'angle d'inclinaison de la bissectrice des axes optiques ϕ_3 (30) permet de calculer l'angle d'inclinaison θ des molécules dans le smectique C.

La mesure de l'angle entre les axes optiques permet de déduire de (34) la quantité $b_1 - b_2$.

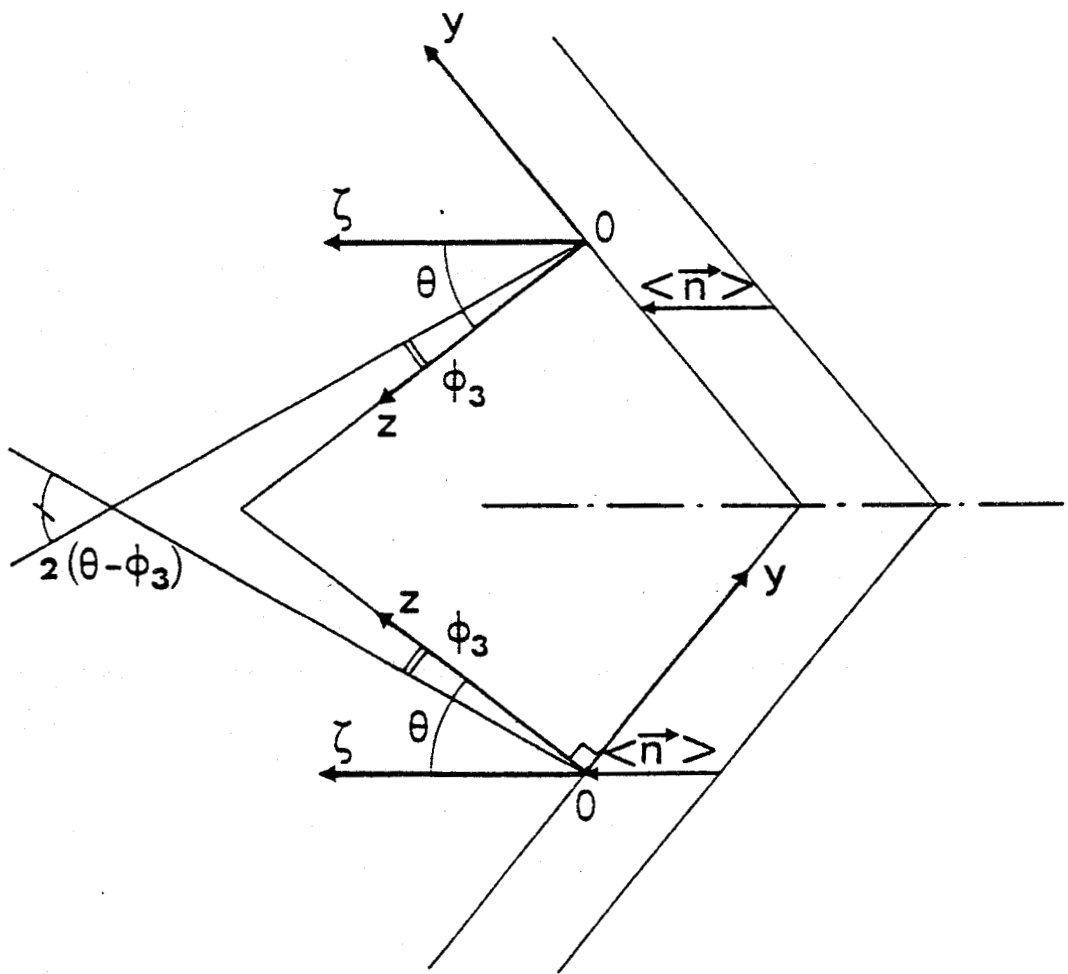


FIGURE 3 : Deux monodomains smectiques C juxtaposés ; mesure directe de $\theta - \phi_3$.

La mesure des indices principaux (31, 32, 33) fournit les quantités b_1 , b_2 , et b_1+b_2 . Les deux paramètres d'alignement peuvent alors être déterminés.

Près d'une transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ du second ordre, de telles mesures permettent d'accéder aux variations des paramètres d'alignement avec l'angle d'inclinaison θ donc avec la température.

Pour contrôler les prévisions, il est possible de vérifier si la valeur du rapport V/θ est, dans la limite d'angles d'inclinaison faibles, indépendante de la température, et si la variation des indices est proportionnelle à θ^2 .

Il est donc possible de vérifier expérimentalement certaines des relations proposées et de contrôler le bien fondé des approximations.

Cette étude expérimentale n'a pas été réalisée au laboratoire. L'une des principales raisons est que Y. GALERNE effectue actuellement l'étude expérimentale des propriétés optiques au voisinage de transitions $S_A \rightleftharpoons S_C$ du second ordre. Son étude est très avancée et de nombreux résultats ont été publiés [22,30]. Certaines de ses conclusions sont en bon accord avec les résultats théoriques de la présente étude ; notamment, la proportionnalité de l'angle $2V$ entre les axes optiques et de l'angle ϕ_3 d'inclinaison de l'ellipsoïde des indices, et la variation en ϕ_3^2 des indices principaux sont vérifiés. Quelques anomalies sont cependant relevées par Y. GALERNE : la droite $V(\phi_3)$, extrapolée jusqu'à $\phi_3=0$, ne passe pas exactement par l'origine ; ceci est attribué soit à une saturation de l'un des phénomènes responsables de la biaxialité, soit à la possibilité d'une transition très faiblement du premier ordre. D'autre part, la biréfringence n_3-n_1 subit une chute anormale au voisinage de la transition (à quelques $\frac{1}{100}$ de °C) ; cet effet est attribué à des fluctuations d'ensemble de grande amplitude, entraînant une diminution du paramètre d'alignement, et de l'anisotropie, au voisinage immédiat de la transition (paragraphe 4, 2ème remarque).

Enfin, Y. GALERNE annonce un calcul statistique [30] des fluctuations d'orientation dans le S_C , qui sera d'une grande utilité

dans l'étude de l'évolution des propriétés optiques de ces phases avec la température.

Enfin, l'écart calculé ici entre l'orientation des molécules (θ) et celle du grand axe de l'ellipsoïde des indices (ϕ_3) est compatible avec les mesures de M. LEFEVRE [17]. Celui-ci étudie des lames de S_C dont la géométrie est celle de la figure 3 : les molécules sont orientées parallèlement à la direction de frottement des verres porte-objet et couvre-objet ; les strates sont perpendiculaires au plan de la préparation. Il mesure un angle de $\pm 5^\circ$ entre les lignes neutres et les directions de frottement de ces lames.

8. CONCLUSION.

Le modèle moléculaire simple considéré ici rend compte du caractère biaxe des smectiques C. Il lui attribue deux origines : l'une, statique, la structure lamellaire et l'inclinaison des molécules par rapport à ces strates ; l'autre, dynamique, l'anisotropie des fluctuations d'orientation des molécules.

Du modèle se déduisent des relations d'une part entre les positions des axes principaux diélectriques et des paramètres structuraux statistiques et, d'autre part, les indices de réfraction (et l'angle que font les axes optiques entre eux) et les caractéristiques statiques et dynamiques de la structure.

Après détermination des polarisabilités moléculaires principales, les deux degrés d'ordre d'alignement des molécules peuvent être déduits de grandeurs observables par les techniques de l'optique.

Les effets statique et dynamique peuvent alors être comparés.

Certaines conclusions sur l'évolution des propriétés optiques au voisinage d'une transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ sont en bon accord avec des mesures de Y. GALERNE [30].

CHAPITRE II : PRINCIPALES PROPRIETES OPTIQUES DES MESOPHASES
BIREFRINGENTES A TORSION ; ETUDE EN FONCTION DE LA LONGUEUR
D'ONDE ET DE LA TORSION ; APPLICATION A LA DETERMINATION DE
LEUR SENS DE TORSION.

1. INTRODUCTION : LES MESOPHASES TORSSES.

Certaines mésophases adoptent une structure hélicoïdale (figure 4). Cette structure peut être obtenue par addition d'un soluté chiral dans une mésophase homogène ; cette torsion est spontanée pour les corps chiraux. Le premier exemple est le nématique qui adopte une structure en hélice dont l'axe est perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules. Un autre exemple est le smectique C torse ; l'axe de l'hélice (axe de torsion) y est perpendiculaire aux strates parce que c'est la seule solution compatible avec l'existence des strates. Il en est de même pour la phase smectique H (ou B inclinée) [31], la phase smectique F [32] et la phase bleue [33].

Une grandeur caractéristique de la structure d'une mésophase torse est la valeur du pas p de l'hélice, qui est une fonction de la température, de la pression, et de sa composition. Le signe de p , positif si l'hélice est droite, et négatif si elle est gauche, caractérise le sens de l'enroulement.

Ces mésophases sont douées de propriétés optiques qui sont étroitement liées à leur structure torse et dépendent essentiellement de la valeur et du signe du pas de torsion. Ce sont ces propriétés optiques très originales qui sont à l'origine d'applications apparaissant déjà dans la vie courante : affichages et thermographie.

2. PRINCIPALES PROPRIETES OPTIQUES DES MESOPHASES A TORSION.

Les principales propriétés optiques de ces substances biréfringentes torsées sont, d'une part, un pouvoir rotatoire particulièrement important quand il est comparé à celui des solides, des liquides, ou des gaz ; et d'autre part, la réflexion sélective d'une bande étroite de longueurs d'onde. Ce sont les travaux de C. MAUGUIN [34] et de Hl. de VRIES [35] sur des propriétés optiques des cholestériques et nématiques torsadés qui ont permis d'expliquer de façon satisfaisante les

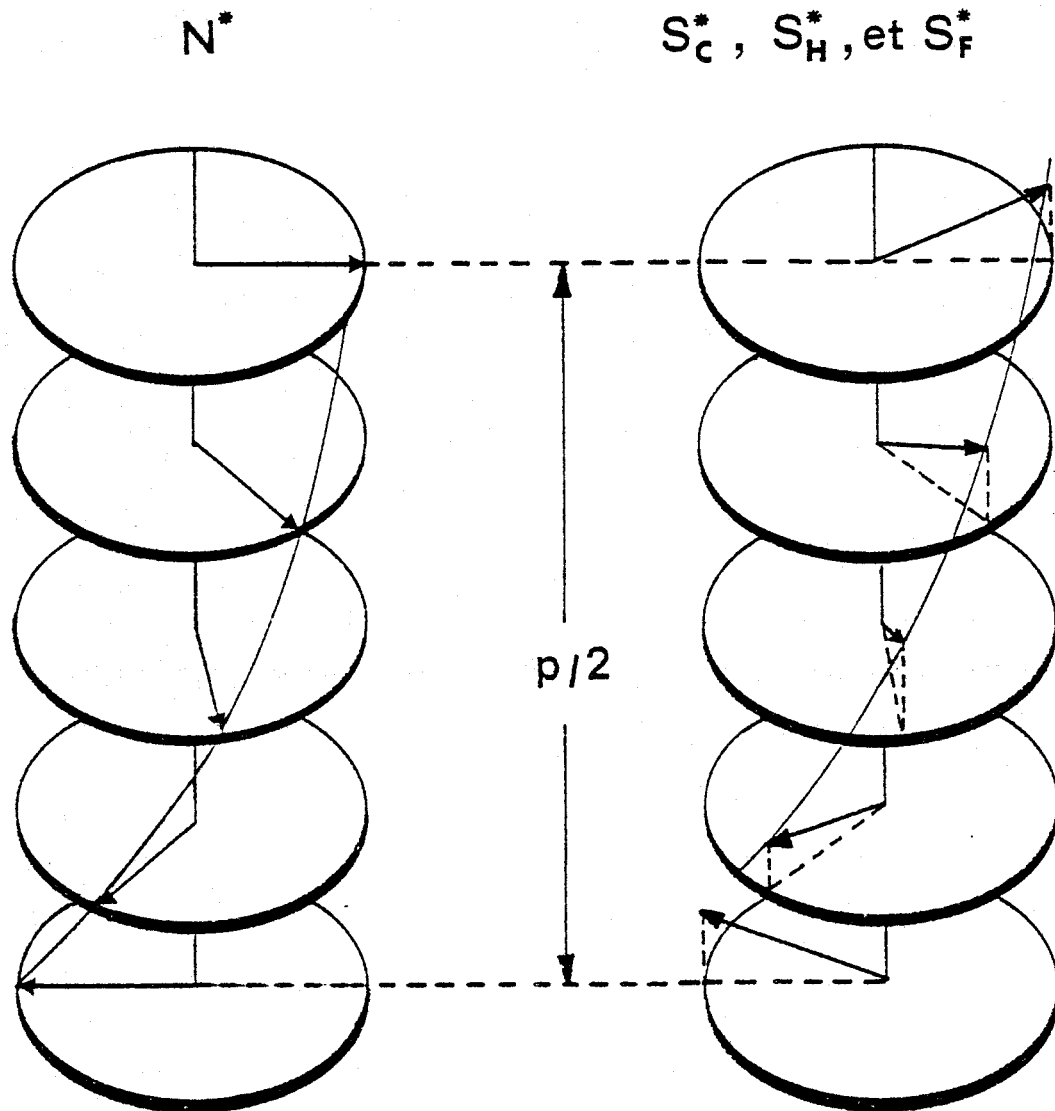


FIGURE 4 : Structure hélicoïdale des nématique, smectiques C, H et F torsés.



principales propriétés optiques de ces phases et leurs variations avec la torsion. D.W. BERREMAN [36] et O. PARODI [37] ont montré ensuite que les études de MAUGUIN et de de VRIES sont applicables à tous les milieux biréfringents à torsion.

2.1 Le pouvoir rotatoire.

C. MAUGUIN [34] étudie des lames cholestériques à faces planes, parallèles et perpendiculaires à l'axe de torsion ; de telles lames, dont la texture est dite planaire, sont éclairées sous l'incidence normale par une onde électromagnétique plane et uniforme. MAUGUIN calcule le pouvoir rotatoire apparent dans le cas de pas grands devant $\lambda/\Delta n$ (λ étant la longueur d'onde, Δn est la biréfringence du milieu supposé sans torsion pour les ondes perpendiculaires à l'axe de torsion). La rotation du plan de polarisation, quand la vibration incidente est rectiligne et parallèle à une ligne neutre de la face d'entrée de la lame, est alors sensiblement achromatique et égale à l'angle de torsion* :

$$\theta = \frac{2\pi}{p} e \quad (35)$$

où e est l'épaisseur de la lame.

Hl. de VRIES [35] étudie le cas de pas plus faibles ($p \ll \lambda/\Delta n$) ; tant que celui-ci reste grand devant λ , la rotation, pratiquement indépendante de l'état de polarisation de la vibration incidente, est égale à :

* Les conventions adoptées sont les suivantes : \vec{Oz} est l'axe de torsion ; le sens positif des angles autour de cet axe est le sens trigonométrique ; l'angle de torsion $2\pi z/p$ est positif si l'hélice est droite ou dextre, et négatif si elle est gauche ou sénestre. Une rotation du plan de polarisation dans le sens des aiguilles d'une horloge pour un observateur recevant la lumière est appelée dextre ou droite ; le sens opposé est sénestre ou gauche ; si \vec{Oz} est dirigé dans le sens de la propagation, une rotation dextre est négative et une rotation sénestre est positive.

$$\theta = - \frac{\pi \Delta n^2 p}{4\lambda^2} e \quad (36)$$

elle est proportionnelle au pas ; son signe est opposé au précédent.
Quand ce pas n'est plus grand devant λ , la rotation devient* :

$$\theta = - \frac{\pi \Delta n^2 p}{4\lambda^2 (1 - \lambda^2/n^2 p^2)} e \quad (37)$$

où n est l'indice de réfraction moyen du milieu supposé sans torsion.
Cette rotation change de nouveau de signe pour $\lambda=np$ qui est la longueur d'onde moyenne des radiations réfléchies sélectivement (paragraphe 2.2).

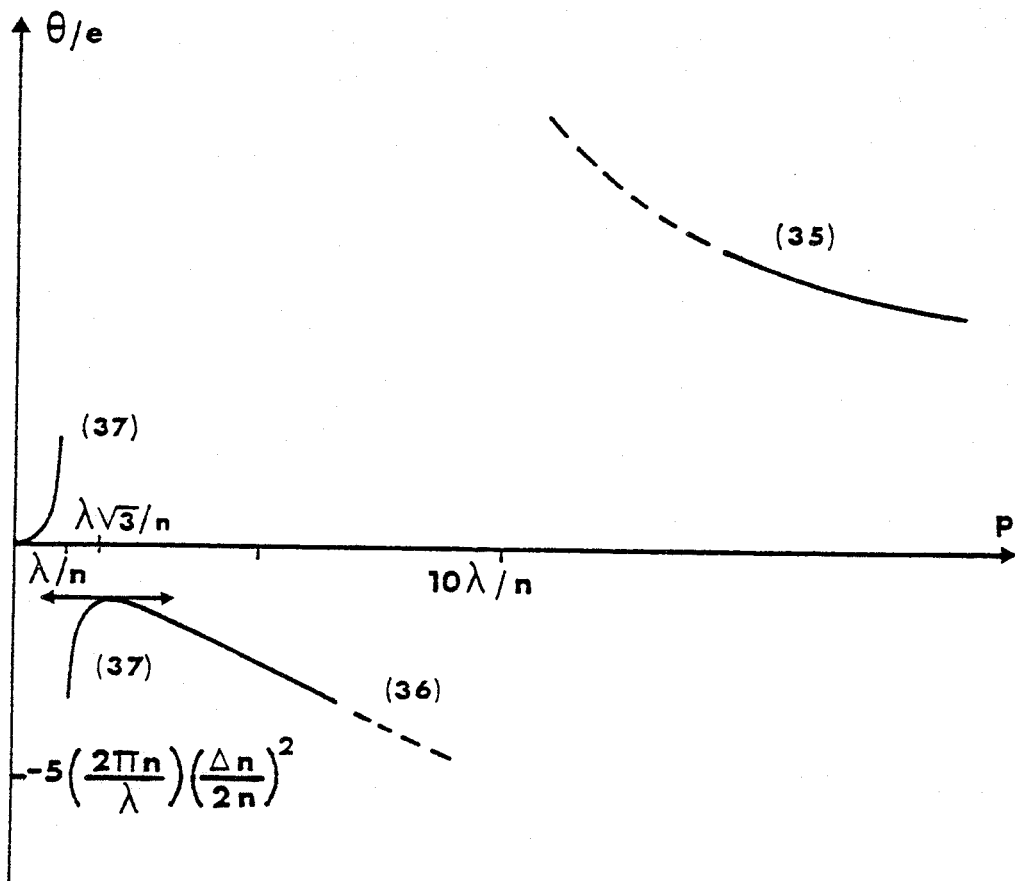
La dispersion de ce pouvoir rotatoire, avec la longueur d'onde et la torsion**, est donnée dans la figure 5 :

- la figure 5a donne les variations du pouvoir rotatoire en fonction du pas quand la longueur d'onde est constante ; aux pas faibles, le pouvoir rotatoire suit la loi de de VRIES (37) : il change de signe à la réflexion sélective ($p = \frac{\lambda}{n}$), passe par un minimum pour $p = \lambda \sqrt{3}/n$, et varie ensuite proportionnellement au pas ((36)) ; aux grands pas, il y a un nouveau changement de signe et le pouvoir rotatoire suit la loi de C. MAUGUIN (35) dont le graphe est une branche d'hyperbole.

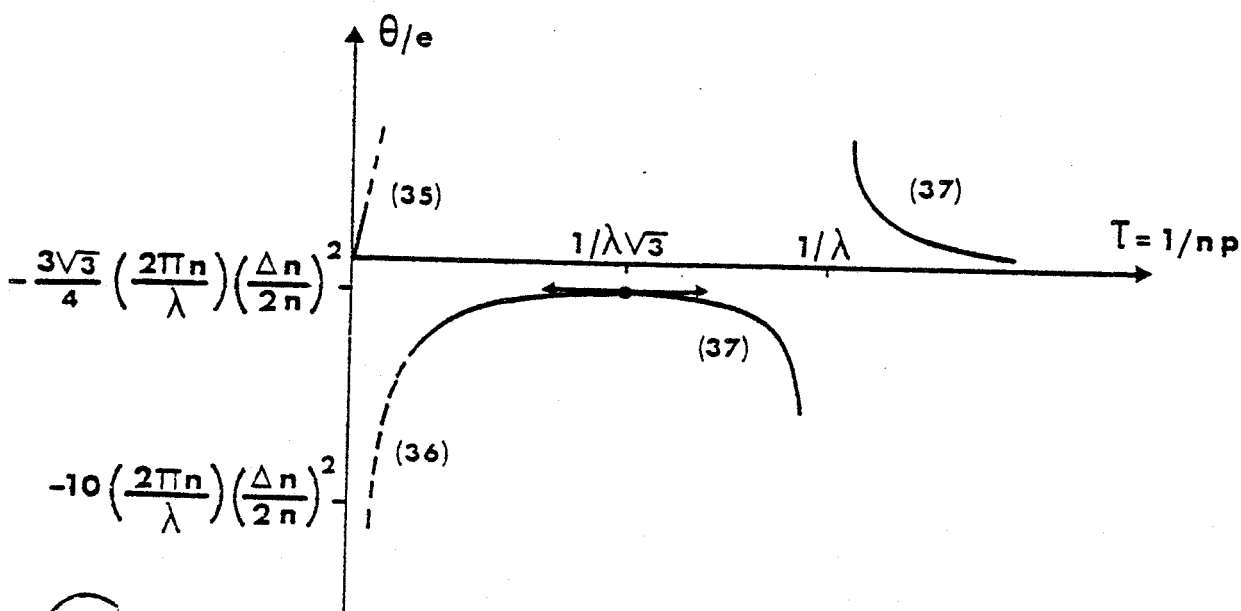
- la figure 5b donne les variations du pouvoir rotatoire en fonction de la torsion $\frac{1}{np}$ quand la longueur d'onde est constante ; aux faibles torsions, le pouvoir rotatoire suit la loi de C. MAUGUIN (35) et est proportionnel à la torsion $\frac{1}{np}$; il change ensuite de signe pour suivre la loi de de VRIES ((36) et (37)) : il passe par un minimum pour la torsion $\frac{1}{np} = \frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$ et change de nouveau de signe à la réflexion sélective ($\frac{1}{np} = \frac{1}{\lambda}$).

* La relation (36) est en fait une expression simplifiée de la relation (37) quand $\lambda/np \ll 1$.

** La quantité proportionnelle à la torsion spécifique $\tau = \frac{1}{np}$ sera appelée dans la suite la "torsion".



(a)



(b)

BUS
LILLE

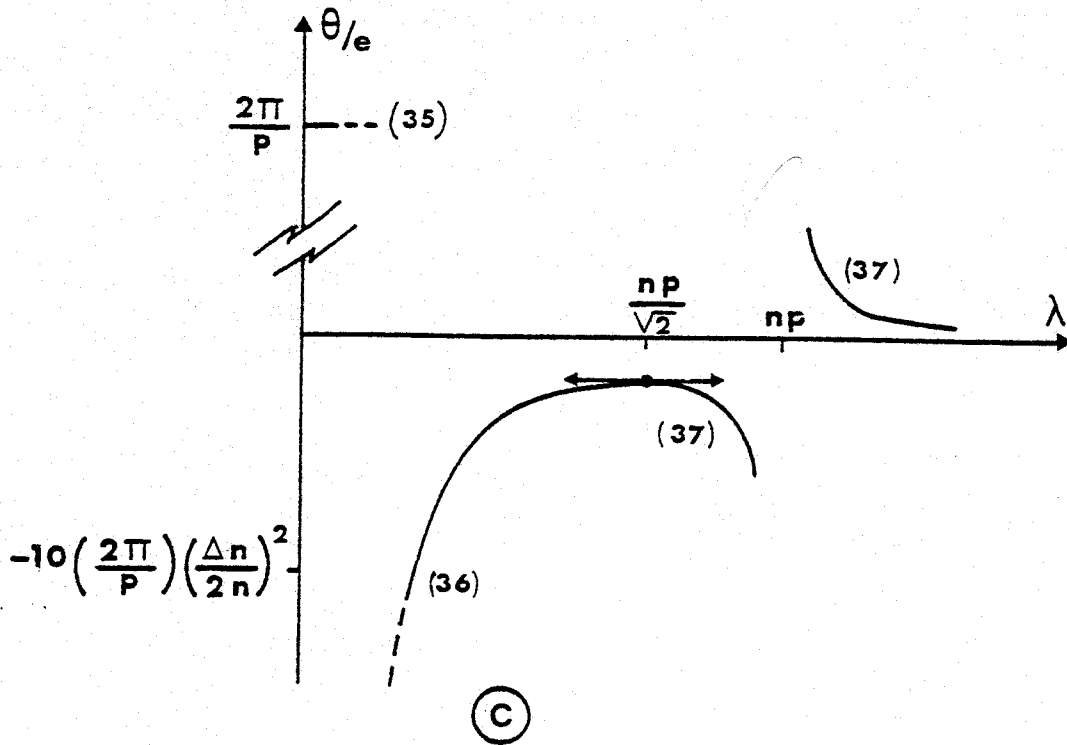


FIGURE 5 : Pouvoir rotatoire apparent dans le cas de torsions dextres (il faut changer les signes dans les cas de torsions sénestres) :

- a) variations avec le pas p quand la longueur d'onde λ est constante,
- b) variations avec la torsion $\frac{1}{np}$ quand la longueur d'onde λ est constante,
- c) variations avec la longueur d'onde λ quand le pas p est constant.

Les numéros indiqués renvoient aux expressions de MAUGUIN (35) et de de VRIES (36 et 37). Pour tracer les graphes de (35), (36) et (37), les valeurs numériques de n et Δn choisies sont telles que $\Delta n/2n = 0,1$.

- la figure 5c donne les variations du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde quand le pas est constant : aux faibles longueurs d'onde ($\lambda \ll \Delta n p$; cas de MAUGUIN (35)), le pouvoir rotatoire est constant et égal à $\frac{2\pi}{p}$. Aux longueurs d'onde grandes devant $\Delta n \frac{p}{2}$, la loi de variation est celle de de VRIES ; le pouvoir rotatoire passe par un minimum pour $\lambda = np/\sqrt{2}$. Il y a deux changements de signe : aux grandes longueurs d'onde : ($\lambda \sim \Delta n \frac{p}{2}$) et à la réflexion sélective ($\lambda = np$).

Dans le domaine intermédiaire entre celui des grands pas étudié par MAUGUIN ($p \gg \frac{\lambda}{\Delta n}$) et le domaine étudié par De VRIES ($p \ll \frac{\lambda}{\Delta n}$), les lois (35), (36) et (37) ne sont plus valables (chapitre III). Dans l'utilisation des courbes de la figure 5, il convient de ne pas trop s'approcher du domaine où $\frac{\lambda}{np} \sim \Delta n$ (traits discontinus sur la figure).

Enfin, les signes indiqués sur cette figure sont relatifs à des torsions dextres ; il convient de les changer pour des torsions sénestres.

2.2 Réflexion sélective.

C'est sans doute le phénomène optique le plus spectaculaire à observer sur ces phases. Décrit semble-t-il pour la première fois par F. STUMPF [38], ce phénomène a, depuis, été étudié par de nombreux auteurs [27, 39 par exemple] et a été expliqué par Hl. de VRIES [35].

Le phénomène de réflexion sélective peut être décrit ainsi : soit une lame à faces planes et parallèles, perpendiculaire à l'axe de torsion de la mésophase, et éclairée sous l'incidence normale. Une mésophase torse dextre de pas p réfléchit sélectivement les vibrations incidentes circulaires droites* de longueurs d'onde λ comprises entre $(n - \frac{\Delta n}{2}) |p|$ et $(n + \frac{\Delta n}{2}) |p|$; cette réflexion a un caractère tout à fait particulier : à l'inverse de la réflexion par un miroir, la vibration

* le vecteur représentatif de cette vibration tourne dans le sens des aiguilles d'une horloge pour un observateur qui reçoit la lumière.

réfléchi reste droite. Les vibrations circulaires gauches de ce domaine de longueurs d'ondes ne subissent pas cette réflexion et sont transmises [27,40]. Les phénomènes inverses sont observés dans le cas d'une mésophase sénestre.

3. ILLUSTRATIONS EXPERIMENTALES DES VARIATIONS DE CES PROPRIETES OPTIQUES

AVEC LA LONGUEUR D'ONDE ET LA TORSION.

Les relations entre ces propriétés optiques, la longueur d'onde et la torsion ont déjà fait l'objet de nombreuses études quantitatives : l'expression $\lambda = np$ de la longueur d'onde moyenne de la lumière réfléchi sélectivement fournit d'ailleurs une méthode de mesure du pas de torsion utilisée par de nombreux auteurs [41,42,43 par exemple] ; diverses études du pouvoir rotatoire près de la région de réflexion sélective (par exemple S. CHANDRASEKHAR [44] ou J.C.MARTIN [45]) montrent que la loi de DE VRIES (37) est respectée tant que λ/np n'est pas trop proche de 1 ; dans un autre domaine, celui des pas grands devant la longueur d'onde, la loi de proportionnalité entre le pouvoir rotatoire et le pas (figure 5a, (36)) est bien vérifiée ; de même la variation en $1/\lambda^2$ avec la longueur d'onde (par exemple par R. CANO [46,47]).

Il est hors de question d'apporter ici une vérification quantitative supplémentaire de ces propriétés. Par contre, ont été réalisées et étudiées au laboratoire des préparations microscopiques de cholestérique à texture planaire dans le plan desquelles le pas de torsion varie continuellement et de façon monotone (paragraphe 4.2). Il n'a pas été procédé à une étude quantitative précise des diverses propriétés optiques des mésophases torses (l'étalonnage du pas en tout point de ces préparations serait difficile), mais les observations qualitatives sont intéressantes : elles permettent de rendre compte en une seule expérience des variations des propriétés optiques avec la torsion et la longueur d'onde, pour tout le spectre de la lumière visible, et pour un très large domaine de variations de la torsion.

3.1 Préparations de contact à torsion variable.

Deux substances sont mises en contact par le procédé suivant [48] : quelques microgrammes du produit dont le point de fusion est le plus élevé sont placés entre lame (15x15x0,15 mm³ environ) et lamelle (4x4x0,15 mm³) de verre. Cette substance, portée à température de fusion, s'étale entre les deux lames de verre pour former une lame à faces planes et parallèles ; elle est ensuite recristallisée. Il importe que la quantité de substance soit telle qu'après fusion, environ la moitié seulement de la surface du couvre objet soit occupée. La seconde substance est alors placée à proximité de la moitié du couvre objet restée libre ; portée à son point de fusion, elle s'engage par capillarité sous la lamelle pour venir en contact avec la première substance. La préparation ainsi obtenue est portée à une température où elle est mésomorphe. La région de contact, si les mésophases sont miscibles en toutes proportions, présente toutes les compositions des mélanges de ces deux substances. Pour les mésophases torses, la torsion y a en général une variation continue et monotone entre les valeurs qu'elle prend pour chacun des corps purs ; en particulier, si les deux mésophases ont des sens de torsion différents, il existe une zone où le mélange est sans torsion ; cette zone adopte une texture différente de celle des régions torses et est de ce fait facilement observée.

3.2 Réflexion sélective de la lumière par les préparations de contact.

La longueur d'onde moyenne de la lumière réfléchie sélectivement en un point de la préparation est fonction de la valeur de la torsion en ce point :

$$\lambda_r = n|p| = \frac{1}{|\tau|} \quad (38)$$

Ce phénomène ne se produit pour la lumière visible que s'il existe dans la préparation des torsions telles que

$$0,4 \mu\text{m} < \frac{1}{|\tau|} < 0,75 \mu\text{m}$$

Il faut donc que l'un des corps purs ait une torsion suffisante ($\frac{1}{\tau} < 0,75 \mu\text{m}$). Si cette condition est réalisée et si les deux corps ont des sens de torsion opposés, la première couleur apparaissant à partir de la zone sans torsion est le rouge ; se succèdent ensuite les autres couleurs du spectre visible. C'est ce que montre la photomicrographie de la figure 6.

La lumière réfléchie est composée d'une part de la lumière blanche réfléchie par le dioptre d'entrée du couvre objet, qui est polarisée rectilignement comme la lumière incidente, et d'autre part de la lumière réfléchie sélectivement par le cholestérique. Pour supprimer la première (qui noie de blanc la lumière réfléchie sélectivement), il est nécessaire de croiser l'analyseur et le polariseur ; c'est ce qui est réalisé pour l'obtention de la figure 6. Les vibrations réfléchies sélectivement sont circulaires droites pour les torsions dextres et gauches pour les torsions sénestres. Elles sont éteintes par un analyseur circulaire -droit ou gauche- (l'emploi d'un filtre monochromatique facilite cette observation).

Quant à la lumière transmise en un point de la préparation, elle est composée d'une part, éventuellement, de la vibration circulaire inverse de celle réfléchie sélectivement, et dont la longueur d'onde est $\lambda_r = |np|$; et d'autre part des vibrations, appartenant à tout le reste du spectre de la lumière visible qui ont subi des rotations.

Du fait de la dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde, la lumière transmise par un analyseur est colorée ; à cause de la variation du pas, la couleur transmise varie d'un point à l'autre de la préparation. La présence de ces autres longueurs d'onde, pour lesquelles il y a un pouvoir rotatoire gêne donc en général l'observation en lumière transmise de la lumière correspondant à la réflexion sélective. Cette lumière peut cependant être observée dans les préparations où le pouvoir rotatoire est faible* : il suffit alors de croiser l'analyseur et le polariseur pour faire disparaître totalement les longueurs d'onde n'ayant pas subi

=====
* Les expressions (36) et (37) montrent que ceci est réalisé pour des substances à faible biréfringence (les épaisseurs réalisées ordinairement sont de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ quelles que soient les substances employées.
=====

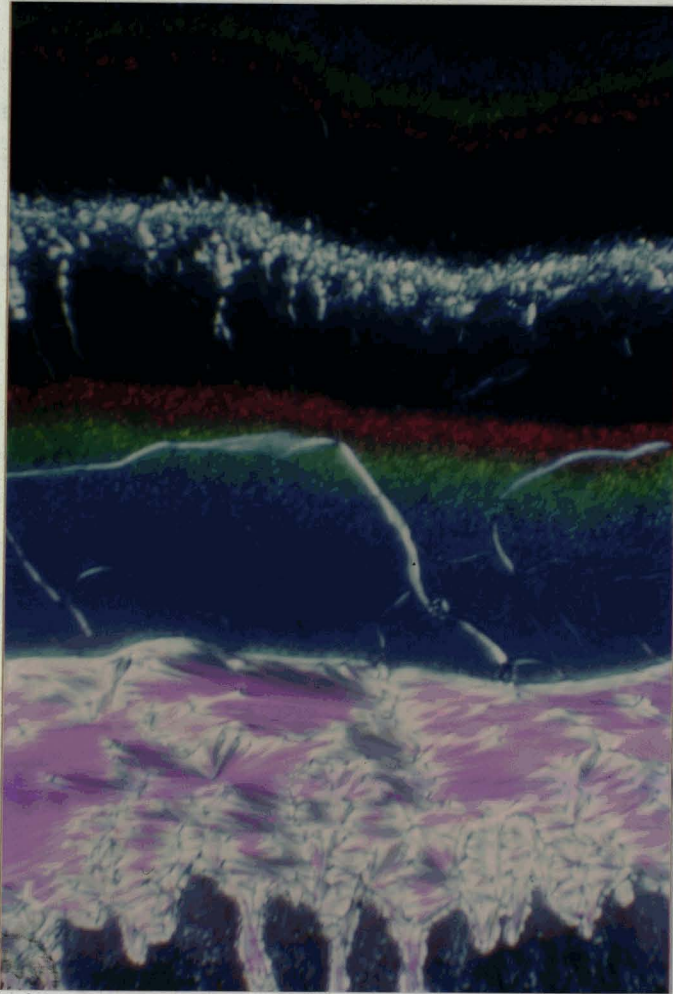
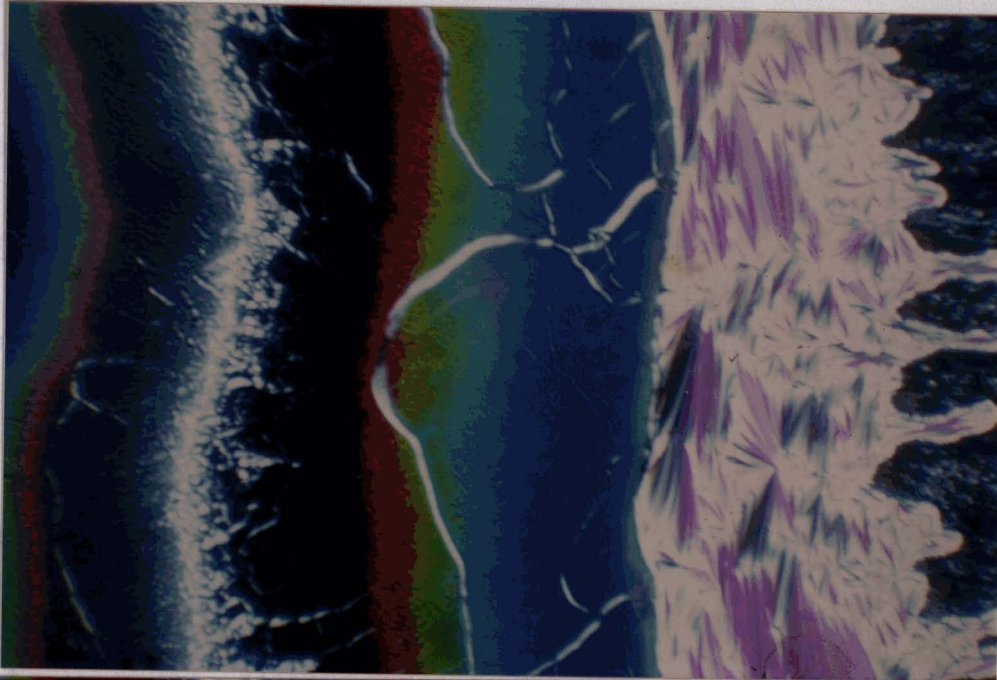


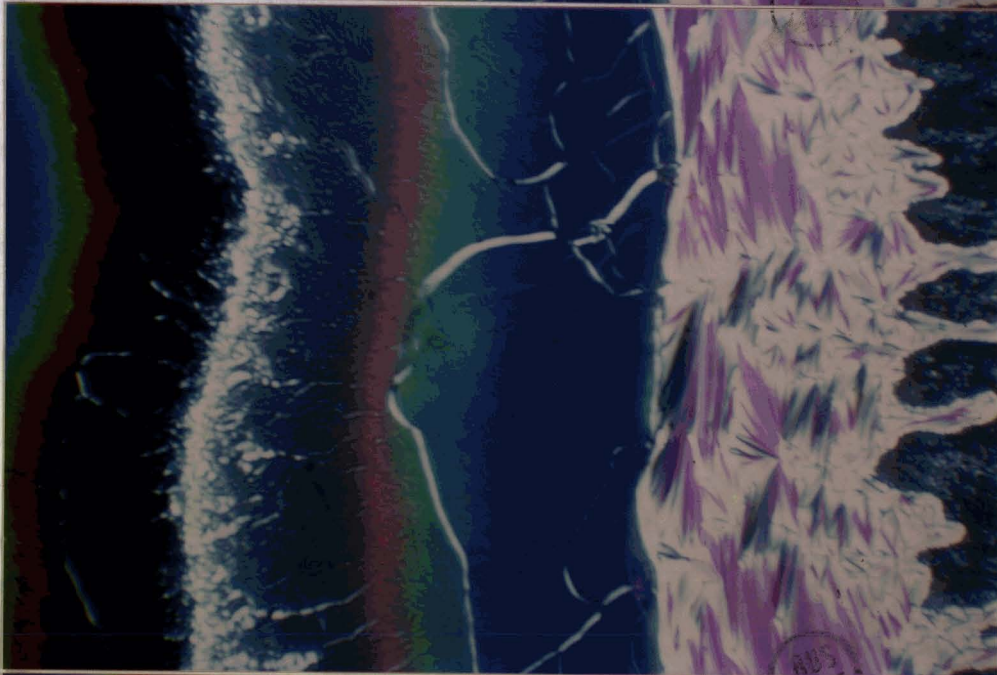
FIGURE 6 : Dispersion avec la torsion du phénomène de réflexion sélective. Photomicrographie d'une préparation de contact chlorure [49] - myristate de cholestérol [50] comportant un gradient de torsion, observée en lumière réfléchiée entre polars croisés, à 60°C. Les concentrations riches en myristate sont smectiques A.

FIGURE 7 : Dispersion avec la torsion du phénomène de réflexion sélective. La préparation de contact de la figure 6 est observée en lumière transmise :

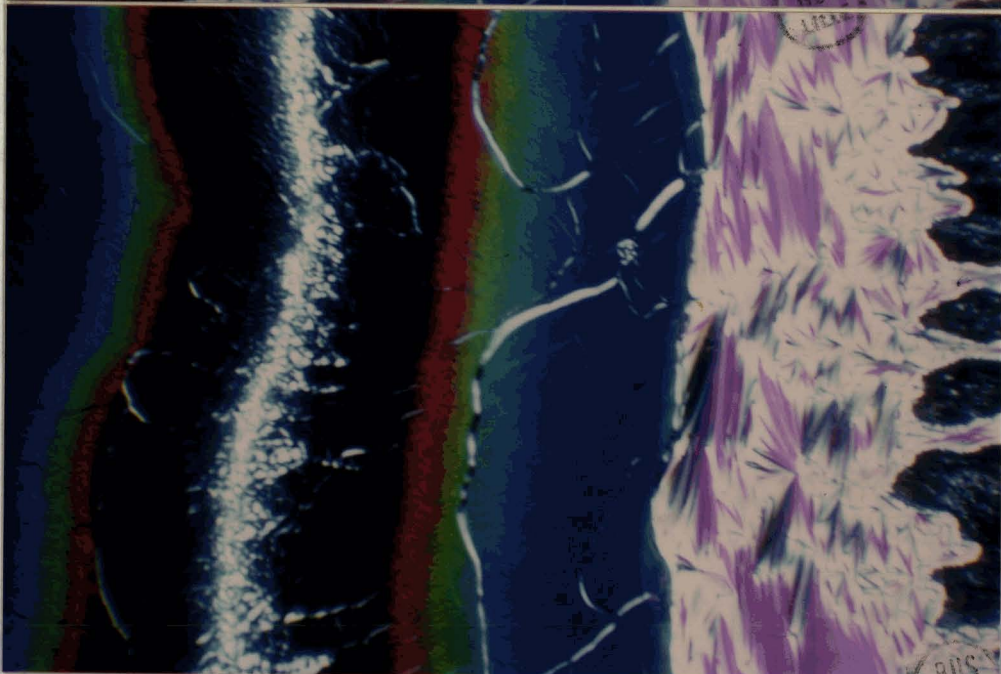
- a) entre polars croisés,
- b) l'analyseur est tourné à droite d'un angle de 2 degrés
- c) l'analyseur est tourné à gauche d'un angle de 2 degrés.



7c



7b



7a

RUS
LILL

la réflexion sélective. C'est ce qui est réalisé pour la figure 7 a.

3.3 Pouvoir rotatoire dans la zone quasi nématique ($\tau \leq \Delta n/2\lambda n$).

Le second phénomène observé dans ces préparations est le pouvoir rotatoire.

Dans les préparations de contact réalisées, il n'y a pas de traitement de surface des lamelles de verre utilisées pour orienter les molécules en contact. Le pouvoir rotatoire achromatique, égal à $\frac{2\pi}{p}$ quand la vibration incidente est parallèle à une ligne neutre de la face d'entrée ne peut donc être observé. Cette zone quasi nématique peut alors prendre les différents aspects suivants.

Elle est parfois constituée de monodomains à texture planaire juxtaposés [51] qui ont l'apparence de petites plages à biréfringence quasi rectiligne d'orientations différentes (figure 8) ; une rotation de la préparation y entraîne une forte variation de la couleur et de l'intensité de la lumière transmise.

Si, contrairement au cas précédent, les monodomains sont suffisamment petits pour ne pouvoir être résolus au microscope, la lumière émergente, résultant de toutes les orientations possibles des lignes neutres de la face d'entrée de la lame est alors fortement dépolarisée (comme sur la figure 7 par exemple).

Enfin, les molécules de certaines substances peuvent avoir une préférence à s'orienter perpendiculairement aux faces des lames de verre ; la zone nématique alors dite homéotrope forme dans ce cas une lame biréfringente uniaxe perpendiculaire à l'axe optique. En lumière tombant sous l'incidence normale, ses propriétés optiques sont analogues à celles d'un liquide isotrope. Aux abords immédiats de cette zone nématique homéotrope, le cholestérique présente très souvent des striations périodiques (finger prints) (figure 9).

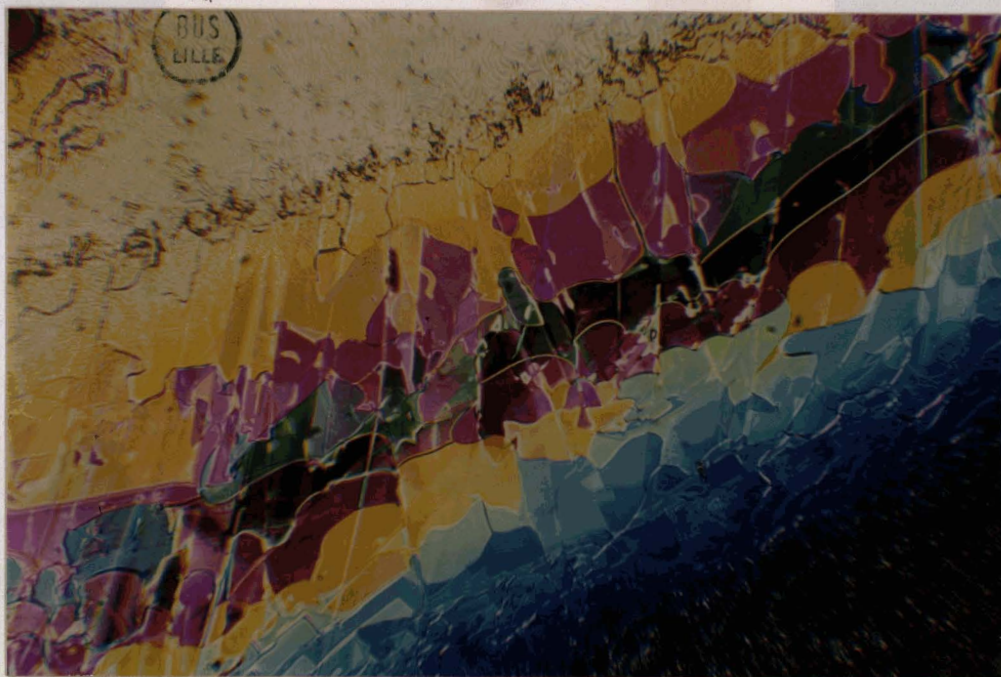


FIGURE 8 : Photomicrographie d'une préparation de contact, observée à 172°C en lumière transmise, d'entre les deux substances [52] :

- le p-méthoxycinnamate 3 β propyl 17 androstanol (N* dextre, en haut)
- et le p-méthoxycinnamate 3 β éthyl 17 androstanol (N* sénestre, en bas)

La zone nématique est constituée de petites plages à biréfringence rectiligne juxtaposées.

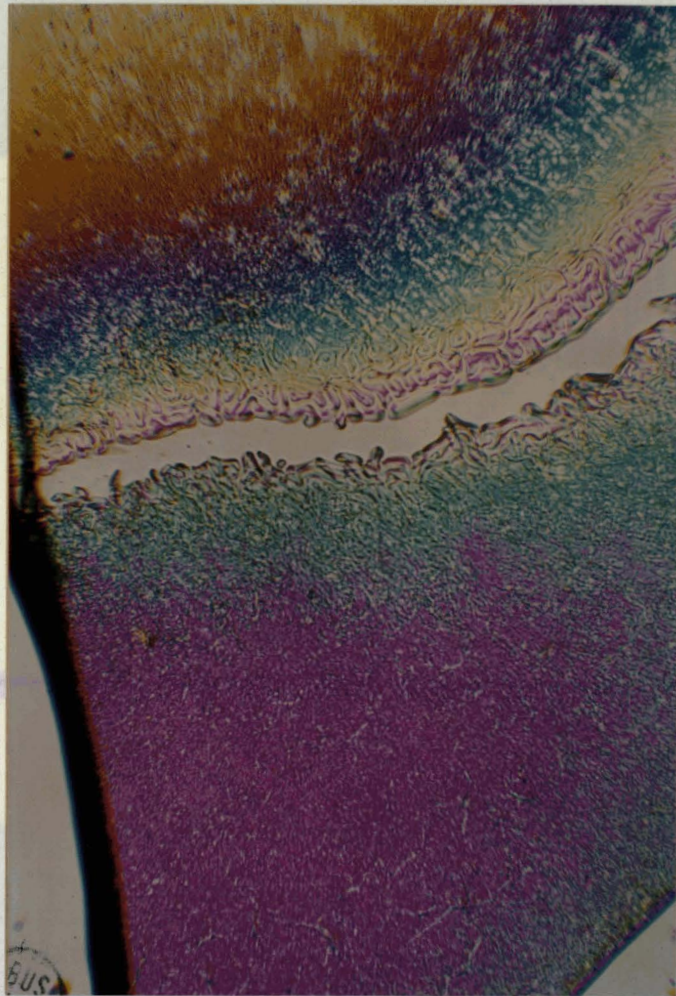


FIGURE 9 : Photomicrographie d'une préparation de contact, observée à 165°C en lumière transmise, entre les deux substances [52] :

- le p-méthoxycinnamate 3 β propyl 17 androstanol (N* dextre, en haut).
- et le p-méthoxycinnamate 3 β éthyl 17 androstanol (N* sénestre, en bas).

La zone nématique a une orientation homéotrope ; près de la zone nématique, le cholestérique présente des striations périodiques.

Enfin, dans les préparations de contact réalisées, le liseré nématique peut avoir les largeurs très diverses.

Elle est fonction de la variation de la torsion dans la préparation : la largeur Δx d'une région où la torsion est inférieure à $\Delta \tau$ est telle que :

$$\Delta x = \Delta \tau / \left(\frac{d\tau}{dx} \right)_{\tau=0}$$

où $\left(\frac{d\tau}{dx} \right)_{\tau=0}$ est le gradient de torsion au voisinage de la zone de torsion nulle.

D'autre part, la zone quasi nématique est celle où le pouvoir rotatoire est achromatique, c'est à dire où les torsions sont inférieures à $\Delta \tau = \Delta n / 2\lambda n$. La largeur du liseré nématique varie donc comme la quantité

$$\Delta x = \frac{\Delta n}{2\lambda n \left(\frac{d\tau}{dx} \right)_{\tau=0}} \quad (39)$$

elle dépend d'une part du gradient de torsion, c'est à dire de la torsion des deux corps purs et du temps durant lequel les deux substances ont diffusé l'une dans l'autre ; d'autre part, elle est proportionnelle à Δn ; les substances à faible biréfringence (figure 7) montrent donc généralement des liserés plus étroits que les substances à biréfringence élevée (figure 9). L'obtention de monodomains nématiques de grandes dimensions (figure 8) nécessite des temps de diffusion importants.

3.4 Pouvoir rotatoire dans les zones de torsions plus importantes ($\tau > \Delta n / 2\lambda n$).

Sauf dans le domaine de réflexion sélective, aux torsions plus importantes, le pouvoir rotatoire est pratiquement indépendant de l'orientation des molécules de la face d'entrée et varie, avec la longueur d'onde et la torsion selon la loi de de VRIES

$$\Omega(\lambda, \tau) = - \frac{\pi (\Delta n)^2}{4n} \frac{1}{\lambda^2 \tau (1 - \lambda^2 \tau^2)}$$

Les phénomènes observés dans ces préparations sont liés à la dispersion avec la longueur d'onde et à la variation avec la torsion de la rotation du plan de polarisation de la lumière. Pour les épaisseurs réalisées ordinairement ($\approx 10 \mu\text{m}$), ces rotations, proportionnelles à $(\Delta n)^2$, dépendent beaucoup de la valeur de la biréfringence Δn ; ceci conduit à distinguer les substances suivant la valeur de leur biréfringence.

3.4.1 Cas des substances à faible pouvoir rotatoire.

Ce sont les substances où la biréfringence Δn est faible (de l'ordre de 0,01). Leur zone de contact présente en général un liseré nématique étroit (paragraphe 3.3). Dans ces préparations éclairées en lumière blanche, sont situées, de part et d'autre et à une certaine distance de ce liseré, les deux bandes irisées caractéristiques de la réflexion sélective ; celles ci peuvent être observées aussi bien en réflexion qu'en transmission (les couleurs sont nettes entre polariseurs croisés : paragraphe 3.2, figures 6 et 7a). Ailleurs, les rotations sont trop faibles, la dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde n'est pas observable et la préparation est grise. Par contre, la variation du pouvoir rotatoire avec la torsion est observée et est en bon accord avec la loi de DE VRIES (figure 5b) : les intensités transmises par un analyseur rectiligne tournant montrent que la rotation est maximale près du liseré sans torsion et atteint quelques degrés ; elle passe par un minimum de valeur quasi-nulle dans une région comprise entre le liseré et la zone irisée pour croître de nouveau aux abords de celle-ci ; le changement de signe au passage de la zone irisée est observé ; aux torsions plus importantes, les rotations tendent vers zéro. Ces valeurs sont confirmées par le calcul : si l'épaisseur de la préparation est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ pour $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$, les rotations sont de l'ordre de 10° pour $\lambda\tau = \Delta n/n$ et $0,2^\circ$ pour $\lambda\tau = 1/\sqrt{2}$. Les signes des rotations peuvent aisément être déterminés à l'aide de petites rotations de l'analyseur : pour les torsions dextres, le pouvoir rotatoire est négatif entre la zone nématique et la zone de réflexion sélective ; il est positif aux torsions supérieures à ceux de la zone de réflexion. Ces signes sont opposés pour les torsions sénestres.

3.4.2 Ces des substances à pouvoir rotatoire élevé en lumière monochromatique .

Ce sont les substances où la biréfringence Δn est élevée. Dans ces préparations, les rotations sont beaucoup plus importantes : pour une épaisseur égale à 10 μm , elles sont égales à 100 et 20 degrés quand $\lambda\tau = \frac{\Delta n}{n}$ et $\lambda\tau = 1/\sqrt{2}$, si Δn est égal à 0,1 ; et à 200 et 80 degrés si Δn est égal à 0,2.

Etant donnés ces ordres de grandeur, il n'est pas immédiat de déterminer ici le signe du pouvoir rotatoire car une orientation de l'analyseur n'est définie qu'à 180° près. L'étude de la variation du pouvoir rotatoire avec la torsion est donc plus délicate que dans le cas des substances à faible pouvoir rotatoire étudiées au paragraphe précédent.

Il est cependant possible de suivre les variations du pouvoir rotatoire avec la torsion à l'aide de rotations de l'analyseur : soit α l'angle correspondant à la direction d'extinction de l'analyseur ; des franges sombres apparaissent aux endroits de la préparation pour lesquels la rotation θ du plan de polarisation de la lumière est égale à $\alpha + k\pi$. Soient f_1 , f_2 et f_3 trois de ces franges situées, du côté des torsions dextres, aux endroits où la torsion est égale à τ_1 , τ_2 et τ_3 (figure 10a) ; les deux premières sont situées entre la zone nématique ($\tau = 0$) et la zone de réflexion sélective ($\tau = \frac{1}{\lambda}$) et de part et d'autre de la région intermédiaire où la torsion est égale à $\frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$; la troisième frange est située au delà de la zone de réflexion sélective ($\tau_3 > \frac{1}{\lambda}$) *

* En toute rigueur, chacune de ces trois franges peut être accompagnée de franges satellites qui se resserrent vers le liseré nématique et vers la zone de réflexion sélective (par exemple en τ'_1 et τ'_2 sur la figure 10a) ; elles correspondent à des rotations du plan de polarisation différent d'un nombre entier de demi tours ; elle n'apparaissent en général que dans les préparations où le pouvoir rotatoire est très important ($\Delta n \sim 0,3$), et pourraient apparaître dans des préparations plus épaisses.

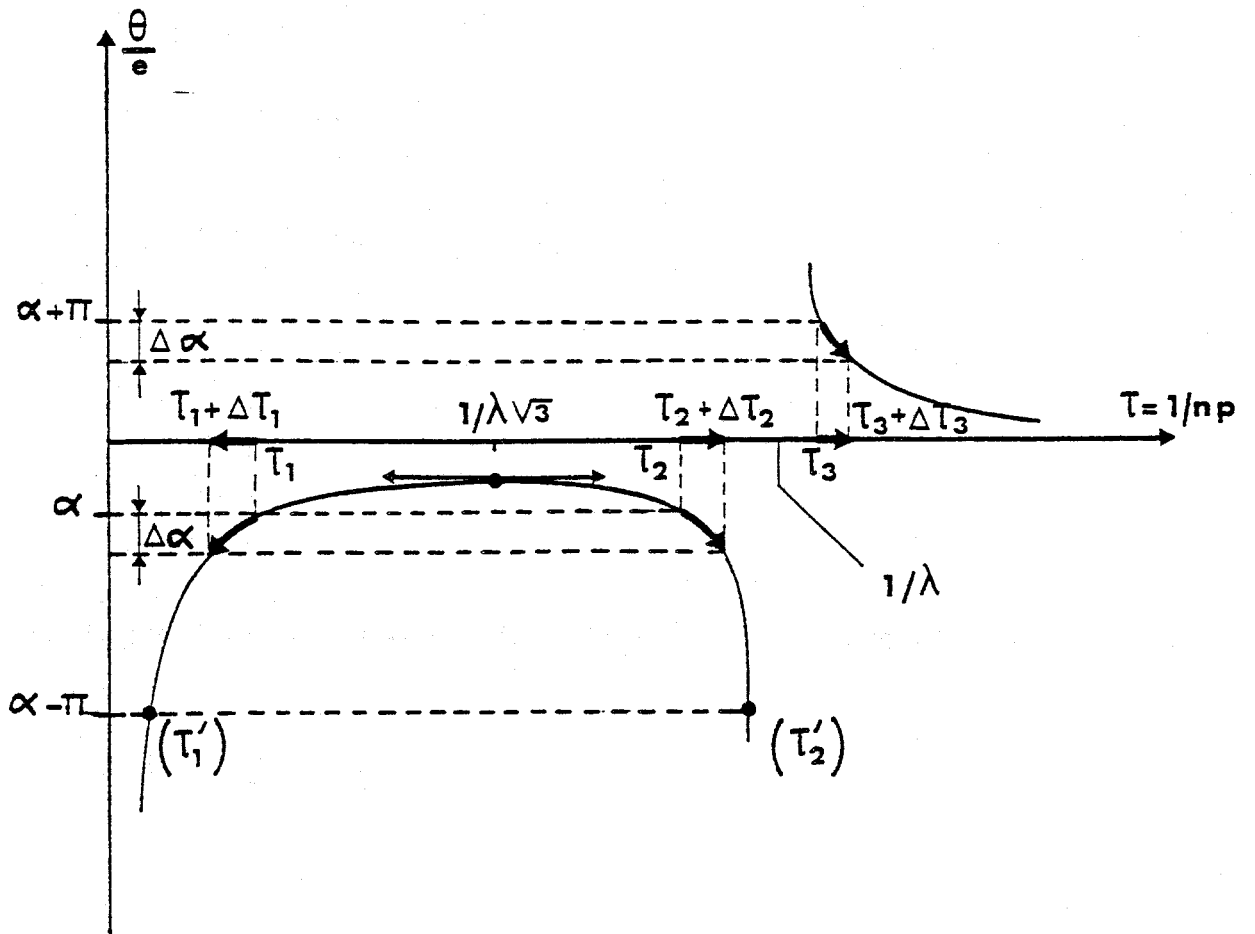


FIGURE 10a : Pour une position (α) de l'analyseur, des franges sombres apparaissent du côté des torsions dextres aux torsions τ_1 , τ_2 , τ_3 . Une rotation dextre $\Delta\alpha$ de l'analyseur déplace ces franges de $\Delta\tau_1$, $\Delta\tau_2$ et $\Delta\tau_3$ dans le sens indiqué par les flèches. Des déplacements de même sens sont provoqués du côté des torsions sénestres par une rotation sénestre de l'analyseur.



Si l'analyseur est tourné à droite d'un angle $\Delta\alpha$ (négatif), la frange f_1 se rapproche du liseré nématique (le pouvoir rotatoire est une fonction croissante de la torsion quand celle-ci est inférieure à $1/\lambda\sqrt{3}$) ; au contraire, les franges f_2 et f_3 s'en éloignent (le pouvoir rotatoire est alors une fonction décroissante de la torsion). Si l'analyseur est tourné à gauche, les déplacements de ces franges sont opposés. Du côté des torsions dextres, une rotation droite de l'analyseur fait donc diverger les franges d'une région intermédiaire entre le liseré nématique et la région de réflexion sélective où $\tau = 1/\lambda\sqrt{3}$. Une rotation sénestre de l'analyseur fait au contraire converger ces franges vers cette même région. Les effets sont opposés du côté de la préparation où les torsions sont sénestres (figure 10b). Les mouvements de franges observés dans ces préparations de torsion variable illustrent donc bien les variations du pouvoir rotatoire avec la torsion donnée par la figure 5b : aux torsions positives ou dextres, c'est une fonction croissante de la torsion quand celle-ci est comprise entre 0 et $1/\lambda\sqrt{3}$, et décroissante quand celle-ci est comprise entre $1/\lambda\sqrt{3}$ et $1/\lambda$, et quand elle est supérieure à $1/\lambda$. Aux torsions sénestres, les sens de variation sont opposés : le pouvoir rotatoire est une fonction impaire de la torsion.

Il est intéressant de faire varier maintenant la longueur d'onde : l'emploi d'un filtre interférentiel de 200 Å de largeur de bande passante ajustable entre 4 000 et 7 500 Å (Leitz) permet de faire varier continuellement la longueur d'onde d'observation, la source employée étant une source de lumière blanche. Il est alors observé que, quand la longueur d'onde est augmentée, la région où convergent (ou divergent) les franges s'approche de la zone sans torsion ; ceci est en bon accord avec la valeur $\tau = \frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$ qui est inversement proportionnelle à la longueur d'onde ; d'autre part, cette convergence (ou divergence) des franges se réalise pour des valeurs décroissantes (en valeurs absolues) de la rotation θ : en effet, pour $\tau = 1/\lambda\sqrt{3}$, le pouvoir rotatoire passe par une valeur minimale (figure 5b) égale en valeur absolue à $\frac{3}{4} \sqrt{3} \left(\frac{\Delta n}{2n}\right)^2 \frac{2\pi n}{\lambda}$ qui est inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

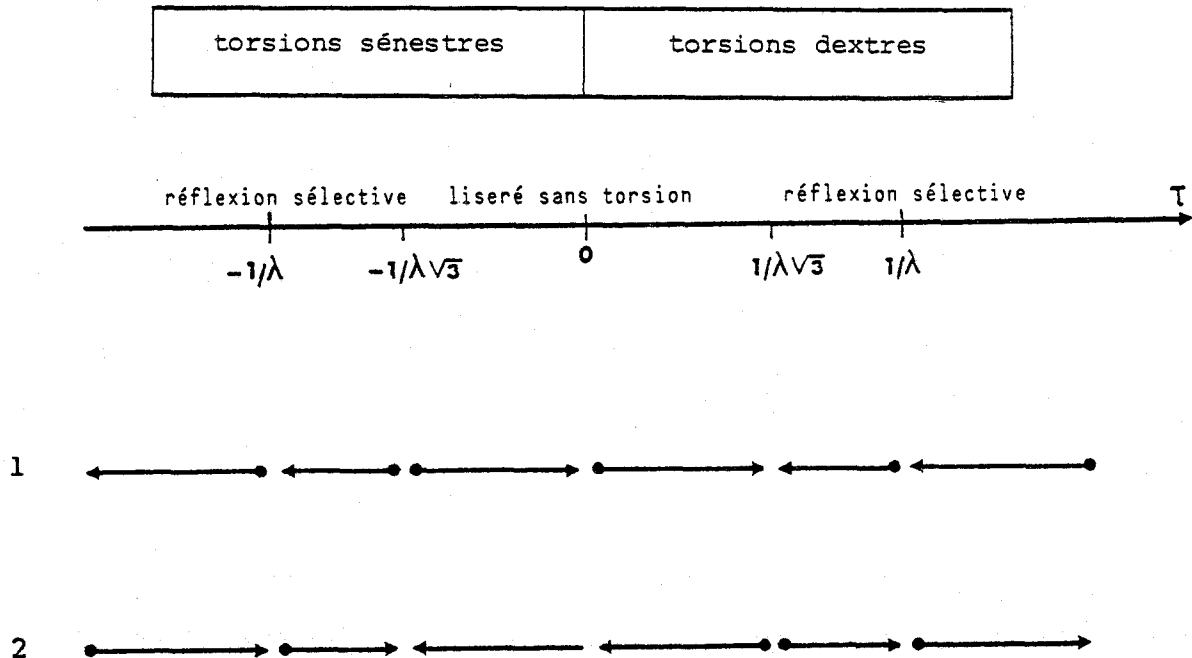


FIGURE 10b : Sens de déplacement des franges dans une préparation de contact observée entre polariseur et analyseur rectilignes, en lumière monochromatique.

- 1- Une rotation sénestre de l'analyseur fait converger ces franges dans une région intermédiaire entre le liseré nématique et la zone de réflexion sélective du côté des torsions dextres. Elles divergent au contraire du côté des torsions sénestres.
- 2- Les mouvements de ces franges sont opposés dans le cas d'une rotation dextre de l'analyseur.

Les bandes isochromes observées quand la lumière incidente est blanche se déplacent de la même façon.

3.4.3 Cas des substances à pouvoir rotatoire élevé éclairées en lumière blanche.

Comme les rotations sont importantes et que le pouvoir rotatoire dépend de la longueur d'onde, la dispersion du pouvoir rotatoire est visible en lumière blanche : la préparation est de ce fait colorée quand elle est observée entre polariseurs. D'autre part, étant donné que la torsion varie avec la composition et que le pouvoir rotatoire est fonction de la torsion, la couleur de la préparation varie avec la torsion : des bandes isochromes se succèdent parallèlement à la zone de contact et dessinent des courbes d'égales concentrations dans une préparation isotherme.

Une rotation de l'analyseur déplace ces bandes colorées perpendiculairement à la zone de contact. L'explication de ces déplacements est la même que celle des déplacements des franges sombres observées en lumière monochromatique : en effet, ce qui a été dit des franges sombres est également vrai pour les franges claires en lumière monochromatique, c'est à dire pour les bandes isochromes en lumière blanche. Ainsi, lors d'une rotation de l'analyseur, les bandes isochromes convergent ou divergent dans une zone intermédiaire entre le liseré nématique et la région de réflexion sélective (figure 11) suivant les lois énoncées au paragraphe précédent (figure 10b).

Il convient maintenant d'analyser l'ordre de succession, quand l'analyseur est fixe, de ces bandes colorées. Ceci revient à analyser la variation de la longueur d'onde λ transmise avec la torsion τ , pour une position de l'analyseur, c'est à dire pour une valeur donnée du pouvoir rotatoire. Il suffit pour cela d'étudier la relation :

$$\Omega(\lambda, \tau) = - \frac{\pi (\Delta n)^2}{4n} \frac{1}{\lambda^2 \tau (1 - \lambda^2 \tau^2)} = \text{constante} \quad (40)$$

Le graphe des variations de λ avec τ est donné en figure 12 pour diverses valeurs du pouvoir rotatoire. Ces courbes isogyres montrent que la longueur d'onde transmise est en général une fonction décroissante

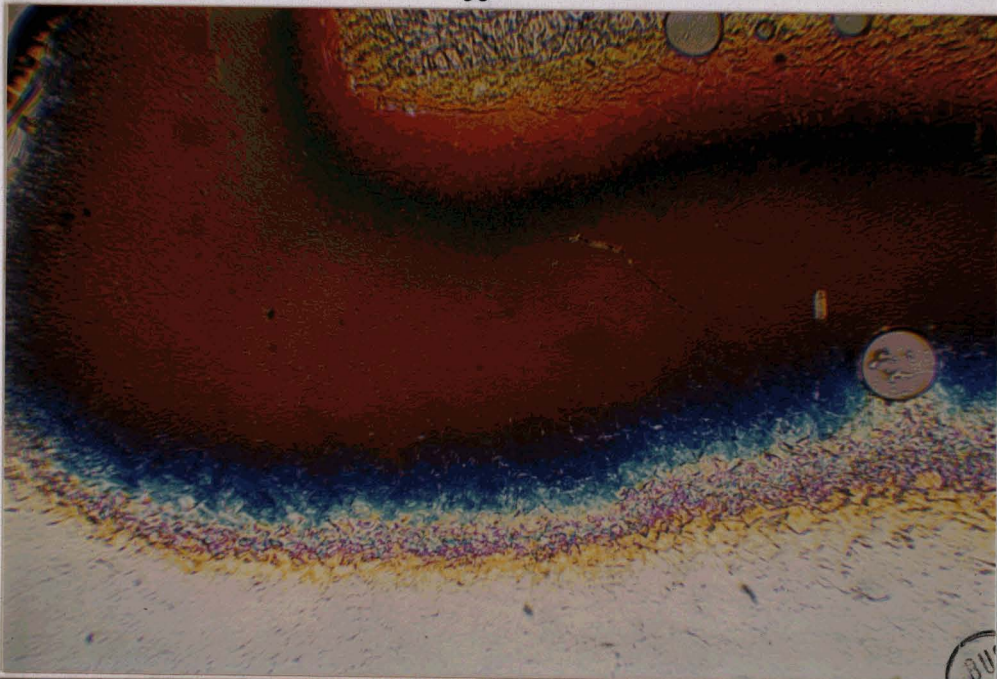
FIGURE 11 : Photomicrographies, pour trois positions voisines de l'analyseur, d'une préparation de contact, observée à 200°C, des deux matériaux [52] :

- p-méthoxycinnamyloxy-3 β diméthyl 17,17a 18-nor D homo (5 α) androsta-triène 13,15,17 (17a) (N* dextre, en haut).
- p-méthoxycinnamyloxy 3 β éthyl 17 androstanol (N* sénestre, en bas).

La biréfringence de ces substances est plus importante que celle des substances des figures 6 et 7. Les bandes isochromes situées hors du domaine de réflexion sélective (R) sont dues à la dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde, et à sa variation avec la torsion.

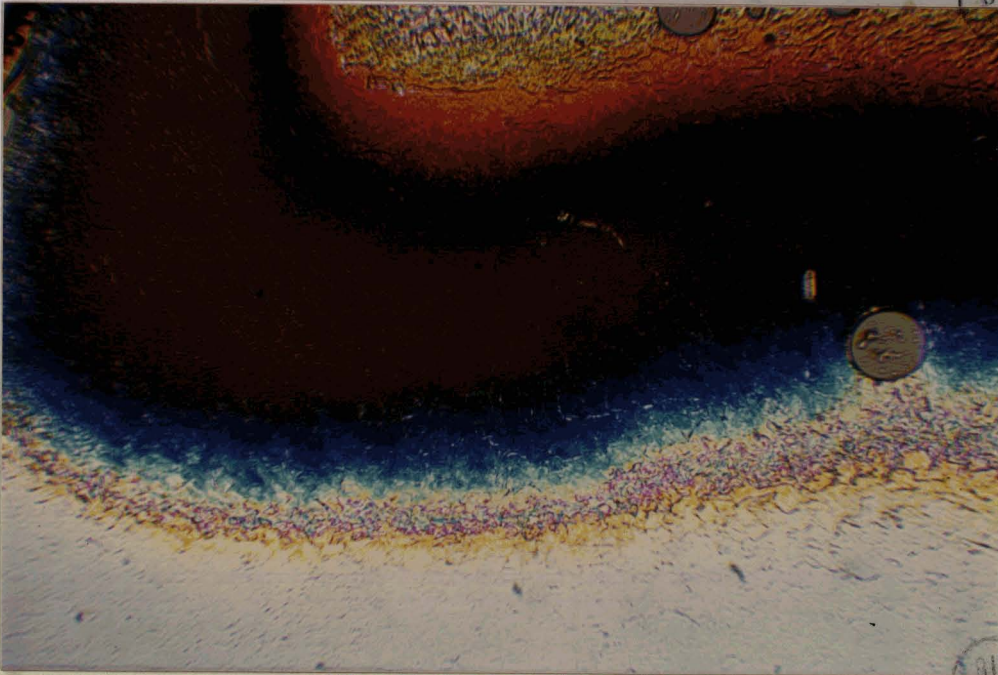
Une rotation droite (a \rightarrow b \rightarrow c) de l'analyseur fait diverger ces isochromes dans une zone de torsions dextres (D) intermédiaire entre la zone sans torsion (N) et le domaine de réflexion (R).

11c



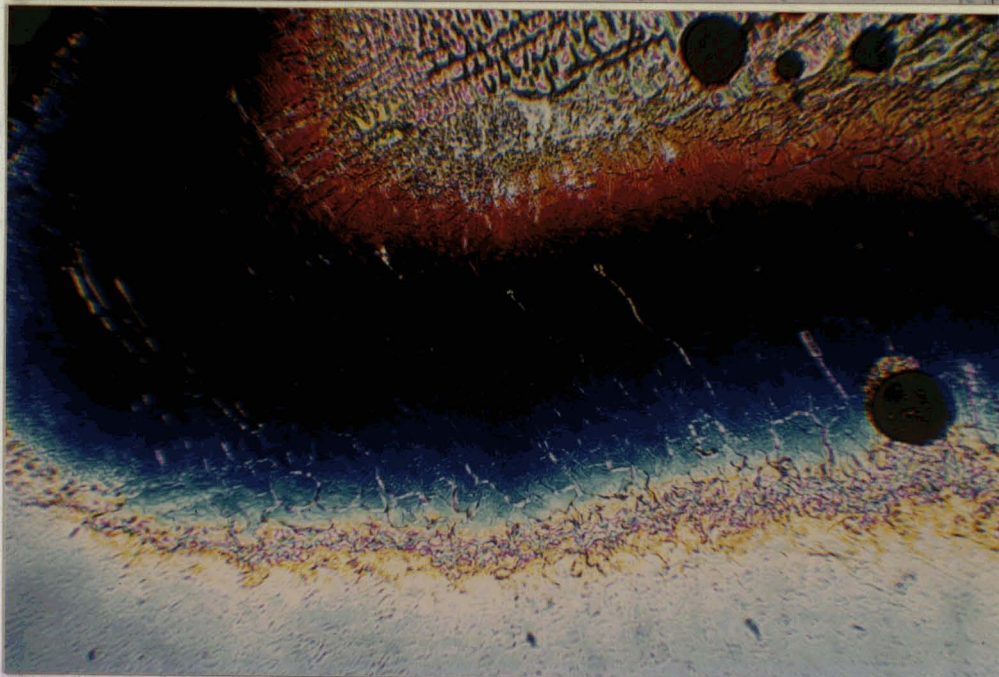
R
D
N

11b



R
D
N

11a



R
D
N

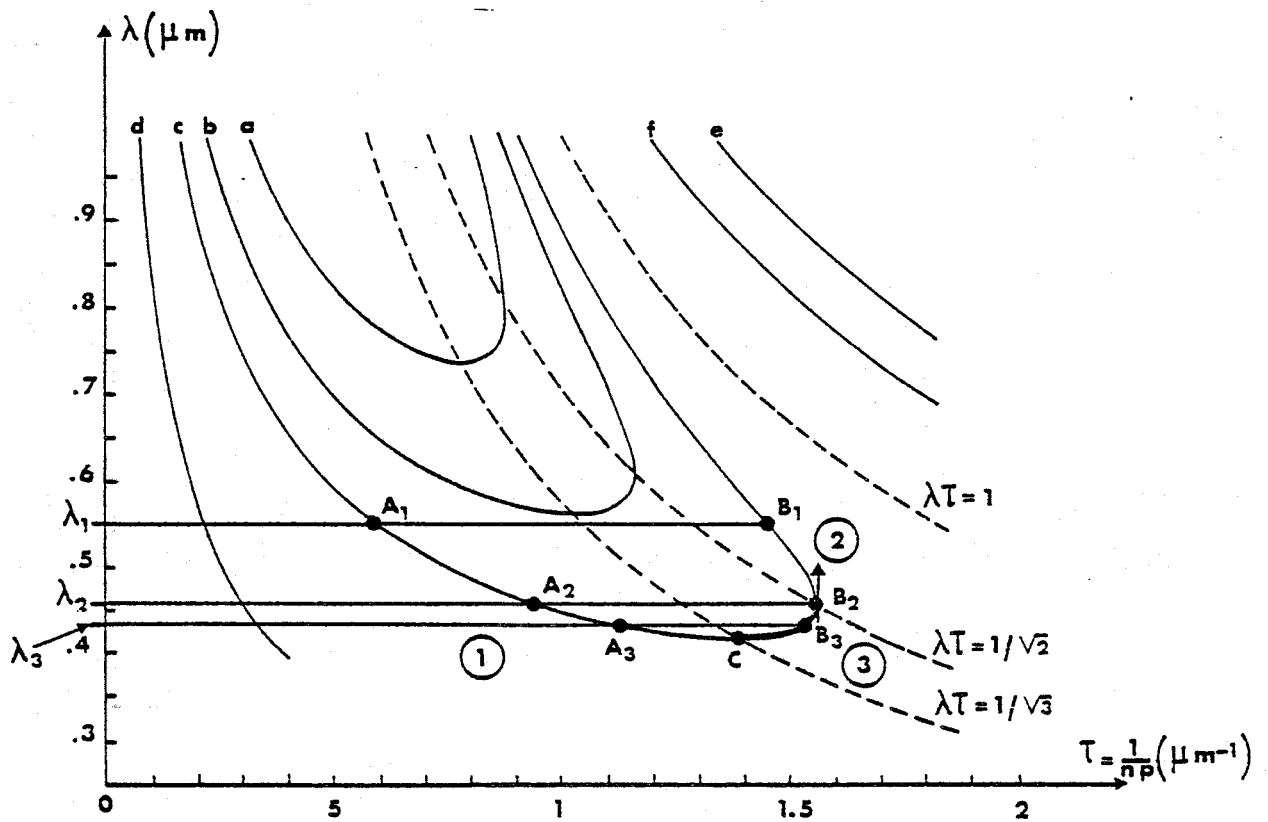


FIGURE 12 : Variations, avec la torsion, des longueurs d'onde transmises par une préparation de contact éclairée en lumière blanche, dans le cas où la dispersion rotatoire est visible. Les courbes a, b, c, d, e et f correspondent respectivement à des pouvoirs rotatoires de $-1,1$; $-1,4$; $-1,9$; -11 ; $+0,3$ et $+0,6$ degrés par micron si la biréfringence est égale à $0,1$.



de la torsion, sauf dans un petit domaine : $\frac{1}{\sqrt{3}} < \lambda\tau < \frac{1}{\sqrt{2}}$.

A partir du liseré sans torsion, l'ordre de succession des couleurs observées dans ces préparations de contact est effectivement celui des longueurs d'onde décroissantes (figure 13). Elles varient en général plus rapidement près du liseré nématique, comme le confirme l'examen de la pente des courbes de la figure 12.

Il n'est par contre pas possible d'observer en lumière blanche l'inversion, pour $\frac{1}{\sqrt{3}} < \lambda\tau < \frac{1}{\sqrt{2}}$ de l'ordre de succession de ces couleurs ; en voici la raison :

cette inversion vient du fait que dans les portions 1 et 2 d'une même isogyre (figure 12, courbe c) λ décroît avec la torsion τ , alors que λ croît dans la portion 3 ; sa non observation en lumière blanche est due au fait que d'une part, en un point de la préparation impliquant la région 3 de l'isogyre, l'analyseur transmet un autre domaine de longueurs d'onde visibles appartenant à la région 2 ; d'autre part, dans cette région, le pouvoir rotatoire est minimum (figure 5), les rotations γ sont faibles (10 à 20°) ainsi que la dispersion avec la longueur d'onde. Ces deux phénomènes conjugués élargissent le spectre transmis ; cet endroit de la préparation est alors peu coloré et l'observateur ne peut apprécier une variation de la longueur d'onde moyenne transmise.

L'emploi du filtre interférentiel de longueur d'onde ajustable permet de réaliser cette observation :

Soit une première longueur d'onde λ_1 , ordonnée des deux points A_1 et B_1 de l'isogyre C (figure 12) ; les abscisses de ces deux points sont les torsions des deux zones éteintes de la préparation.

Si λ_1 décroît, A_1 et B_1 se déplacent vers A_2 et B_2 , et les zones éteintes se déplacent d'abord vers les torsions croissantes jusqu'à ce que la longueur d'onde atteigne la valeur λ_2 .

Si la longueur d'onde continue de décroître sous la valeur λ_2 (soient λ_3 et les deux points A_3 et B_3), A_3 se déplace toujours dans le sens des torsions croissantes (de A_2 à C) ; par contre B_3 se déplace de B_2 à C dans le sens des torsions décroissantes, ce qui est caractéristique de la partie 3 de l'isogyre qui est une fonction croissante de la longueur d'onde.

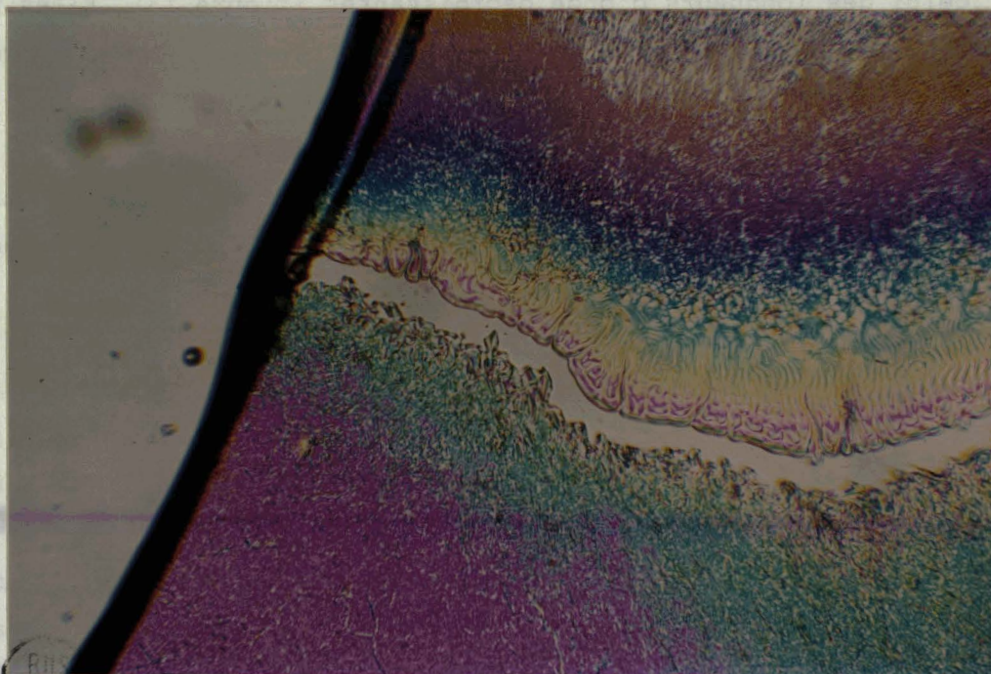


FIGURE 13 : Photomicrographie d'une préparation de contact, observée à 165°C en lumière transmise, entre les deux substances [52] :

- le p-méthoxycinnamate 3 β propyl 17 androstanol (N* dextre, en haut)
- et le p-méthoxycinnamate 3 β éthyl 17 androstanol (N* sénestre, en bas).

Dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde et la torsion. Du côté de la première substance, et à partir du liseré sans torsion, l'ordre de succession des couleurs est celui des longueurs d'onde décroissantes.

4. UTILISATION DES PROPRIETES OPTIQUES POUR LA MESURE DE LA TORSION.

Les relations entre la structure des molécules chirales et l'hélicité induite sont actuellement un sujet de préoccupation de nombreux chimistes [53-57]: J.P. BERTHAULT* cherche à définir le pouvoir torsadant de molécules chirales et analyse les influences du soluté, du solvant sur la torsion induite [56]. De même J. MALTHETE* et B. SOULESTIN** tentent de dégager les lois régissant le sens -droit ou gauche- de cette torsion, en étudiant divers dérivés cholestériques et quelques smectiques C torsés [53]. B. SOULESTIN publiera prochainement une classification plus étendue [58].

Ces travaux, effectués en étroite collaboration, ont nécessité la mise au point d'une méthode commode de mesure de la torsion.

4.1 Mesure de la valeur absolue du pas de torsion.

L'étude présentée par J.P. BERTHAULT dans sa thèse [56] montre que la méthode du coin de Grandjean [59] -Cano [46] (chapitre III, paragraphe 7.1.2) est sans doute la plus commode et la plus précise pour mesurer le module du pas de torsion des cholestériques. M. BRUNET-GERMAIN utilise la même technique pour les smectiques C torsés [60].

4.2 Différentes méthodes de détermination du sens de torsion.

De nombreuses méthodes permettent de déterminer le sens de torsion d'une mésophase, par exemple : l'observation de la lumière circulaire qu'elle réfléchit sélectivement, le sens de son pouvoir rota-

* J. MALTHETE et J.P. BERTHAULT ont effectué leurs travaux au Collège de France, au sein du Laboratoire de Chimie Organique des Hormones dirigé par le Professeur J. JACQUES.

** B. SOULESTIN appartient au Laboratoire de Physique des Stases Anisotropes de l'Université de Lille 1.

toire apparent, la variation, avec la composition, de la longueur d'onde moyenne de la lumière réfléchie sélectivement par les mélanges homogènes de la substance étudiée avec une substance de sens de torsion connu [61-63]. L'observation d'une ligne de disclinaison en forme de double spirale qui apparaît quand la mésophase est placée entre un verre plan imposant un alignement planaire des molécules, et une lentille sphérique imposant un alignement concentrique est une autre méthode [64].

L'examen d'une préparation de contact entre la substance étudiée et un corps de référence de sens de torsion connu est un procédé rapide [65] : en effet, si les deux mésophases ont des sens de torsion différents, il existe une zone où le mélange est sans torsion. Les sens de torsion relatifs de deux mésophases peuvent ainsi être déterminés ; la détermination du sens de torsion absolu d'une substance nécessite donc l'utilisation d'une substance de référence.

Ce procédé a d'abord été utilisé tel quel dans le laboratoire pour déterminer les sens de torsion de nombreux cholestériques, à l'aide de quelques substances de référence bien connues [53].

Les phénomènes optiques qui apparaissent dans ces préparations et qui ont été analysés au paragraphe précédent sont caractéristiques du signe et des variations de la torsion dans la préparation. Leur analyse permet donc en principe de déterminer le sens de torsion d'une substance sans avoir recours à une substance de référence.

4.3 Détermination des sens de torsion absolus par l'observation d'une préparation de contact.

Dans les préparations de contact réalisées sur des lamelles qui n'ont pas subi de traitement de surface orientant les molécules, le pouvoir rotatoire apparent suit la loi de DE VRIES ((36), (37), figure 5b) : en particulier, il est négatif ou dextre pour les torsions dextres comprises entre $\tau = 0$ et $\tau = \frac{1}{\lambda}$ et change de signe pour des torsions plus importantes ; ces signes sont opposés pour les torsions sénestres.

Pour déterminer les sens de torsion absolus des mélanges situés de part et d'autre de la zone sans torsion ($\tau = 0$) dans une préparation de contact de deux substances de torsions opposées, il suffit donc de déterminer les sens du pouvoir rotatoire entre la région sans torsion ($\tau = 0$) et les zones de réflexion sélective ($\tau = \frac{1}{\lambda}$) :

- la torsion est dextre du côté du liseré sans torsion qui présente, au voisinage immédiat de ce liseré, un pouvoir rotatoire dextre.

- elle est sénestre du côté du liseré qui présente, au voisinage immédiat de ce liseré, un pouvoir rotatoire sénestre.

Les observations réalisées au microscope polarisant, en lumière blanche tombant sous l'incidence normale, peuvent être classées en deux principales catégories.

La première est illustrée par la figure 7 : à l'exception des régions de réflexion sélective, la préparation n'est pas colorée ; la dispersion du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde n'est pas visible car les rotations du plan de polarisation de la lumière sont faibles ; il s'agit alors d'une préparation de contact de substances à faible biréfringence, dans laquelle les rotations n'atteignent que quelques degrés. Les sens de torsion des mélanges situés de part et d'autre de la zone sans torsion sont alors déterminés de la façon suivante (figure 7a,b,c) : l'analyseur est d'abord croisé avec le polariseur ; les régions situées de part et d'autre du liseré sans torsion sont alors sombres car les rotations sont faibles ; une rotation dextre de l'analyseur de quelques degrés assombrit davantage le côté du liseré où le pouvoir rotatoire et la torsion sont dextres ; le côté où la torsion est sénestre s'éclaire au contraire ; une petite rotation sénestre de l'analyseur provoque les effets opposés : éclaire le côté de la préparation où la torsion est dextre et assombrit celui où la torsion est sénestre.

La deuxième catégorie est celle des préparations entièrement colorées ; la dispersion du pouvoir rotatoire est visible car les rotations du plan de polarisation de la lumière sont importantes ; cette catégorie concerne les substances à grande biréfringence. A cause de la variation de la torsion dans la préparation, la couleur varie : des

bandes isochromes se succèdent parallèlement à la zone sans torsion (figure 11). Comme les rotations sont importantes et que l'analyseur ne permet de les mesurer qu'à 180° près, l'observateur est incapable de connaître directement le signe du pouvoir rotatoire. Il devra alors s'aider de la variation du pouvoir rotatoire apparent avec la torsion (figure 5b) : près du liseré sans torsion, celui-ci est d'abord en valeur absolue, une fonction décroissante de la torsion, atteint un minimum pour $\tau = \frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$ et est ensuite jusqu'à la réflexion sélective, une fonction croissante ; il est, dans ce domaine, dextre pour les torsions dextres, sénestre pour les torsions sénestres. Du côté des torsions dextres, une rotation dextre de l'analyseur déplace vers le liseré sans torsion les lignes isochromes les plus proches de ce liseré ($\tau < \frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$) ; les lignes isochromes plus éloignées ($\tau > \frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$) s'éloignent au contraire du liseré sans torsion ; les lignes isochromes divergent donc de la région où la torsion est égale à $\tau = \frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$. Une rotation sénestre de l'analyseur éloigne au contraire du liseré sans torsion les lignes isochromes les plus proches du liseré et approche les suivantes, provoquant ainsi une convergence de ces lignes dans la région où la torsion est égale à $\frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$. Ces sens de déplacement sont opposés pour les torsions sénestres (figure 10b).

Le sens de torsion est alors déterminé à l'aide du critère suivant :

- si les lignes isochromes les plus proches du liseré sans torsion s'approchent de ce liseré lors d'une rotation dextre de l'analyseur, la torsion est dextre ; si elles s'en éloignent, la torsion est sénestre (figure 14a) ; une rotation sénestre de l'analyseur provoque des déplacements de sens opposés (figure 14b). Ce critère est toujours applicable : il suppose uniquement l'existence d'une zone sans torsion.

- si la torsion du corps pur est suffisante pour que dans la préparation existe une région où la torsion est égale à $\frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$, il est possible et commode, de remplacer ce critère par le suivant : le sens de torsion est identique au sens de rotation de l'analyseur qui provoque une divergence des bandes isochromes de la région où le pouvoir rotatoire est minimum, c'est à dire de la zone de torsion $\frac{1}{\lambda\sqrt{3}}$, intermédiaire entre le liseré sans torsion et la région de réflexion sélective (figures 14c et 14d).

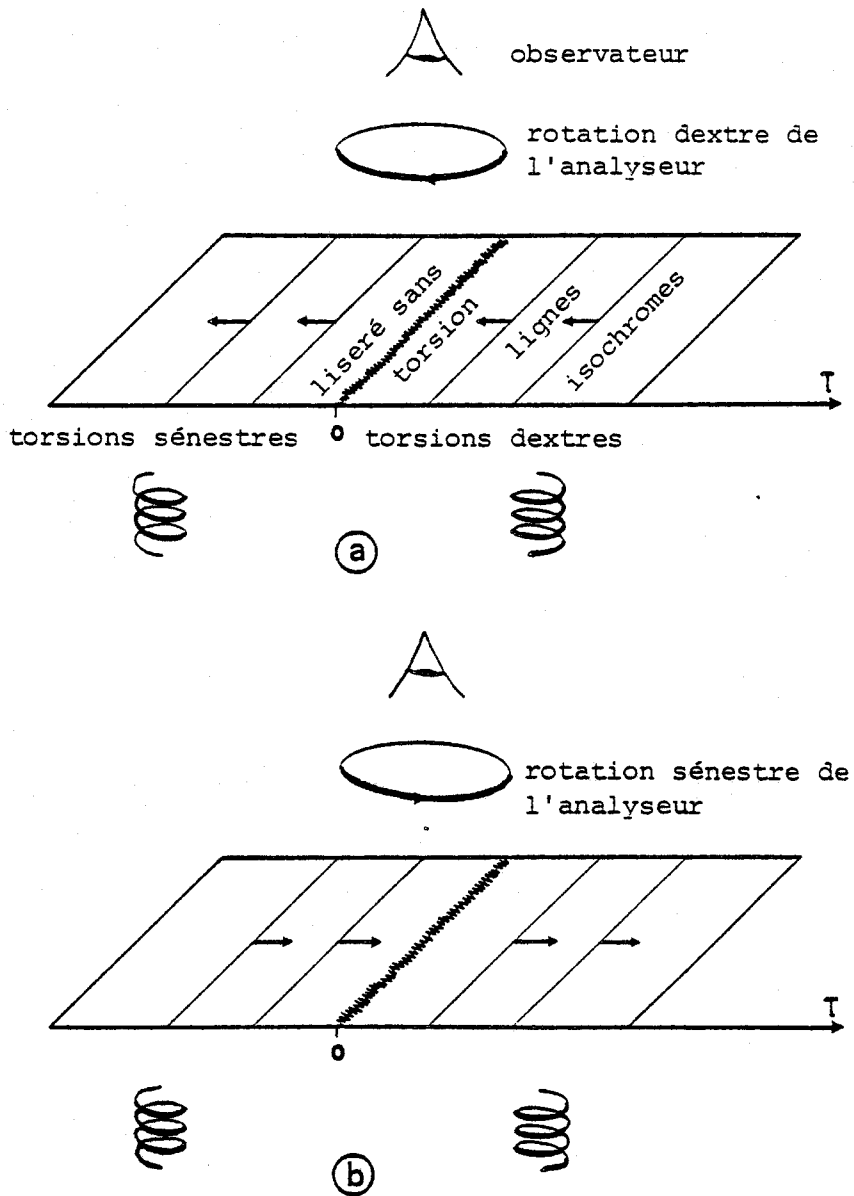


FIGURE 14 : Détermination des sens de torsions absolus par l'observation d'une préparation de contact.

a) Du côté des torsions dextres, lors d'une rotation dextre de l'analyseur, les lignes isochromes les plus proches du liseré sans torsion s'approchent de ce liseré ; du côté des torsions sénestres, elles s'en éloignent.

b) Une rotation sénestre de l'analyseur provoque des déplacements de sens opposés.



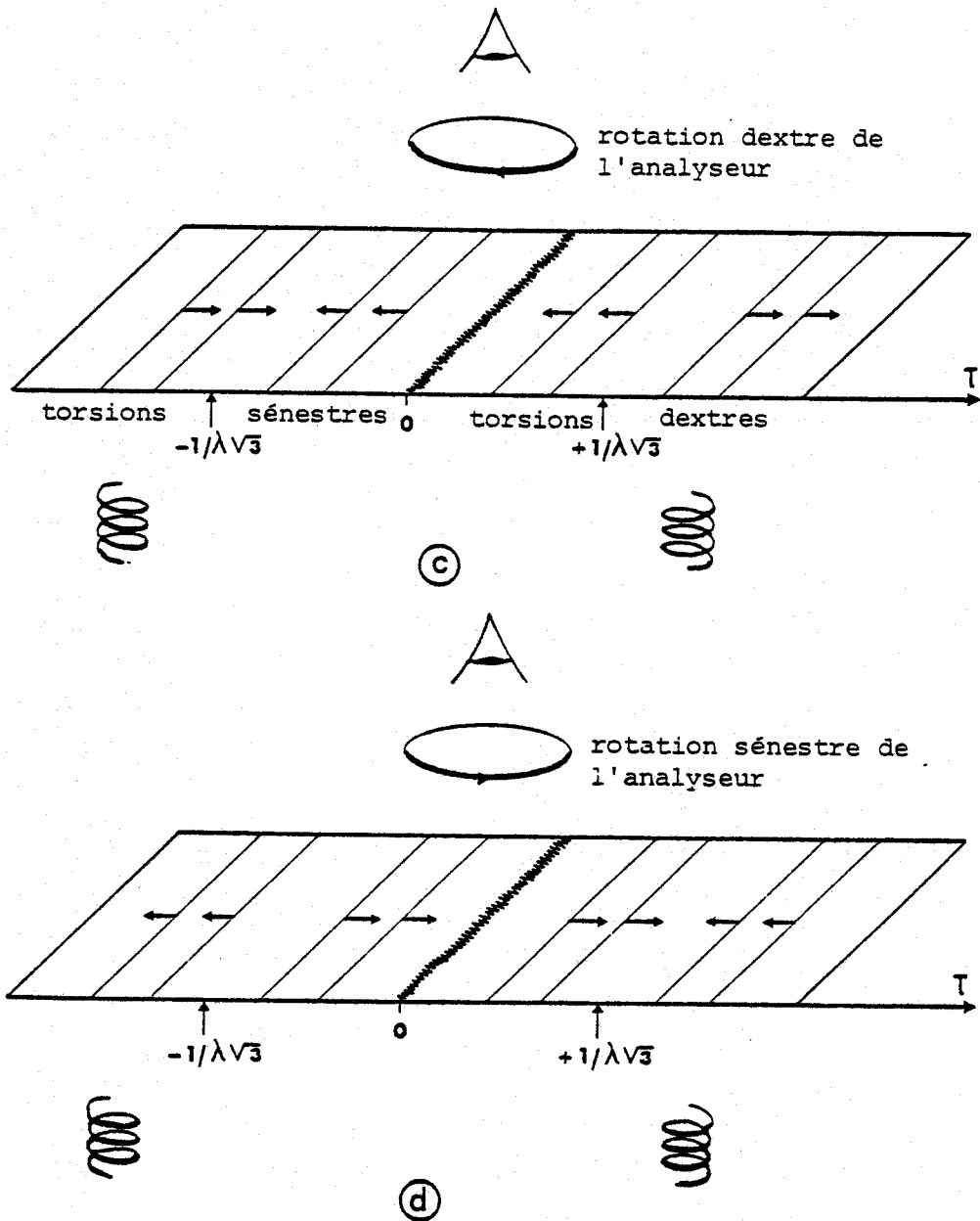


FIGURE 14 : c et d

La torsion du corps pur est suffisante pour qu'il existe des torsions égales, en valeurs absolues à $1/\lambda\sqrt{3}$.

Du côté des torsions dextres ($\tau > 0$), une rotation dextre de l'analyseur (c) fait diverger les lignes isochromes de la région où le pouvoir rotatoire est minimum, c'est à dire la région où la torsion est égale à $1/\lambda\sqrt{3}$; une rotation sénestre (d) les fait converger.

Les effets sont inversés du côté de la préparation où la torsion est sénestre.

En résumé, quand la biréfringence et les rotations sont faibles, les phénomènes colorés liés à la dispersion du pouvoir rotatoire n'apparaissent pas ; les sens absolus de torsion sont alors déduits des sens de rotation près de la zone sans torsion. Quand la biréfringence et les rotations sont importantes, c'est le sens de déplacement des isochromes par rotation de l'analyseur qui permet cette détermination.

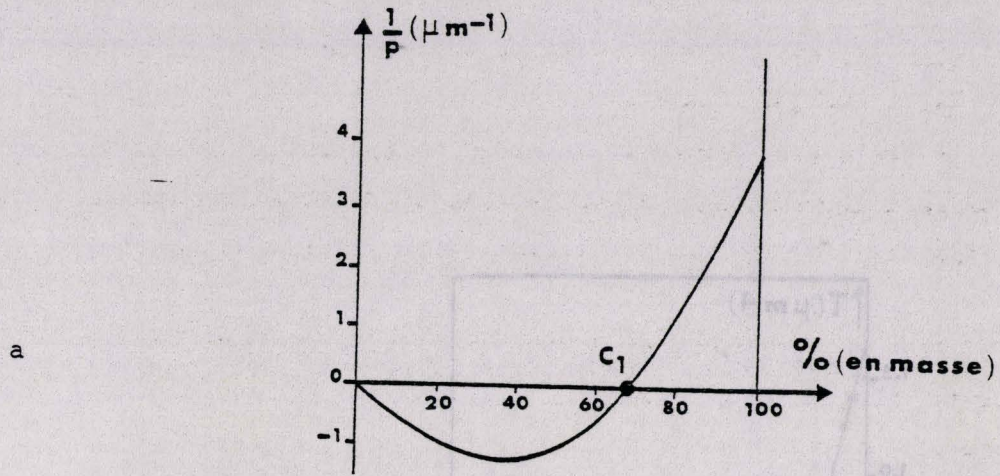
Ces deux moyens sont suffisants, il n'est pas utile de recourir à l'analyse de la lumière réfléchie sélectivement (ou de la lumière transmise correspondante).

Cette méthode a été contrôlée au laboratoire à l'aide de nombreuses mésophases cholestériques de sens de torsion soit connus, soit déterminés par comparaison aux sens de torsion de substances de référence. Elle a été utilisée pour déterminer les sens de torsion absolus de mésophases smectiques torsées pour les quelles il n'y avait pas de référence : smectique C [53,54b,58], H et F [32]. Elle a permis de trouver un exemple de substance où les phases cholestériques et smectiques C torsées ont des sens de torsion opposés [54b].

4.4 Cas de préparations présentant des anomalies.

Dans l'analyse des phénomènes colorés dans une préparation de contact, il importe de ne pas oublier l'hypothèse faite de la variation monotone de la torsion, car des écarts à cette loi peuvent être observés. En voici deux exemples : les mélanges d'éthoxybenzylidène butylaniline (nématique à l'état pur) et de chlorure de cholestérol (cholestérique dextre) ne sont dextres que pour des concentrations C en chlorure de cholestérol supérieures à C_1 (figure 15a) ; pour des concentrations inférieures la torsion est sénestre [66], une préparation de contact entre ces deux corps (figure 15b) présente alors l'anomalie de posséder deux régions sans torsion (pour les concentrations 0 et C_1).

Il en est de même pour les préparations de contact entre les deux cholestériques dextres suivants : cholesteryl-2- (2-éthoxy -éthoxy -éthyl)-carbonate et le cyanobenzylidène aminocinnamate d'amyle actif (figure 16) : les torsions sont sénestres pour les mélanges de concentrations comprises entre C_2 et C_3 , à ces deux concentrations la torsion est nulle [68]



b

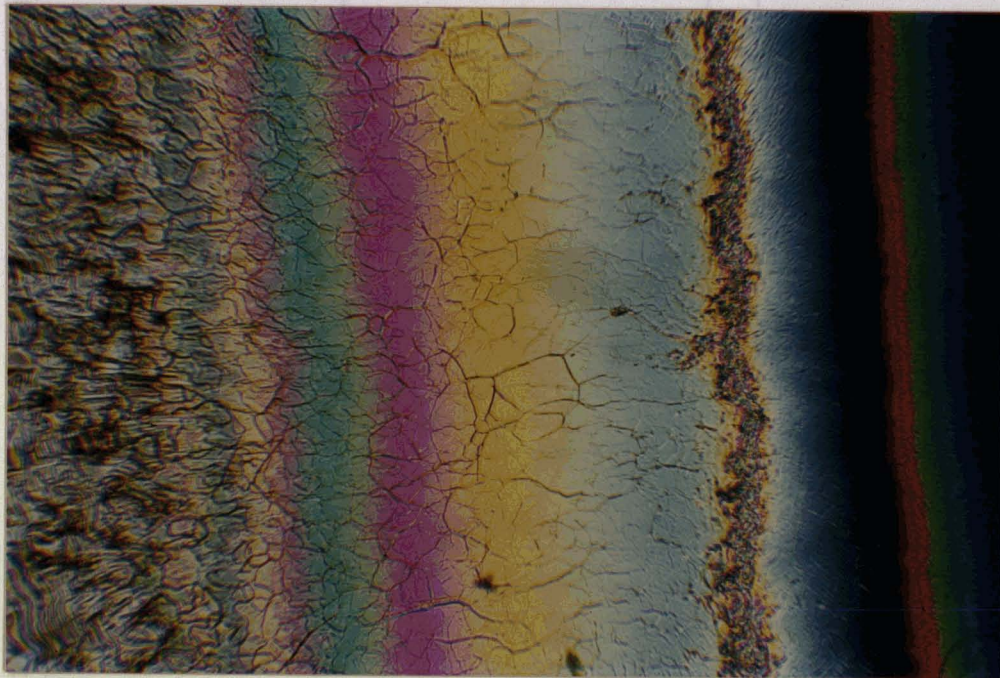


FIGURE 15 : a) Variations de la torsion avec la composition des mélanges d'éthoxybenzylidène butylaniline (à gauche) et de chlorure de cholestérol (à droite) (d'après [66]).

b) La photomicrographie d'une préparation de contact entre ces deux substances ([67] et [49]) présente deux zones sans torsion (0 et C_1).

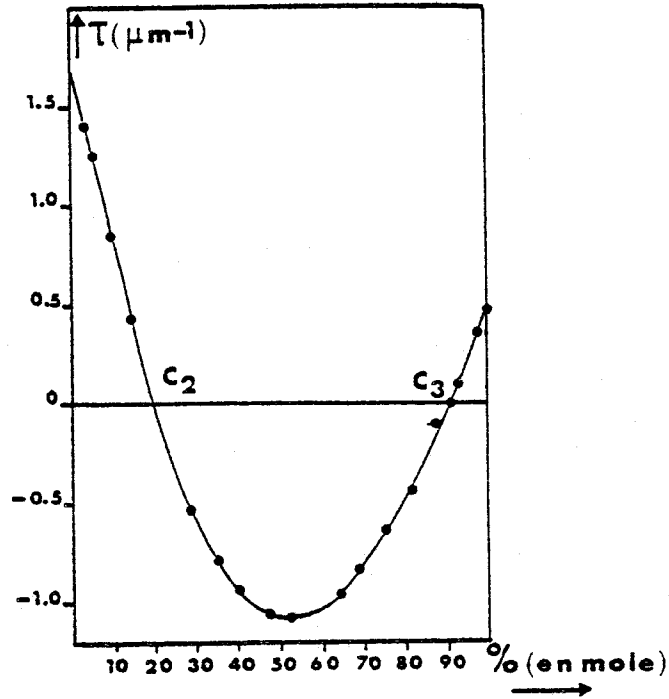


FIGURE 16 : Variations de la torsion avec la composition des mélanges de cholesteryl-2-(2-éthoxy -éthoxy -éthyl)-carbonate (à droite) et de cyanobenzylidène aminocinnamate d'amyle actif (à gauche) (d'après [66]).



Les mélanges qui présentent de telles anomalies sont assez rares. Ces anomalies sont aisément détectables par l'aspect inhabituel des préparations de contact obtenues : dans les deux exemples ci-dessus, la préparation de contact présente deux zones nématiques.

Il peut même être imaginé un cas plus difficile : les mélanges de deux substances A et B sont tous dextres, sauf celui de composition C_4 pour lequel la torsion est nulle (figure 17). Une préparation de contact entre ces deux substances présente donc une zone nématique pour cette concentration, ce qui peut conduire, à tort, à la conclusion que les deux substances ont des sens de torsion opposés.

L'analyse du mouvement des lignes isochromes par rotation de l'analyseur permet d'éviter cette erreur : en effet, dans le cas d'une substance dextre, une rotation dextre de l'analyseur déplace vers le liseré nématique les bandes isochromes les plus proches du liseré ; le mélange étant dextre de part et d'autre du liseré, ces bandes isochromes vont converger vers la zone nématique ; alors que dans le cas d'une variation monotone de la torsion, les bandes isochromes les plus proches du nématique se déplacent lors d'une rotation de l'analyseur dans le même sens (figure 14a).

Si la méthode de détermination des sens absolus de torsion des corps purs est rarement mise en échec, il est cependant recommandé de rester vigilant pour détecter les variations non monotones de la torsion dans les préparations de contact.

5. CONCLUSION.

Les phénomènes observés dans les préparations de contact de deux mésogènes donnent une bonne illustration des variations avec la longueur d'onde et la torsion des propriétés optiques des mésophases torsées.

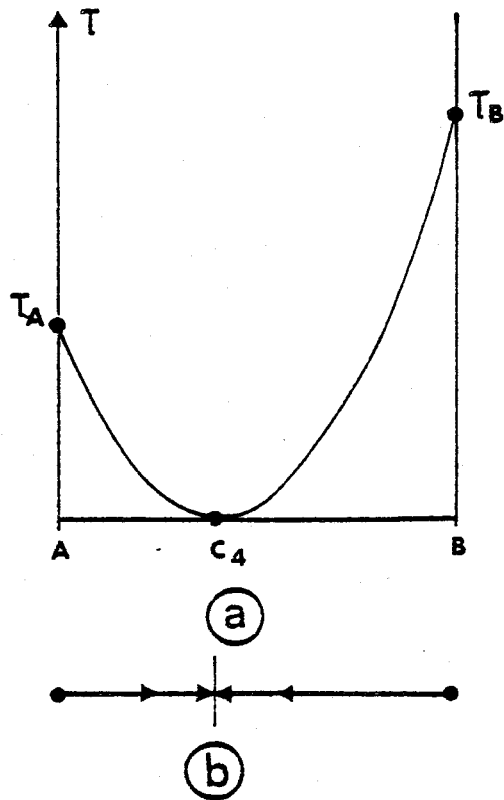


FIGURE 17 : a) Variations de la torsion avec la composition des mélanges de deux substances dextres A et B, dans le cas où il existe une seule concentration C_4 pour laquelle la torsion est nulle.

b) Sens de déplacement des isochromes proches du liseré nématique dans une préparation de contact de A et B, pour une rotation dextre de l'analyseur.



L'analyse de ces phénomènes fournit un procédé rapide de détermination des sens de torsion absolus dont l'efficacité a été contrôlée au laboratoire sur de nombreux composés mésogènes chiraux. Cette méthode, qui ne nécessite pas de substance de référence, peut être très utile pour l'étude de substances difficilement miscibles ou trop réactives avec d'autres : il suffit alors d'analyser le contact entre le composé chiral et le racémique ; elle permet aussi l'étude des smectiques C, H et F torsés pour lesquels il n'y avait pas de référence.

Elle permet enfin de lever les doutes auxquels conduit la méthode de détermination des sens de torsion relatifs quand la torsion n'a pas une variation monotone avec la concentration.

CHAPITRE III : ETUDE DETAILLEE DES PROPRIETES OPTIQUES DES CHOLESTERIQUES

1. INTRODUCTION.

Certains auteurs ont constaté des comportements optiques surprenants ou anormaux qui sont en contradiction avec les lois simples énoncées au chapitre II :

V.N. ALEXANDROV [69] étudie le pouvoir rotatoire de cholestériques de pas grands devant λ ; la rotation est proportionnelle au pas dans un large domaine de variations, mais une saturation apparaît quand ce pas croît, comme dans les résultats de R. CANO [46,47] et de M. BRUNET-GERMAIN [70]. Ceci est en contradiction avec la loi de DE VRIES (36).

C. MAUGUIN [34] montre que dans les cholestériques de grands pas la rotation (35) est accompagnée de fluctuations de rotation et d'ellipticité qui sont fonctions périodiques de l'épaisseur.

G. FRIEDEL observe sur des gouttes de cholestérique à surface libre des franges qui se déplacent par rotation de la préparation. J.F. VALLAT [71] y observe des franges larges (correspondant à des rotations multiples de π) modulées par des franges fines.

C.W. OSEEN [39] affirme que le pouvoir rotatoire des cholestériques de pas faibles n'est pas un pouvoir rotatoire au sens usuel du terme : l'azimut de la vibration émergente varie avec l'épaisseur suivant une loi beaucoup plus compliquée qu'une loi linéaire ; cette vibration subit aussi des variations d'ellipticité.

S. CHANDRASEKHAR [72] constate une variation du pouvoir rotatoire avec l'épaisseur de la préparation, de même J.Cl. MARTIN [45] qui interprète ce phénomène par des fluctuations périodiques de la rotation.

Enfin, J. ROBERT et F. GHARADJEDAGHI étudient des cellules de nématiques torsadées. Ils constatent, comme MAUGUIN, les fluctuations de rotation et d'ellipticité qui sont fonctions périodiques de l'épaisseur de la préparation [73]. Ils constatent d'autre part que pour certaines valeurs de l'angle de torsion, des discontinuités apparaissent dans la variation de la rotation avec l'épaisseur et que ces discontinuités correspondent à des vibrations émergentes polarisées circulairement [74].

En amendant les théories existantes, l'étude effectuée dans ce chapitre explique les anomalies et précise certains points [75] :

- une correction de l'expression (36) est donnée pour les grands pas ; expliquant la saturation du pouvoir rotatoire observée par V.N. ALEXANDROV.

- l'étude des pas intermédiaires entre grands et moyens pas ($p \sim 2\lambda/\Delta n$) explique les phénomènes de discontinuité et de changement de signe du pouvoir rotatoire ;

- un terme supplémentaire, fonction périodique de l'épaisseur est ajouté aux expressions (36) et (37) ; ces fluctuations de rotation sont accompagnées de fluctuations périodiques d'ellipticité ;

- les phénomènes optiques apparaissant quand la vibration incidente est elliptique et quelconque sont expliqués ;

- des mesures de contrôle sont rapportées,

- les difficultés liées à la non orthogonalité des vibrations favorisées [76] sont soulevées.

L'étude de ce chapitre est limitée au cas de milieux parfaitement transparents à torsion uniforme et, pratiquement, aux lames à faces planes et parallèles perpendiculaires à l'axe de torsion et éclairées sous l'incidence normale par une onde plane et uniforme. Elle est plus particulièrement appliquée aux substances nématiques torsées ou cholestériques, mais peut en principe être généralisée sans restriction à tout milieu biréfringent torsadé comme les substances smectiques torsées et les mésophases disquotiques torsées*.

* Des molécules dont l'allure générale est celle de disques aplatis, dont les centres de masses sont disposés au hasard dans l'espace, et les directeurs sont orientés parallèlement à une direction, forment une mésophase uniaxe qui, contrairement aux nématiques, a un signe optique négatif. Tout comme les nématiques, ces mésophases peuvent être orientées par contact avec des verres traités spécialement à cet effet. Deux lames de verre parallèles imposant des orientations de direction différentes permettent d'obtenir une mésophase disquotique torsée (J. BILLARD, communication privée).

2. VIBRATIONS FAVORISEES ; LEUR DIFFERENCE DE MARCHE DANS UNE LAME DE
CHOLESTERIQUE.

2.1 Relations générales.

Dans les milieux à torsion uniforme, l'axe de torsion \vec{Oz} est une direction diélectrique principale ; soient \vec{Ou} et \vec{Ov} les autres directions principales (\vec{Ou} celle correspondant au plus grand indice, le repère (Ouvz) est direct). Quand la cote z varie, le repère (Ouvz) tourne autour de \vec{Oz} d'un angle proportionnel à z : $\frac{2\pi}{p} z$.*

Dans les cholestériques, deux vibrations électromagnétiques planes et uniformes peuvent se propager dans une direction parallèle à l'axe de torsion en gardant le même état de polarisation par rapport aux directions diélectriques principales du milieu. Ce sont les vibrations favorisées définies par MAUGUIN [34].

Soient $\vec{V}' \exp j \frac{2\pi}{\lambda} (ct - n'z)$ et $\vec{V}'' \exp j \frac{2\pi}{\lambda} (ct - n''z)$ les vecteurs champs électriques représentatifs de ces vibrations dans le repère (Ouvz). Les indices n' et n'' sont égaux à :

$$\begin{matrix} n' \\ n'' \end{matrix} = n \left\{ 1 + \left(\frac{\Delta n}{2n} \right)^2 + \left(\frac{\lambda}{np} \right)^2 \pm 2 \sqrt{ \left(\frac{\Delta n}{2n} \right)^2 + \left(\frac{\lambda}{np} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\Delta n}{2n} \right)^2 \right] } \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

Les vibrations favorisées sont elliptiques (sauf pour $n - \frac{\Delta n}{2} < \frac{\lambda}{p} < n + \frac{\Delta n}{2}$) et les axes des ellipses sont les directions diélectriques principales ; les angles d'ellipticité η' et η'' mesurés respectivement par rapport à \vec{Ou} et \vec{Ov}

* Pour les mésophases biaxes, le repère tournant (Ouvz) est défini ainsi : \vec{Oz} est l'axe de torsion et la normale aux strates ; \vec{Ou} et \vec{Ov} sont les lignes neutres d'une couche élémentaire (\vec{Ox} et \vec{Oy} (chapitre I) pour le S_C) \vec{Ou} correspond au plus grand indice.

sont tels que :

$$t' = \operatorname{tg} n' = j \frac{v'_v}{v'_u} = \frac{2n' \frac{\lambda}{p}}{n'^2 - \left(n - \frac{\Delta n}{2}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{p}\right)^2} = \frac{n'^2 - \left(n + \frac{\Delta n}{2}\right)^2 + \frac{\lambda^2}{p^2}}{2n' \frac{\lambda}{p}}$$

$$t'' = \operatorname{tg} n'' = -j \frac{v''_u}{v''_v} = \frac{n''^2 - \left(n - \frac{\Delta n}{2}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{p}\right)^2}{2n'' \frac{\lambda}{p}} = \frac{2n'' \frac{\lambda}{p}}{n''^2 - \left(n + \frac{\Delta n}{2}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{p}\right)^2}$$

(42)

Ces deux angles d'ellipticité diffèrent, les vibrations favorisées ne sont pas orthogonales au sens du produit scalaire hermitique [34].

Les variations des indices et des ellipticités sont données qualitativement par les figures 18 et 19 leurs valeurs dépendent beaucoup du pas et de la longueur d'onde. Une analyse quantitative est fournie dans les trois prochains paragraphes selon les différents domaines de pas qui sont (figure 20) :

- les grands pas où le demi-pas est supérieur à l'épaisseur d'une lame "onde" $\frac{\lambda}{\Delta n}$ du milieu sans torsion, soit :

$$p > \frac{2\lambda}{\Delta n} \quad \text{ou} \quad \frac{\lambda}{np} < \frac{\Delta n}{2n}$$

- les pas moyens où le pas est inférieur à la limite précédente tout en étant grand devant la valeur $\frac{\lambda}{n}$, soit :

$$\frac{2\lambda}{\Delta n} > p \gg \frac{\lambda}{n} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta n}{2n} < \frac{\lambda}{np} \ll 1$$

- les pas faibles, de l'ordre de $\frac{\lambda}{n}$ ou petits devant cette valeur ; ce domaine contient l'intervalle de réflexion sélective où $1 - \frac{\Delta n}{2n} < \frac{\lambda}{np}$

$$< 1 + \frac{\Delta n}{2n} .$$

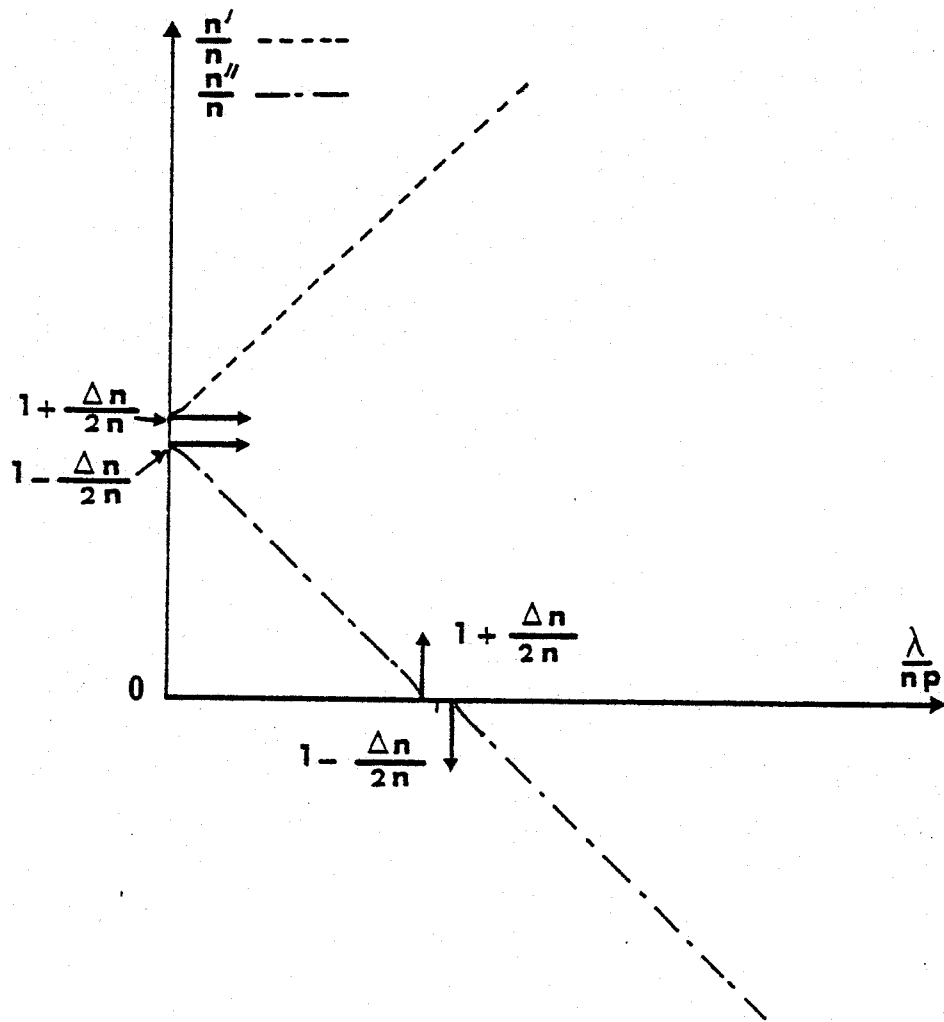


FIGURE 18 : Variations, en fonction de $\frac{\lambda}{np}$, des indices de réfraction d'un milieu biréfringent hélicoïdal [76]



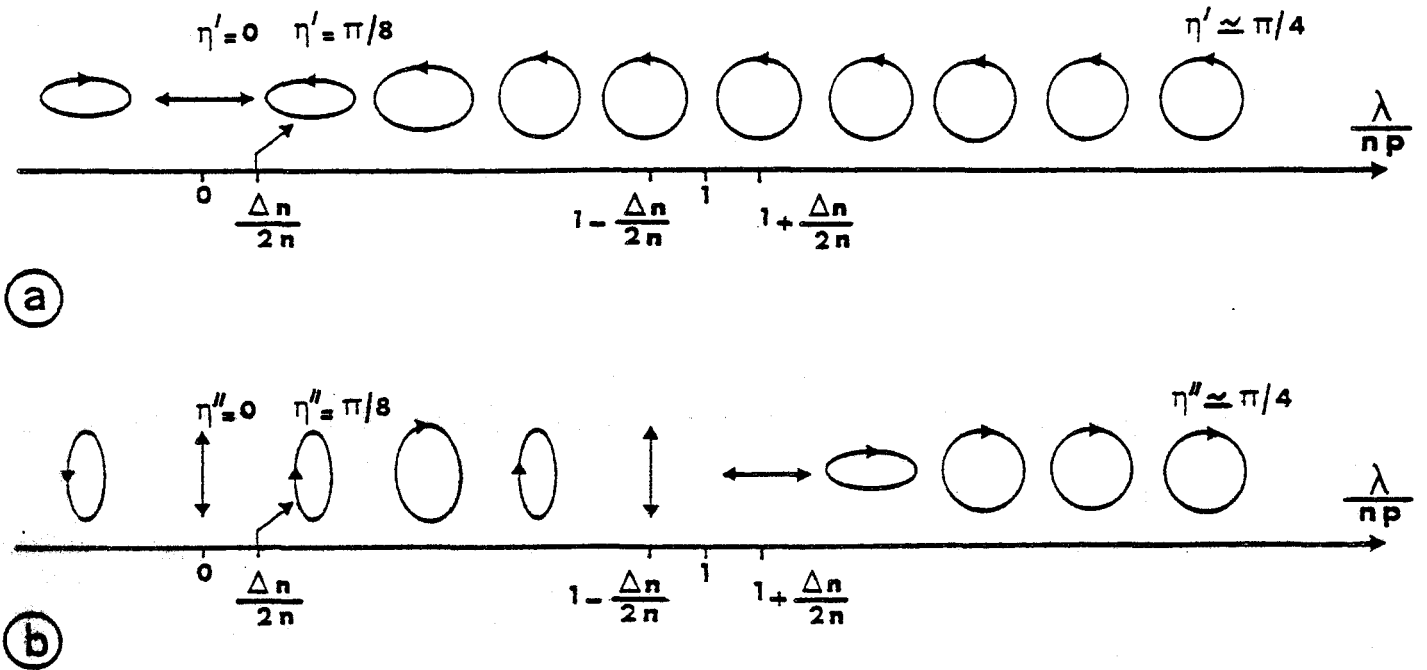


FIGURE 19 : Allure des variations avec $\frac{\lambda}{np}$ des états de polarisation des vibrations favorisées d'un milieu biréfringent hélicoïdal [76].

- a) vibration favorisée lente,
- b) vibration favorisée rapide.

BUP
UL

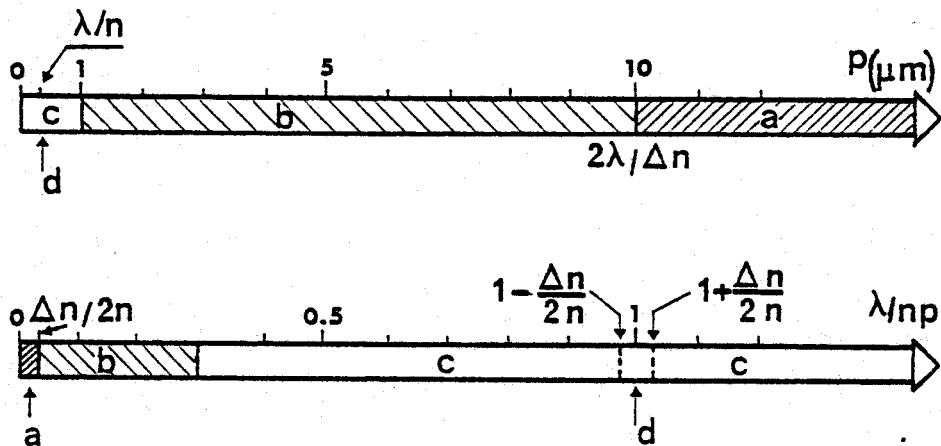


FIGURE 20 : Les différents domaines de pas (pour $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$, $n = 1,5$ et $\Delta n = 0,1$) :

- a) grands pas
- b) pas moyens
- c) pas faibles
- d) domaine de réflexion sélective (contenu dans c).

2.2 Cas des grands pas.

La quantité Δn est en général petite devant n . Si, de plus, la quantité $(\lambda/np)^2$ est petite devant $(\Delta n/2n)^2$, les développements par rapport à Δn des indices et des ellipticités limités au premier ordre sont :

$$n' = n + \frac{\Delta n}{2} \quad , \quad n'' = n - \frac{\Delta n}{2} \quad (43)$$

$$t' = \frac{\lambda}{p\Delta n} \left(1 + \frac{\Delta n}{2n} \right) \quad \text{et} \quad t'' = - \frac{\lambda}{p\Delta n} \left(1 - \frac{\Delta n}{2n} \right) \quad (44)$$

Les quantités t' et t'' sont de signes opposés ; leurs valeurs absolues sont petites devant 1 et presque égales. Les vibrations favorisées sont quasi rectilignes et quasi orthogonales [34], les angles d'ellipticité sont faibles et proches de la valeur moyenne :

$$\eta''' = \frac{n' + |n''|}{2} = \frac{\lambda}{p \Delta n} \ll 1 \quad (45)$$

le défaut d'orthogonalité est faible et peut être mesuré par

$$\frac{n' - |n''|}{\eta'''} = \frac{n' + n''}{\eta'''} = \frac{\Delta n}{2n} \ll 1 \quad (46)$$

La biréfringence $n' - n''$ est égale à la biréfringence Δn du milieu supposé sans torsion. Le déphasage ψ entre les vibrations favorisées, créé par la traversée d'une lame d'épaisseur e , à faces planes et perpendiculaires à l'axe de torsion et éclairée sous l'incidence normale, est :

$$\psi = \frac{2\pi}{\lambda} (n' - n'') e = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda} e \quad (47)$$

Ce déphasage varie de 2π quand l'épaisseur L est égale à l'épaisseur onde du milieu sans torsion :

$$L = \frac{\lambda}{n' - n''} = \frac{\lambda}{\Delta n} \quad (48)$$

2.3 Cas des pas moyens et faibles avec $\left[\frac{\lambda}{np}\right]^2 \gg \left[\frac{\Delta n}{2n}\right]^2$

Ce domaine contient l'intervalle de réflexion sélective caractérisé par des propriétés optiques plus complexes qu'un simple pouvoir rotatoire. Cette zone et ses abords immédiats ($|1 - \frac{\lambda}{np}| \sim \frac{\Delta n}{2n}$) feront l'objet d'une étude séparée (paragraphe 8).

Si donc $|1 - \frac{\lambda}{np}| \gg \frac{\Delta n}{2n}$ et si, de plus $(\lambda/np)^2 \gg (\Delta n/2n)^2$, les développements en Δn limités au deuxième ordre donnent les expressions :

$$n' = n \left[1 + \frac{\lambda}{np} + \frac{\Delta n^2}{8n^2} \left(\frac{1 + \frac{\lambda}{np} + \frac{np}{\lambda}}{1 + \frac{\lambda}{np}} \right) \right] \quad (49)$$

$$n'' = n \left[1 - \frac{\lambda}{np} + \frac{\Delta n^2}{8n^2} \left(\frac{1 - \frac{\lambda}{np} - \frac{np}{\lambda}}{1 - \frac{\lambda}{np}} \right) \right] \quad (50)$$

$$t' = 1 - \frac{\Delta n}{\frac{2\lambda}{p} \left(1 + \frac{\lambda}{np} \right)} + \frac{\Delta n^2}{\frac{8\lambda^2}{p^2} \left(1 + \frac{\lambda}{np} \right)^2}$$

et

$$-t'' = 1 - \frac{\Delta n}{\frac{2\lambda}{p} \left(1 - \frac{\lambda}{np}\right)} + \frac{\Delta n^2}{\frac{8\lambda^2}{p^2} \left(1 - \frac{\lambda}{np}\right)^2} \quad (51)$$

Si $\frac{\lambda}{np} \ll 1$ (zone des pas moyens), t' et t'' sont en première approximation égaux à la valeur moyenne t''' telle que :

$$t''' = \frac{t' - t''}{2} = 1 - \frac{\Delta n}{2\lambda/p} \quad \text{ou} \quad \eta''' = \frac{1}{2} (\eta' - \eta'') = \frac{\pi}{4} - \frac{\Delta n}{4\lambda/p} \quad (52)$$

les vibrations favorisées sont quasi circulaires : une droite et une gauche ; ces deux vibrations sont orthogonales à cette approximation.

Si $\frac{\lambda}{np}$ n'est pas petit devant 1 (zone des pas faibles), η' reste proche de $\frac{\pi}{4}$; par contre $-t''$ peut s'écarter notablement de 1, $-\eta''$ de $\frac{\pi}{4}$ et \vec{V}'' peut être fortement elliptique [76] : l'ellipticité moyenne des vibrations favorisées est alors de l'ordre de :

$$\eta''' = \frac{1}{2} (\eta' - \eta'') \sim \frac{\pi}{4} - \frac{\Delta n}{\frac{4\lambda}{p} \left[1 - \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2\right]} \quad (53)$$

et la différence des ellipticités est telle que :

$$\frac{1}{2} (\eta' - |\eta''|) = \frac{1}{2} (\eta' + \eta'') \sim \frac{\Delta n}{2n \left[1 - \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2\right]} \quad (54)$$

Et si $\frac{\lambda}{np} \gg 1$ (zone des pas très faibles), t' et t'' sont telles que :

$$\begin{aligned} t' \\ -t'' \end{aligned} = 1 \mp \left(\frac{\Delta n}{2n} / \frac{\lambda^2}{n^2 p^2} \right) \quad \text{ou} \quad \begin{aligned} \eta' \\ -\eta'' \end{aligned} = \frac{\pi}{4} \mp \left(\frac{\Delta n}{4n} / \frac{\lambda^2}{n^2 p^2} \right) \quad (55)$$

les deux vibrations favorisées ne diffèrent que par le sens de parcours de l'ellipse [76] ; elles ne sont donc pas orthogonales (les grands axes des ellipses sont confondus) ; elles sont cependant quasi circulaires droite et gauche et l'écart à la valeur moyenne $\eta''' = \frac{\pi}{4}$ est faible et décroît comme $n^2 p^2 / \lambda^2$.

Enfin, la biréfringence $n' - n''$ est proche de $\frac{2\lambda}{p}$; le déphasage φ est égal à

$$\varphi = \frac{4\pi}{p} e + 2\pi \frac{\Delta n^2}{4} \left[\frac{p}{\lambda^2 (1 - \lambda^2/n^2 p^2)} \right] e \quad (56)$$

La période L pour laquelle le déphasage varie de 2π est ici égale à une valeur proche du demi pas de torsion :

$$L = \frac{p}{2} \left[\frac{1}{1 + \frac{\Delta n^2 p^2}{8 \lambda^2 (1 - \lambda^2/n^2 p^2)}} \right] = \frac{p}{2} \left[1 - \frac{\Delta n^2 p^2}{8 \lambda^2 (1 - \lambda^2/n^2 p^2)} \right] \quad (57)$$

Dans la région des pas moyens ($\frac{\Delta n}{2n} \ll \frac{\lambda}{np} \ll 1$), cette expression se simplifie et la période L est :

$$L = \frac{p}{2} / \left(1 + \frac{\Delta n^2 p^2}{8 \lambda^2} \right) = \frac{p}{2} \left(1 - \frac{\Delta n^2 p^2}{8 \lambda^2} \right) \quad (58)$$

2.4 Cas intermédiaire entre pas grands et moyens : $\frac{\lambda^2}{2^2 p^2} \sim \frac{\Delta n^2}{4n^2} \ll 1$

Les expressions des indices et des ellipticités sont développées au deuxième ordre selon les deux quantités $\frac{\lambda}{p}$ et $\frac{\Delta n}{2}$, soit

$$\begin{matrix} n' \\ n'' \end{matrix} = n \left[1 \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda}{np}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n}{2n}\right)^2} \right] \quad (59)$$

$$\begin{matrix} t' \\ -t'' \end{matrix} = \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right)^2} - \frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right] \left[1 \pm \frac{\Delta n}{2n} \right] \quad (60)$$

Les vibrations favorisées ne sont pas orthogonales ; le défaut d'orthogonalité est du premier ordre en Δn ; t' et t'' sont proches de la valeur moyenne

$$t''' = \frac{t' - t''}{2} = \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right)^2} - \frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \quad (61)$$

c'est à dire

$$\operatorname{tg} 2\eta''' = \frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2} \quad \text{ou} \quad \sin 4\eta''' = 2 \frac{\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}}{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right)^2}$$

Quand, dans cette expression, le rapport $\frac{\lambda}{p}$ varie de valeurs petites à des valeurs grandes devant $\frac{\Delta n}{2}$, les vibrations favorisées, quasi rectilignes aux grands pas ($\eta''' = \frac{\lambda}{p\Delta n}$) deviennent quasi circulaires aux pas moyens ($\eta''' = \frac{\pi}{4} - \frac{\Delta np}{4\lambda}$) ; η''' passe par la valeur intermédiaire $\frac{\pi}{8}$ pour $\frac{\lambda}{p} = \frac{\Delta n}{2}$.

Le déphasage φ introduit par une lame est égal à

$$\varphi = 2\pi \frac{\Delta n \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2}\right)^2}}{\lambda} e = 2\pi \frac{2\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right)^2}}{p} e \quad (62)$$

La période L est égale à

$$L = \frac{\lambda}{\Delta n} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2}\right)^2}} = \frac{p}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right)^2}} \quad (63)$$

quantité qui varie de $\frac{\lambda}{\Delta n}$ à une valeur proche de $\frac{p}{2}$ quand $\frac{\lambda}{p}$ varie de valeurs petites à des valeurs grandes devant $\frac{\Delta n}{2}$.

Remarques :

1 Il est intéressant d'analyser la forme curieuse de l'équation aux indices

(41) : $\frac{n'}{n}$ et $\frac{n''}{n}$ sont les racines de l'équation :

$$f(x,y) = (y^2 - x^2)^2 - 2(y^2 + x^2)(1 + \varepsilon^2) + (1 - \varepsilon^2)^2 = 0$$

où $x = \lambda/np$ et $\varepsilon = \Delta n/2n$.

Cette équation est invariante dans les changements $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$ et $x \leftrightarrow y$: le graphe de cette fonction est donc symétrique par rapport à l'axe des abscisses, à l'axe des ordonnées, et aux bissectrices principales.

Quand $x \ll 1$, les racines sont, en première approximation (paragraphe 2.4, formule 59) celle de l'équation :

$$y = 1 \pm \sqrt{x^2 + \varepsilon^2} \quad \text{ou} \quad (y-1)^2 - x^2 = \varepsilon^2 \quad (59 \text{ bis})$$

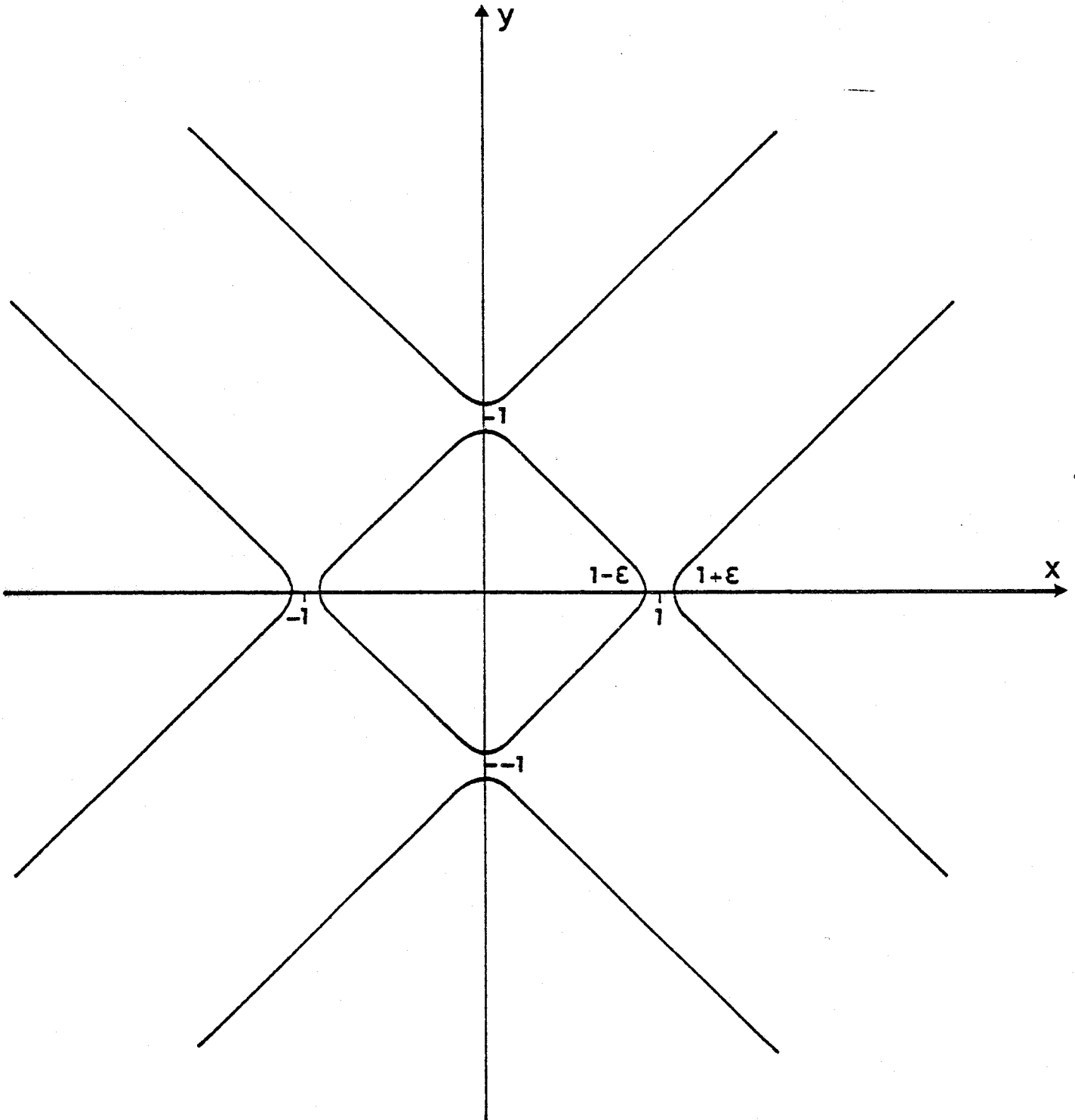
dont le graphe est une hyperbole équilatère d'asymptotes

$$y = 1+x \text{ et } y = 1-x$$

L'allure du graphe complet est donc celle de quatre hyperboles équilatères

centrées en $\begin{cases} x = 0 \\ y = 1 \end{cases}$, $\begin{cases} x = 0 \\ y = -1 \end{cases}$, $\begin{cases} y = 0 \\ x = 1 \end{cases}$, $\begin{cases} y = 0 \\ x = -1 \end{cases}$ qui

se "rejoignent" en $\begin{cases} x = \pm \frac{1}{2} \\ y = \pm \frac{1}{2} \end{cases}$:



RHS
LILL

2/Il peut sembler incorrect ou paradoxal de prendre, quand $\frac{\lambda}{np} > 1$ (figure 18), un indice n'' de valeur négative. Voici la raison de ce choix : la vibration favorisée quasi circulaire droite (quand la torsion est dextre) :

$$\vec{V}'' \approx \begin{bmatrix} 1 \\ j \end{bmatrix} \exp -2j\pi \frac{n''}{\lambda} z \quad \text{où } n'' < 0,$$

semble se propager, dans le repère tournant, dans le sens des valeurs négatives de z .

Dans le repère du laboratoire, cette vibration est :

$$R\left(\frac{2\pi}{p} z\right) \vec{V}'' \approx \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{p} z & -\sin \frac{2\pi}{p} z \\ \sin \frac{2\pi}{p} z & \cos \frac{2\pi}{p} z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ j \end{pmatrix} \exp -2j\pi \frac{n''}{\lambda} z =$$

$$\begin{bmatrix} 1 \\ j \end{bmatrix} \exp -2j\pi \left(n'' + \frac{\lambda}{p}\right) \frac{z}{\lambda}$$

Cette vibration est circulaire droite, avec un indice $(n'' + \frac{\lambda}{p})$ proche de la quantité positive n ; un observateur, placé dans le repère du laboratoire, voit donc en fait cette vibration circulaire droite se propager dans le sens des valeurs positives de z .

3. ETUDE A L'AIDE DE LA SPHERE DE POINCARÉ DE L'ACTION D'UNE LAME DE CHOLESTERIQUE SUR LA LUMIERE.

La connaissance des vibrations favorisées et du déphasage d'une lame permet de calculer, si la lame est éclairée par une vibration incidente \vec{I} , les caractéristiques de la vibration émergente \vec{T} . Dans une première étude, la non orthogonalité des vibrations favorisées et les réflexions sur les faces de la lame sont négligées. L'étude peut alors être effectuée simplement sur la sphère de Poincaré [77].

3.1 Généralités.

Dans un premier temps, le repère utilisé est le repère tournant (Ouvz).

Soit \vec{V} une vibration elliptique d'ellipticité η , dont la direction du grand axe fait un angle β avec la direction \vec{Ou} . Cette vibration est représentée sur la sphère de Poincaré par le point M de longitude 2β et de latitude 2η (le méridien origine coupe l'équateur au point G, figure 21a). L'azimut β de cette vibration est le même que celui de la vibration rectiligne représentée par le point équatorial R.

Sauf aux abords immédiats de la région de réflexion sélective, les vibrations favorisées \vec{V}' et \vec{V}'' , d'azimuts 0 et $\pi/2$, sont quasi orthogonales ; leurs points représentatifs M' et M'' sont donc, en première approximation, diamétralement opposés (figures 21b et 21c). Si M_i représente la vibration incidente, le point M_e qui représente la vibration émergente appartient alors à un petit cercle (C) qui passe par M_i et qui, en première approximation, a pour axe la droite M'M'' ; l'angle $M_i M' M_e$ est égal au déphasage de la lame $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n' - n'')$; le point M_e parcourt tout ce cercle quand l'épaisseur varie de $L = \frac{\lambda}{n' - n''}$.

Pour étudier les variations avec l'épaisseur, de l'azimut β_e et de l'ellipticité η_e de cette vibration émergente, il est nécessaire de distinguer trois cas :

- le point M_i appartient à la calotte sphérique (Σ') d'axe M'M'', de sommet M' et limitée par le petit cercle (S') passant par le pôle P' (figure 21b) ; quand l'épaisseur varie, le point R_e oscille autour de R' et l'angle β_e autour de zéro ; la période de cette oscillation est L. L'ellipticité η_e oscille avec la même période entre les valeurs $\eta''' - \frac{1}{2} \text{arc}(M' M_i)$ et $\eta''' + \frac{1}{2} \text{arc}(M' M_i)$. Un observateur, placé dans ce repère tournant, pointant avec un analyseur l'azimut de la vibration émergente, doit, quand l'épaisseur augmente, faire osciller cet analyseur autour d'un angle nul.

- si le point M_i appartient à la calotte sphérique (Σ'') d'axe M'M'', de sommet M'', et limitée par le petit cercle (S'') passant par le pôle P'',



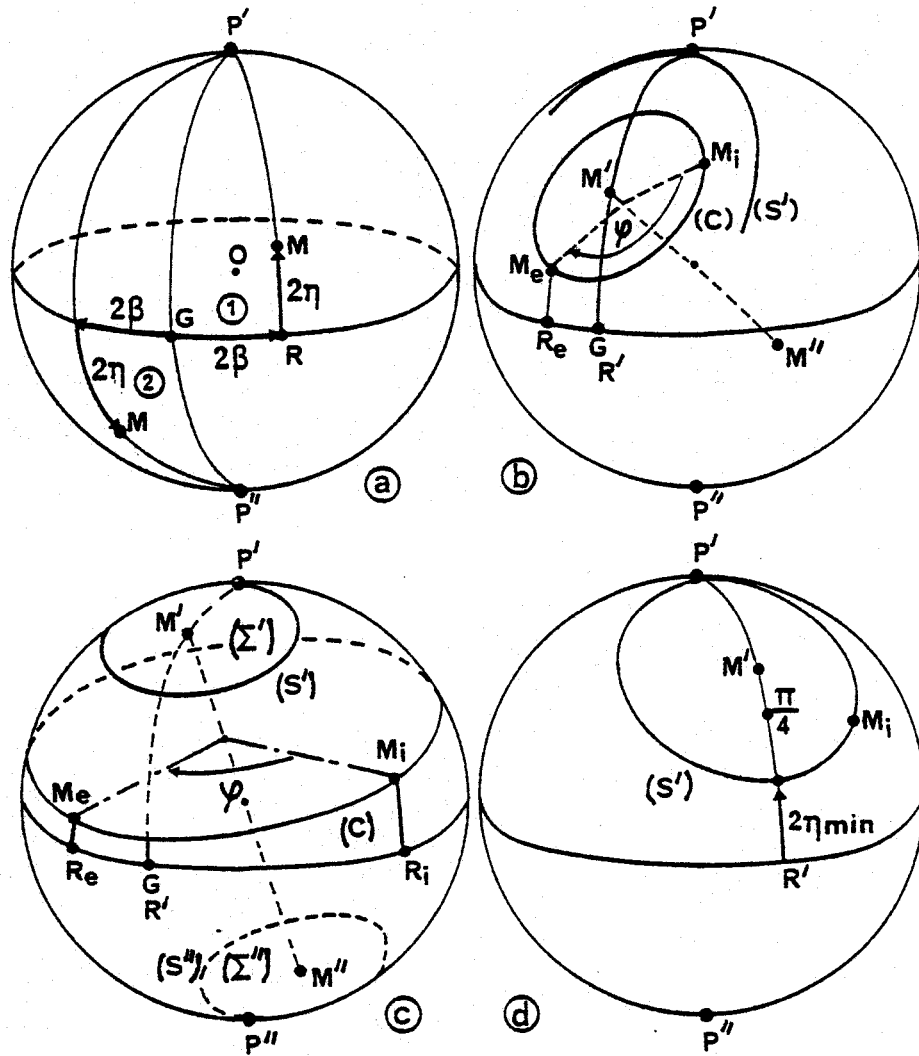


FIGURE 21 : Représentation sur la sphère de Poincaré

- a) d'une vibration elliptique d'azimut β et d'ellipticité η :
 1 conventions de signe pour un cholestérique dextre,
 2 conventions pour un cholestérique sénestre ;
- b) de l'action d'une lame de déphasage φ quand l'arc $M'M_i$ est inférieur à l'arc $M'P'$;
- c) de l'action d'une lame de déphasage φ quand l'arc $M'M_i$ est compris entre les arcs $M'P'$ et $M'P''$;
- d) de l'action d'une lame quand l'arc $M'M_i$ est égal à l'arc $M'P'$ ou encore quand l'arc $M'R'$ est égal à $\frac{1}{2} \left[\frac{\pi}{2} + 2\eta_{\min} \right]$.



l'angle β_e oscille autour de $\frac{\pi}{2}$, et l'ellipticité η_e oscille entre les valeurs $-\eta''' - \frac{1}{2} \text{arc}(M''M_i)$ et $-\eta''' + \frac{1}{2} \text{arc}(M''M_i)$; l'observateur doit faire osciller son analyseur autour de $\frac{\pi}{2}$.

- par contre, si le point M_i n'appartient pas à ces deux calottes (figure 21c), le point R_e parcourt tout le cercle équateur; β_e varie de $-\pi$ à chaque fois que l'épaisseur varie de L et le déphasage de 2π ; cette variation n'est pas linéaire: si la rotation de M_e sur le cercle C est uniforme, celle de R_e sur l'épaisseur ne l'est pas; β_e fluctue donc à un terme correctif de période L près autour de:

$$\beta_e \sim -\frac{\varphi}{2} \sim -\frac{\pi}{L} e$$

l'ellipticité η_e varie périodiquement entre les valeurs

$$\eta''' - \frac{1}{2} \text{arc}(M'M_i) \quad \text{et} \quad \frac{\pi}{2} - \eta''' - \frac{1}{2} \text{arc}(M'M_i)$$

Cette fois l'observateur fait tourner son analyseur toujours dans le même sens d'un angle sensiblement proportionnel à l'épaisseur.

Dans le repère du laboratoire, l'azimut θ de la vibration émergente est déduit de β_e par addition de la rotation du repère, soit $\theta = \beta_e + \frac{2\pi}{p} e$; le point représentatif N de la vibration émergente est déduit de M_e par une rotation de $\frac{4\pi}{p} e$ autour de l'axe des pôles.

Les calculs des trois paragraphes suivants seront limités aux cas où la vibration incidente est rectiligne et parallèle à la direction \vec{Ov} de la face d'entrée; si elle est parallèle à \vec{Ov} , il suffira de changer le signe de η_e ; les cas de vibrations incidentes elliptiques quelconques seront étudiées dans la partie expérimentale.

3.2 Cas des grands pas.

Les vibrations favorisées sont faiblement elliptiques (45). La figure 22a donne, dans un repère tournant l'action de la lame: l'azimut β_e de la vibration émergente oscille autour d'une valeur nulle avec une amplitude égale à η''' :

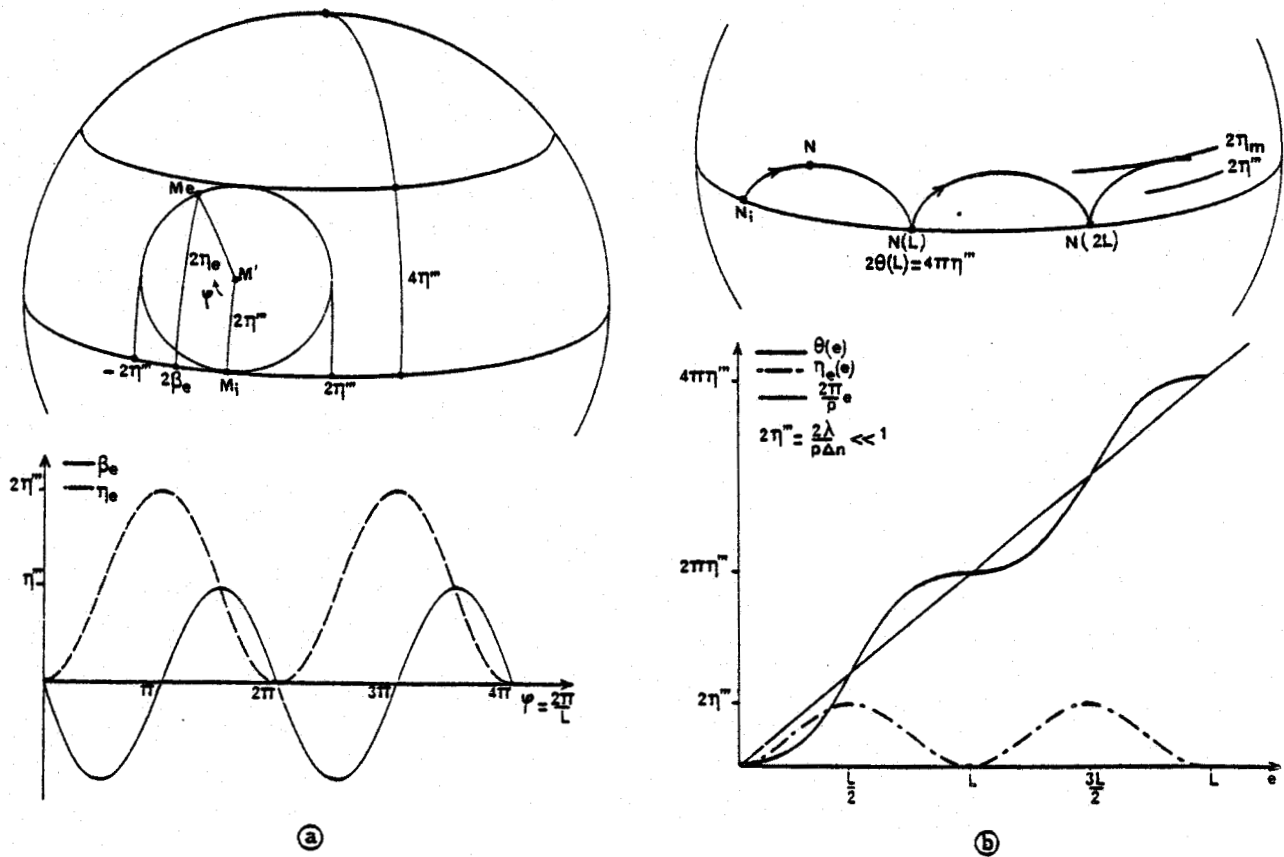


FIGURE 22 : Action d'une lame de cholestérique de grand pas ($\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$) :

a) dans le repère tournant ($\frac{\lambda}{p} = 0,33 \frac{\Delta n}{2}$)

b) dans le repère du laboratoire ($\frac{\lambda}{p} = 0,1 \frac{\Delta n}{2}$).

(Les valeurs numériques choisies (0,33 et 0,1) sont différentes dans ces deux figures afin de les rendre plus lisibles).

$$\beta_e \approx -\eta''' \sin \varphi = -\frac{\lambda}{p\Delta n} \sin \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n e \quad (64)$$

l'ellipticité η_e oscille de 0 à $2\eta'''$ selon la loi :

$$\begin{aligned} \eta_e &= \eta''' (1 - \cos \varphi) = 2\eta''' \sin^2 \frac{\varphi}{2} \\ &= \frac{2\lambda}{p\Delta n} \sin^2 \frac{\pi\Delta n}{\lambda} e \end{aligned} \quad (65)$$

La vibration émergente, dans le repère du laboratoire, a alors pour azimut :

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{2\pi}{p} e + \beta_e = \frac{2\pi}{p} e - \eta''' \sin \varphi \approx \eta''' (\varphi - \sin \varphi) \\ &= \frac{\lambda}{p\Delta n} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta n e - \sin \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n e \right) \end{aligned} \quad (66)$$

La courbe décrite par le point N sur la sphère de Poincaré est donc proche d'une cycloïde [34] (figure 22b).

La rotation $\theta(L)$, pour une épaisseur égale à une période est petite devant π et le nombre ν d'oscillations par demi-tour de l'azimut de la vibration émergente est donc important :

$$\theta(L) = 2\eta''' \pi = \frac{\pi\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2} \ll \pi \quad ; \quad \nu = \pi / \theta(L) = \frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \gg 1 \quad (67)$$

3.3 Cas des pas moyens et faibles.

Sauf pour des valeurs de $\frac{\lambda}{p}$ proches de la réflexion sélective, les vibrations favorisées sont presque circulaires, le point M_e appartient à un cercle proche de l'équateur et l'angle β_e fluctue autour de $-\frac{\varphi}{2} = -\frac{\pi}{L} e$ (figure 23a), soit :

$$\beta_e = -\frac{2\pi}{p} e - \frac{\pi\Delta n^2 p}{4\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda^2}{n^2 p^2}\right)} e + \text{terme oscillant} \quad (68)$$

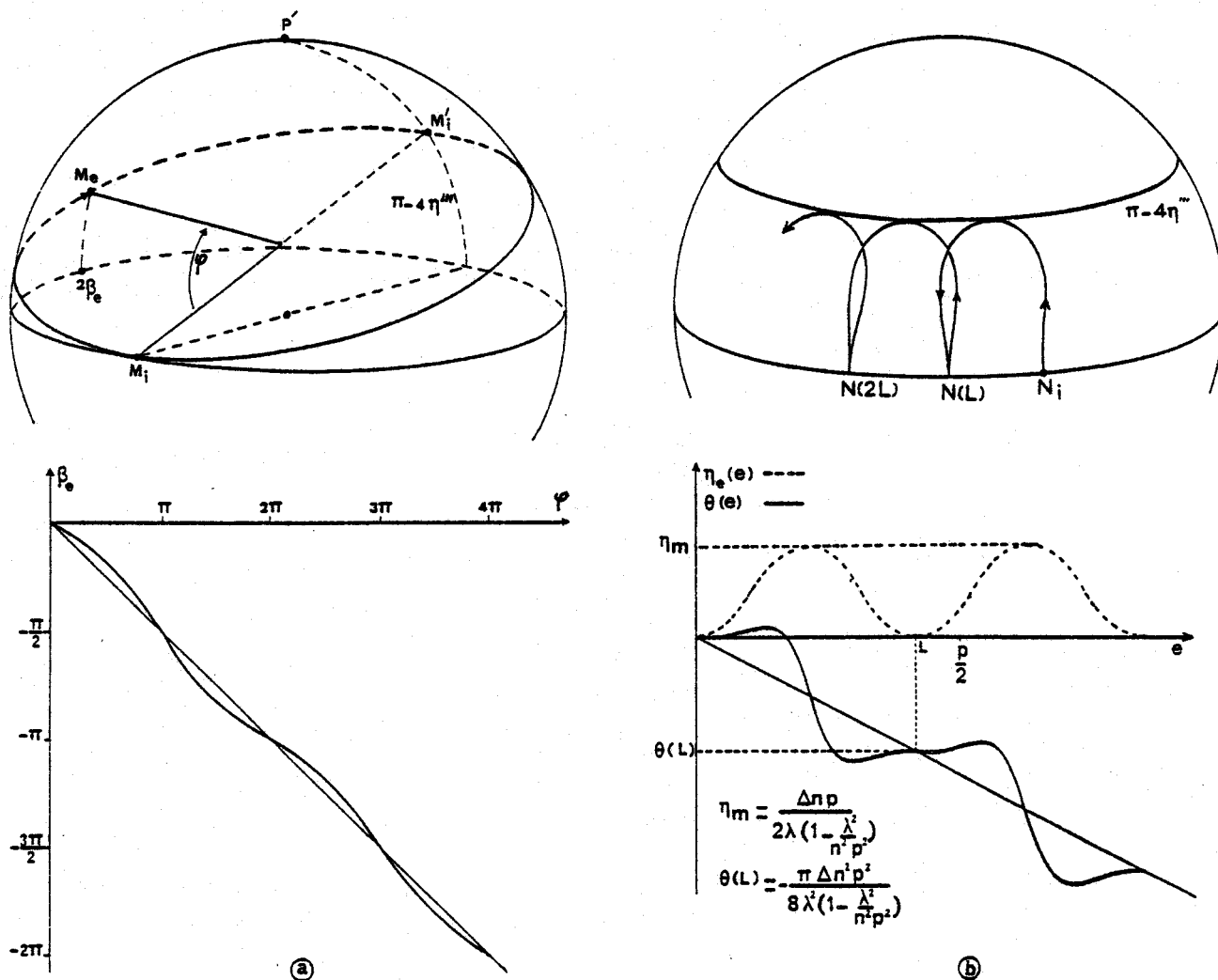


FIGURE 23 : Action d'une lame de cholestérique de pas moyen ($\frac{\lambda}{p} = 3 \frac{\Delta n}{2}$) :

a) dans le repère tournant (l'écart à la linéarité est ici volontairement exagéré).

b) dans le repère du laboratoire.

l'expression du terme oscillant sera calculée au paragraphe 4.

L'ellipticité η_e oscille de 0 à $\frac{\pi}{2} - 2\eta''$ selon la loi :

$$\begin{aligned} \eta_e &= \left(\frac{\pi}{4} - \eta'' \right) (1 - \cos \varphi) = \left(\frac{\pi}{2} - 2\eta'' \right) \sin^2 \frac{\varphi}{2} \\ &= \frac{\Delta n}{2 \frac{\lambda}{p} \left(1 - \lambda^2/n^2 p^2 \right)} \sin^2 \frac{\pi}{L} e \end{aligned}$$

(69)

En ajoutant à β_e l'entraînement $\frac{2\pi}{p} e$, le terme principal $-\frac{2\pi}{p} e$ disparaît ; la rotation, calculée dans le repère du laboratoire, est donc la somme d'un terme du second ordre en Δn et du terme oscillant :

$$\theta = - \frac{\pi \Delta n^2 p}{4\lambda^2 (1 - \lambda^2/n^2 p^2)} e + \text{terme oscillant}$$

le premier, d'abord négatif aux pas moyens, change de signe au passage du domaine de réflexion sélective, ce qui explique les observations de G. FRIEDEL [27].

La rotation, pour une épaisseur égale à la période L est petite devant π et le nombre ν d'oscillations par demi-tour de l'azimut de la vibration émergente est donc important :

$$\theta(L) = - \pi \frac{\Delta n^2 p^2}{8 \lambda^2 (1 - \lambda^2/n^2 p^2)} = - \frac{\pi}{\nu} ; \nu = \frac{8\lambda^2}{\Delta n^2 p^2} (1 - \lambda^2/n^2 p^2) \gg 1$$

(70)

L'action de la lame dans le repère du laboratoire est représentée en figure 23b ; la forme de l'oscillation de θ sera justifiée au paragraphe 4.

3.4 Cas intermédiaires.

C'est pour ces valeurs $\frac{\lambda}{p} \sim \frac{\Delta n}{2}$ que les vibrations favorisées passent de quasi rectilignes à quasi circulaires (paragraphe 2.4).

Si $\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$, η''' est inférieur à $\frac{\pi}{8}$ (figure 24, courbe 1), β_e oscille autour de zéro et θ fluctue autour de $\frac{2\pi}{p} e$, soit :

$$\theta = \frac{2\pi}{p} e + \text{terme oscillant} \quad (71)$$

Si $\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$, η''' est supérieur à $\frac{\pi}{8}$ (figure 24, courbe 2), β_e fluctue alors autour de $-\frac{\pi}{L} e$, θ autour de $\frac{2\pi}{p} e - \frac{\pi}{L} e$, soit :

$$\theta = -\frac{2\pi}{p} e \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right)^2} - 1 \right] + \text{terme oscillant} \quad (72)$$

Quand $\frac{\lambda}{p}$ traverse la valeur $\frac{\Delta n}{2}$, le pouvoir rotatoire moyen passe de $\frac{2\pi}{p}$ à $-\frac{2\pi}{p}(\sqrt{2}-1)$; il change de signe avec une discontinuité égale à $\frac{2\pi}{p}\sqrt{2}$.

L'ellipticité varie avec la période L de zéro à une valeur maximale η_m selon la loi générale.

$$\sin 2 \eta_e = \sin 2 \eta_m \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (73)$$

avec

$$\eta_m = 2 \eta''' \quad \text{si} \quad \frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$$

$$\eta_m = \frac{\pi}{2} - 2 \eta''' \quad \text{si} \quad \frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$$

et

$$\sin 2 \eta_m = \sin 4 \eta''' = 2 \frac{\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}}{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right)^2}$$

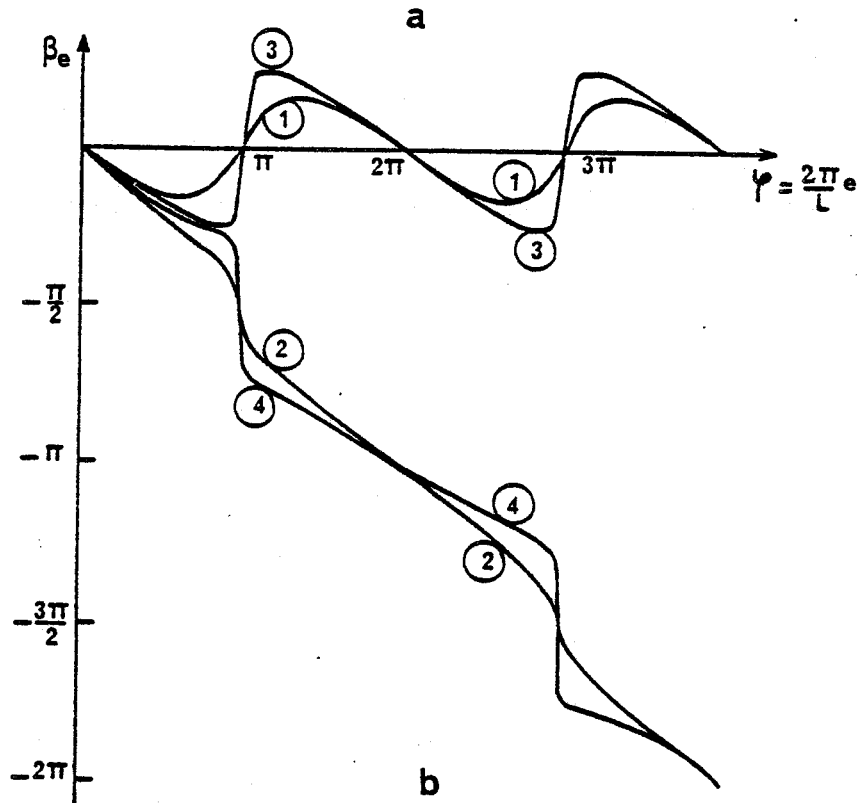
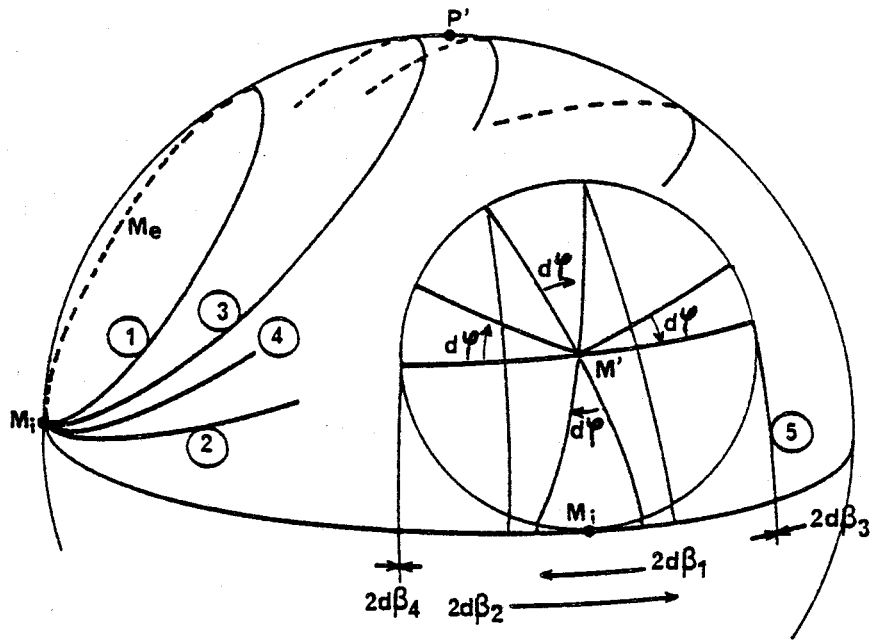


FIGURE 24 : Action d'une lame de cholestérique dans le repère

tournant ; cas des pas intermédiaires ($\frac{\lambda}{p} \sim \frac{\Delta n}{2}$).

courbes 1 : $\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$;

courbes 2 : $\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$;

courbes 3 : $\frac{\lambda}{p}$ est très proche et inférieur à $\frac{\Delta n}{2}$

courbes 4 : $\frac{\lambda}{p}$ est très proche et supérieur à $\frac{\Delta n}{2}$



La figure 24 donne l'action de la lame représentée dans le repère tournant quand λ/p varie de valeurs inférieures à des valeurs supérieures à $\pi/8$. Elle permet d'analyser la forme du terme oscillant et d'expliquer la discontinuité du pouvoir rotatoire moyen.

La courbe 5 de la figure 24a donne, dans le cas des grands pas ($\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$), la variation $d\beta_e$ de l'azimut de la vibration émergente pour une petite variation positive $d\varphi$ du déphasage φ . $d\beta_1$ est la valeur de cette variation quand $\varphi = 2k\pi$; $d\beta_1/d\varphi$ est négatif. $d\beta_2$ est la valeur de cette variation quand $\varphi = (2k+1)\pi$; $d\beta_2/d\varphi$ est positif. Pour deux valeurs intermédiaires de φ , $d\beta_e/d\varphi$ est donc nul ($d\beta_3 = d\beta_4 = 0$ sur la figure). Enfin, $d\beta_2$ est en valeur absolue supérieure à $d\beta_1$: la variation de β_e avec l'épaisseur est donc maximale pour les épaisseurs demi-ondes. Ceci explique l'allure de la courbe 1 de la figure 24b: β_e oscille autour d'une valeur nulle, et sa pente, $d\beta_e/d\varphi$ est maximale aux épaisseurs demi-ondes ($\varphi = (2k+1)\pi$, $e = (k + \frac{1}{2})L$).

Si maintenant $\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$ (figure 24a, courbe 2), β_e varie toujours dans le même sens ($d\beta_e/de < 0$) et, comme dans le cas précédent, sa variation avec l'épaisseur est maximale pour les épaisseurs demi-ondes (figure 24b courbe 2).

Quand $\frac{\lambda}{p}$ tend vers $\frac{\Delta n}{2}$ par valeurs supérieures, la vibration émergente, pour les épaisseurs demi-ondes, est très proche d'une vibration circulaire; M_e passe très près du pôle P' et β_e varie de $-\frac{\pi}{4}$ à $-\frac{3\pi}{4}$ pour une variation $d\varphi$ tendant vers zéro, subissant une discontinuité égale à $-\frac{\pi}{2}$ (figure 24, courbes 4).

Quand $\frac{\lambda}{p}$ tend vers $\frac{\Delta n}{2}$ par valeurs inférieures, le point M_e , aux épaisseurs demi-ondes, passe de l'autre côté du pôle P' ; β_e varie alors brusquement de $-\frac{\pi}{4}$ à $+\frac{\pi}{4}$, subissant une discontinuité égale à $+\frac{\pi}{2}$, c'est à dire de signe opposé à la précédente (figure 24, courbes 3).

Entre ces deux derniers cas, apparaît donc une différence de rotation égale à π à chaque fois que M_e passe près du pôle P' , c'est à dire à chaque période; quand $\frac{\lambda}{p}$ traverse la valeur $\frac{\Delta n}{2}$, le pouvoir

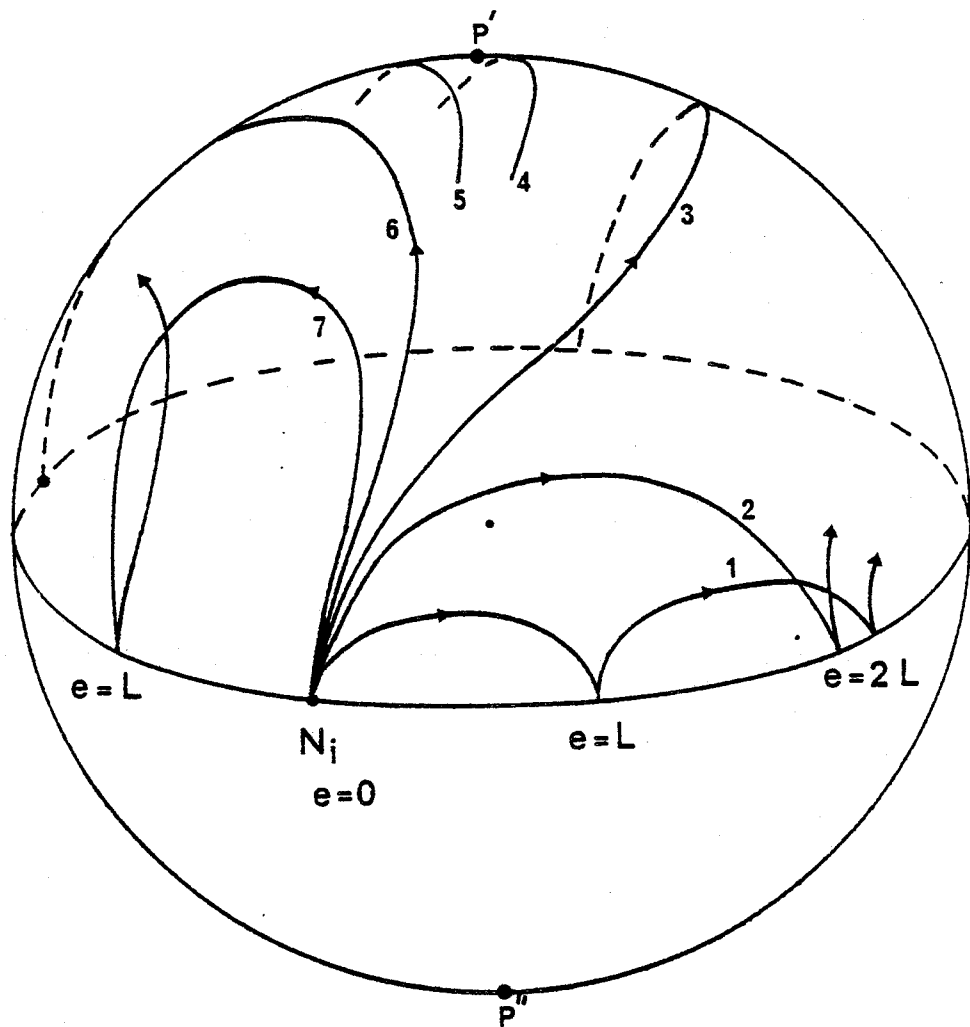


FIGURE 25 : Action d'une lame de cholestérique dans le repère du laboratoire ; cas des pas intermédiaires : les courbes 1 à 7 correspondent respectivement à des valeurs de $\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2}$ égales à 0,1 ; 0,25 ; 0,66 ; 0,9 ; 1,1 ; 1,33 ; 2.



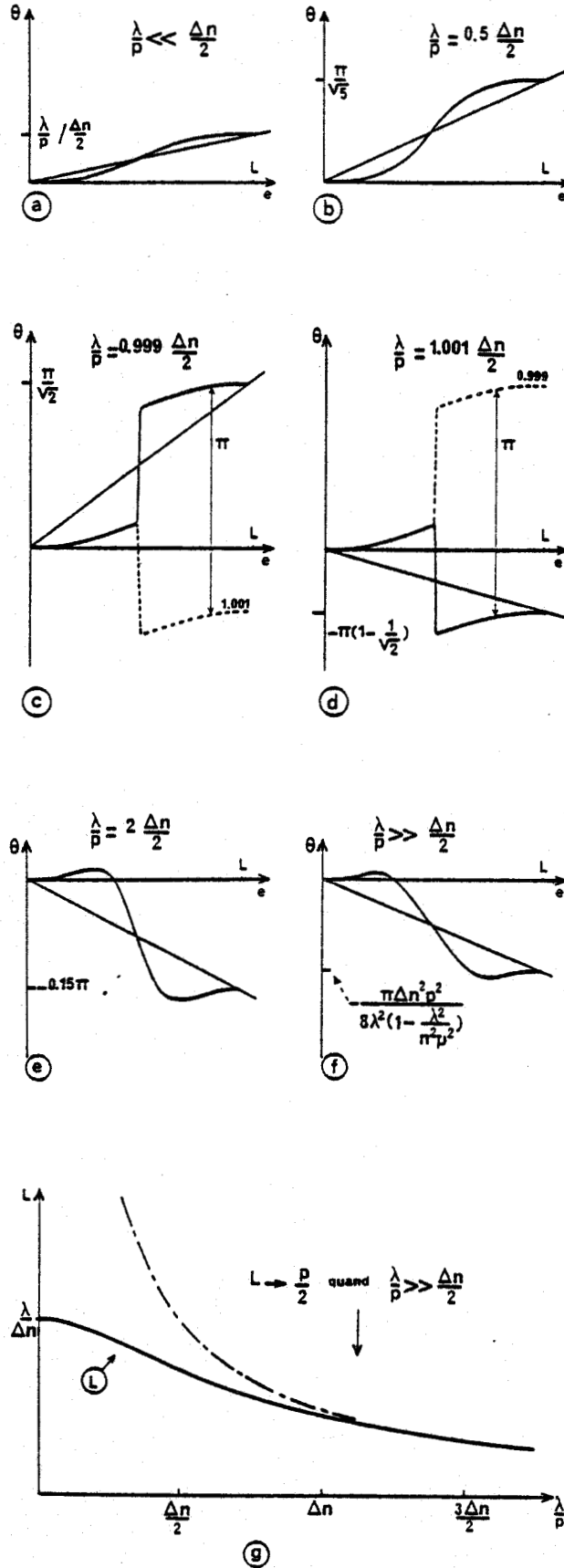


FIGURE 26 : Variations de la rotation θ avec l'épaisseur e sur une période de l'oscillation, dans le repère du laboratoire, et pour diverses valeurs de $\frac{\lambda}{p}$; la figure 26g représente la variation de la période L avec $\frac{\lambda}{p}$.

rotatoire moyen subit donc une discontinuité égale à π/L c'est à dire $2\pi/p \sqrt{2}$.

L'action de la lame dans le repère de laboratoire est représentée sur la sphère de Poincaré pour diverses valeurs de $\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2}$ dans la figure 25. Le lieu des vibrations émergentes passe par le pôle P' quand $\frac{\lambda}{p} = \frac{\Delta n}{2}$.

La figure 26 donne la variation de l'azimut θ de la vibration émergente sur une période des fluctuations ; celle-ci fluctue autour de la droite d'équation $\frac{2\pi}{p} e$ quand $\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$ (figure 26 a,b,c) et autour de la droite $(\frac{2\pi}{p} - \frac{\pi}{L})e$ quand $\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$ (figure 26 d,e,f).

L'analyse sur la sphère de Poincaré fournit donc de nombreux résultats quantitatifs et une explication qualitative simple de l'inversion du pouvoir moyen à $p = 2\lambda/\Delta n$ et de l'oscillation du pouvoir rotatoire apparent. Elle permet de prévoir la forme des fluctuations d'azimut et d'ellipticité qui seront calculées plus exactement au paragraphe 4.

4. CALCUL DE L'ACTION d'UNE LAME DE CHOLESTERIQUE.

Le but de ce paragraphe est de préciser par le calcul la forme exacte des oscillations en tenant compte de la non orthogonalité des vibrations favorisées, et d'étudier le cas d'une vibration incidente d'état de polarisation quelconque.

4.1 Relations générales.

La vibration incidente \vec{I} de composantes I_u et I_v est décomposée selon les deux vibrations favorisées du milieu ; par la traversée de la lame, chaque composante est déphasée de $-\frac{2\pi}{\lambda} n_\alpha e$ (où $n_\alpha = n'$ ou n'') ; si les réflexions aux dioptrés sont négligées, la vibration transmise \vec{T} , exprimée par rapport aux axes principaux de la face de sortie, est la résultante de ces composantes déphasées ; le résultat est finalement :

$$\vec{H}_1 = \begin{pmatrix} T_u \\ T_v \end{pmatrix} = -2 \sin \frac{\phi}{2} \frac{\exp -j \frac{\pi}{\lambda} (n' + n'') e}{1 - t' t''} \left\{ t' I_u \begin{pmatrix} g_1 \\ 1 \end{pmatrix} + t'' I_v \begin{pmatrix} 1 \\ f_2 \end{pmatrix} \right\} \quad (74)$$

$$\text{où } g_1 = \frac{1}{2 \sin \frac{\phi}{2}} (t'' \exp j \frac{\phi}{2} - \frac{1}{t'} \exp -j \frac{\phi}{2})$$

$$f_2 = \frac{1}{2 \sin \frac{\phi}{2}} (t' \exp -j \frac{\phi}{2} - \frac{1}{t''} \exp j \frac{\phi}{2}) .$$

L'azimut de cette vibration émergente forme avec la direction $\vec{O\hat{u}}$ de la face de sortie l'angle :

$$\beta_e = \frac{1}{2} \text{Arc tg} \left\{ \text{partie réelle de} \left[2 \frac{T_v}{T_u} / (1 - \left| \frac{T_v}{T_u} \right|^2) \right] \right\} \quad (75)$$

L'ellipticité de la vibration émergente est telle que

$$\sin 2\eta_e = 2j \left\{ \text{partie imaginaire de} \left[\frac{T_v}{T_u} / (1 + \left| \frac{T_v}{T_u} \right|^2) \right] \right\} \quad (76)$$

Le terme oscillant de la rotation et l'ellipticité de la vibration émergente sont calculés en prenant en compte la non orthogonalité des vibrations favorisées quand la vibration incidente est parallèle à la direction $\vec{O\hat{u}}$ (indice ') ou $\vec{O\hat{v}}$ (indice '') de la face d'entrée.

4.2 Cas des grands pas.

Les expressions (64), (65) et (66) sont données à une meilleure approximation :

$$\left. \begin{aligned} \theta' &= \frac{2\pi}{p} e - \eta' \sin\varphi = \eta''' \left[\left(\varphi - \left(1 + \frac{\Delta n}{2n} \right) \sin\varphi \right) \right] \\ \theta'' &= \frac{2\pi}{p} e - |\eta''| \sin\varphi = \eta''' \left[\left(\varphi - \left(1 - \frac{\Delta n}{2n} \right) \sin\varphi \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

$$\left. \begin{aligned} \eta'_e &= \eta' (1 - \cos\varphi) = \eta''' \left(1 + \frac{\Delta n}{2} \right) (1 - \cos\varphi) = \frac{\lambda}{p\Delta n} \left(1 + \frac{\Delta n}{2n} \right) (1 - \cos\varphi) \\ \eta''_e &= \eta'' (1 - \cos\varphi) = -\eta''' \left(1 - \frac{\Delta n}{2} \right) (1 - \cos\varphi) = -\frac{\lambda}{p\Delta n} \left(1 - \frac{\Delta n}{2n} \right) (1 - \cos\varphi) \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

L'amplitude du terme oscillant de la rotation subit une modification du premier ordre en Δn ; il en est de même de l'ellipticité maximale de la vibration émergente.

4.3 Cas des pas moyens et faibles.

L'expression complète de la rotation (rotation moyenne déjà déterminée et terme oscillant) est :

$$\begin{aligned} \theta' &= -\frac{\pi \Delta n^2 p}{4\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda^2}{2n^2 p^2} \right)} e \mp \frac{\Delta n}{4n \left(1 - \frac{\lambda^2}{2n^2 p^2} \right)} \sin\varphi \\ \theta'' &+ \frac{\Delta n^2 p^2}{8\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda^2}{2n^2 p^2} \right)^2} \left[\sin\varphi - \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\lambda^2}{n^2 p^2} \right) \sin 2\varphi \right] \end{aligned} \quad (79)$$

Le premier terme oscillant est dû à la non orthogonalité des vibrations favorisées ; il est du premier ordre en Δn ; le deuxième est dû à l'écart à $\frac{\pi}{4}$ de l'ellipticité moyenne η''' des vibrations favorisées, c'est à dire à l'écart à la "circularité" de celles-ci.

L'ellipticité de la vibration émergente est telle que :

$$\begin{matrix} \eta'_e \\ -\eta''_e \end{matrix} = \left(\frac{\pi}{2} - 2\eta''' \right) \left(1 + \frac{\Delta n}{2 \frac{\lambda}{p} \left(1 - \frac{\lambda^2}{n^2 p^2} \right)} \mp \frac{\Delta n}{2n \left(1 - \frac{\lambda^2}{n^2 p^2} \right)} \right) \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (80)$$

La modification de l'ellipticité maximale, due à la non orthogonalité des vibrations favorisées, est du premier ordre en $\frac{\Delta n}{2}$.

4.4 Cas des pas intermédiaires.

Si $\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$, la rotation moyenne et l'oscillation se séparent comme suit :

$$\begin{matrix} \theta' \\ \theta'' \end{matrix} = \frac{2\pi}{p} e - \frac{1}{2} \left\{ \text{arc tg}(\text{atg} \frac{\varphi}{2}) + \text{arc tg}(\text{btg} \frac{\varphi}{2}) \pm \frac{\Delta n}{2n \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2}} \sin \varphi \right\} \quad (81)$$

$$\text{où } a = \frac{1 - \frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2}} ; \quad b = \frac{1 + \frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2}}$$

et si $\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$:

$$\begin{matrix} \theta' \\ \theta'' \end{matrix} = - \frac{2\pi}{p} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2} - 1 \right] e - \frac{1}{2} \left\{ \text{arc tg}(\text{atg} \frac{\varphi}{2}) + \text{arc tg}(\text{btg} \frac{\varphi}{2}) \right. \\ \left. - \varphi \pm \frac{\Delta n}{2n \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2}} \sin \varphi \right\} \quad (82)$$

Les ellipticités maximales de la vibration émergente sont, quand

$$\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2} :$$

$$\begin{aligned} \text{tg } \eta'_m &= \left(\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2} \right) \left(1 \pm \frac{\Delta n}{2n} \right) \\ -\text{tg } \eta''_m & \end{aligned}$$

et quand $\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$:

$$\begin{aligned} \text{tg } \eta'_m &= \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right) \left(1 \mp \frac{\Delta n}{2} \right) \\ -\text{tg } \eta''_m & \end{aligned}$$

(83)

Ces expressions coïncident, quand la non orthogonalité des vibrations favorisées est négligée, avec celles données par J. ROBERT et F. GHARADJEDAGHI [73,74] et par P. Mc INTYRE [78].

5. ANALYSE DES RESULTATS

5.1 Pouvoir rotatoire moyen.

Les expressions de la partie non oscillante $\langle \Omega \rangle$ du pouvoir rotatoire apparent $\frac{d\theta}{de}$ sont :

$$\cdot \text{ Si } \left(\frac{\lambda}{np} \right)^2 < \left(\frac{\Delta n}{2n} \right)^2 \ll 1 \quad ; \quad \langle \Omega \rangle = \frac{2\pi}{p} = \frac{\pi \Delta n}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2} \right) \quad (84)$$

qui coïncide avec la loi (35) de C. MAUGUIN (chapitre II).

$$\cdot \text{ Si } \left(\frac{\Delta n}{2n} \right)^2 < \left(\frac{\lambda}{np} \right)^2 \ll 1 \quad ;$$

$$\langle \Omega \rangle = - \frac{2\pi}{p} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2} - 1 \right) = - \frac{\pi \Delta n}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2} \right) \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2} - 1 \right) \quad (85)$$

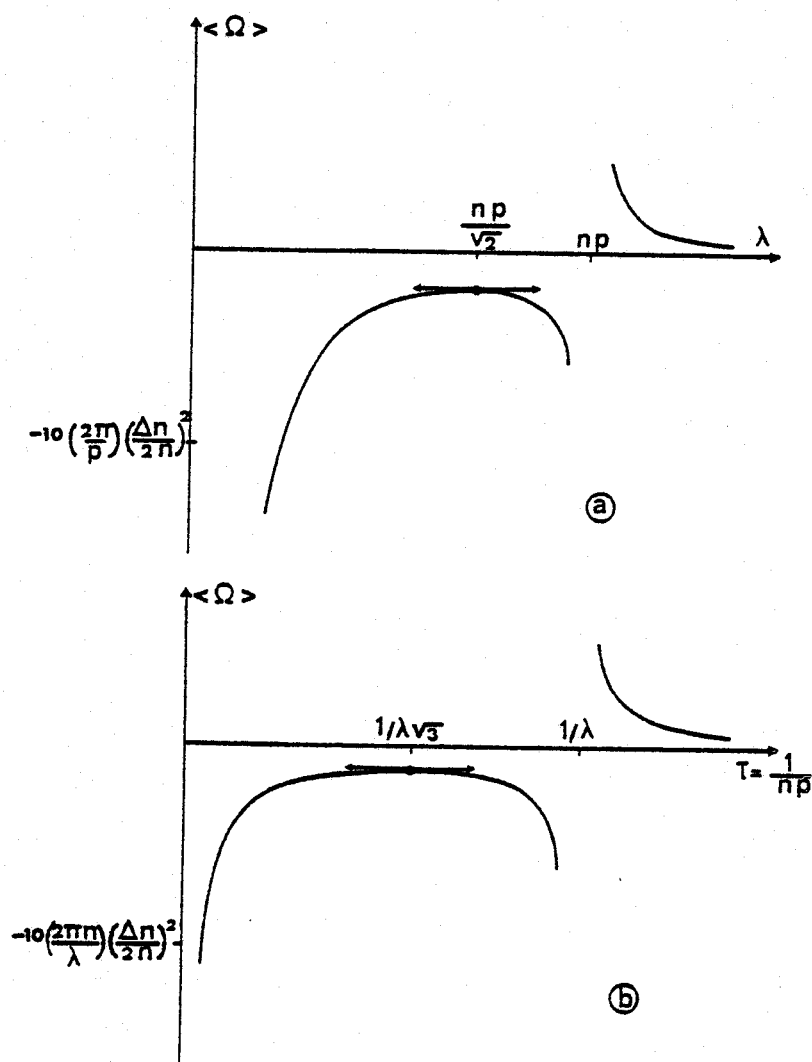
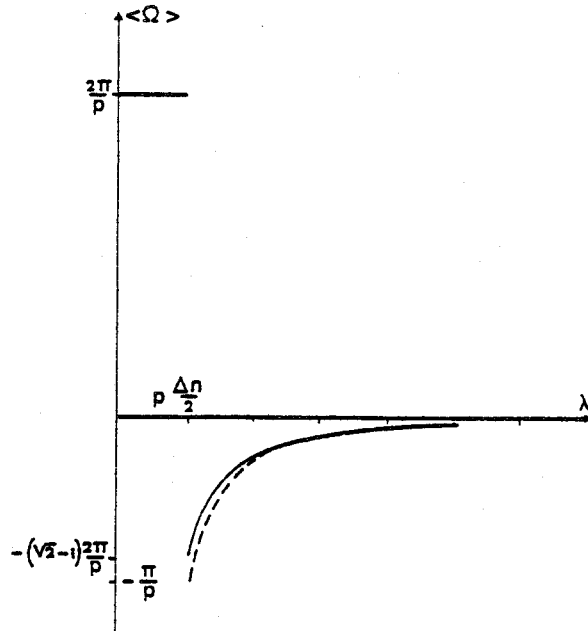


FIGURE 27 : Pouvoir rotatoire apparent dans le cas des pas moyens et faibles ($\frac{\lambda}{p} \gg \frac{\Delta n}{2}$).

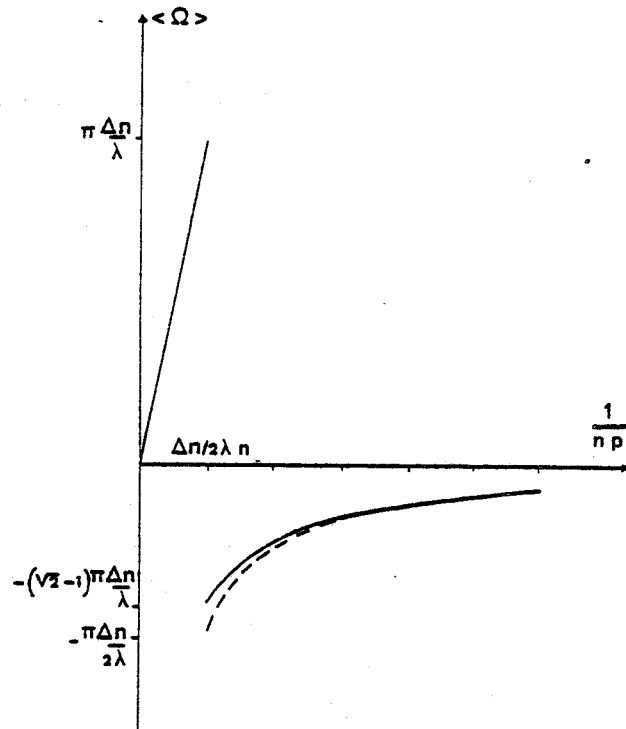
a) variations avec la longueur d'onde λ quand le pas p est constant,

b) variations avec la torsion $\frac{\lambda}{np}$ quand la longueur d'onde λ est constante.

BUS
1972



(a)



(b)

FIGURE 28 : Pouvoir rotatoire apparent dans le cas de pas grands, moyens et intermédiaires ($\frac{\lambda}{np} \ll 1$) :

- a) variations avec la longueur d'onde λ quand le pas p est constant,
- b) variations avec la torsion $\frac{1}{np}$ quand la longueur d'onde λ est constante,

---- courbes calculées avec l'expression de de VRIES [35].



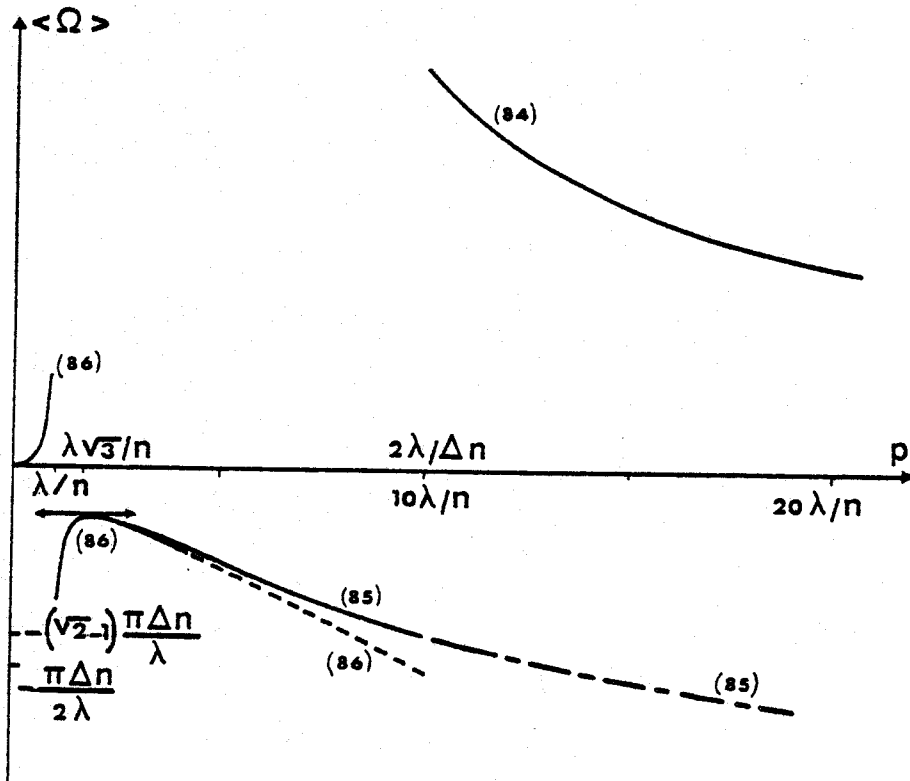


FIGURE 29 : Variations du pouvoir rotatoire apparent avec le pas (pour $\frac{\Delta n}{2} = \frac{n}{10}$). Les numéros renvoient aux expressions utilisées. La courbe calculée à l'aide de l'expression (85) est extrapolée au delà de son domaine de validité (---) ; de même celle calculée à l'aide de l'expression (86) de de VRIES [35] (---).



$$\text{Si } \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2 \gg \left(\frac{\Delta n}{2n}\right)^2$$

$$\langle \Omega \rangle = - \frac{2\pi}{p} \left(\frac{\Delta n}{2n}\right)^2 \frac{1}{2 \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2\right]} = - \frac{2\pi n}{\lambda} \left(\frac{\Delta n}{2n}\right)^2 \frac{1}{2 \left(\frac{\lambda}{np}\right) \left[1 - \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2\right]} \quad (86)$$

qui est la loi (37) de de VRIES.

Il est commode d'utiliser la première forme de ces expressions pour étudier le pouvoir rotatoire apparent en fonction de la longueur d'onde quand le pas de torsion est constant (figures 27a et 28a). Pour étudier le pouvoir rotatoire apparent en fonction de la torsion quand la longueur d'onde est constante, il est préférable d'utiliser la seconde forme (figures 27b et 28b). La variation du pouvoir rotatoire apparent avec le pas est donnée par la figure 29.

Il faut souligner les changements de signe d'une part à la réflexion sélective $\left(\frac{\lambda}{p} = n\right)$ et, d'autre part, aux grands pas $\left(\frac{\lambda}{p} = \frac{\Delta n}{2}\right)$ et l'écart à la loi de de VRIES quand le pas est intermédiaire entre grands et moyens $\left(\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}\right)$.

5.2 Fluctuations du pouvoir rotatoire apparent avec l'épaisseur.

La figure 26 donne les variations de la rotation avec l'épaisseur sur une période des fluctuations ; elle décrit l'évolution du comportement depuis la zone étudiée par MAUGUIN $\left(\frac{\lambda}{p} \ll \frac{\Delta n}{2}\right)$ [34], en traversant la zone étudiée par ROBERT et GHARADJEDAGHI $\left(\frac{\lambda}{p} \approx \frac{\Delta n}{2}\right)$ [73,74] jusqu'à la zone étudiée par de VRIES [35] $\left(\frac{\lambda}{p} \gg \frac{\Delta n}{2}\right)$. L'amplitude des fluctuations de rotation peut être grande : elle est du même ordre de grandeur que la rotation par période.

Les effets dus à la non orthogonalité des vibrations favorisées ne sont pas reproduits pour des raisons qui seront données au paragraphe 8.

5.3 Conclusions.

L'action des cholestériques sur la lumière polarisée est très différente du pouvoir rotatoire des liquides. Ce dernier, dû à une biréfringence circulaire ($n_d - n_g$), ne dépend pas de l'épaisseur de la préparation ($\Omega = \pi(n_g - n_d)/\lambda$), et la rotation du plan de polarisation de la lumière est proportionnelle à l'épaisseur ($\theta = (\pi/\lambda)(n_g - n_d)e$).

Par contre, dans les cholestériques, le pouvoir rotatoire résulte de la structure torse. D'une part, l'existence de vibrations favorisées elliptiques entraîne, dans un repère tournant, un pouvoir rotatoire nul si ces ellipticités sont inférieures à $\pi/8$, égal à $-\pi/L$ si elles sont supérieures, et une fluctuation périodique autour de cette moyenne. D'autre part, la rotation d'ensemble égale à l'angle de torsion $\frac{2\pi}{p}$ e doit être prise en compte. En conséquence, le pouvoir rotatoire apparent oscille autour de $\frac{2\pi}{p}$ ou de $\frac{2\pi}{p} - \frac{\pi}{L}$; et la rotation fluctue alors avec l'épaisseur autour de $\frac{2\pi}{p} e$ ou $(\frac{2\pi}{p} - \frac{\pi}{L})e$.

Enfin, si la variation incidente est elliptique quelconque, le pouvoir rotatoire moyen peut être différent de celui précédemment calculé pour une vibration incidente rectiligne parallèle ou perpendiculaire à \vec{Ox} ou \vec{Oy} . En effet (paragraphe 3.1, figures 21 b et c), si M_1 appartient à l'une des calottes sphériques (Σ') et (Σ''), ce pouvoir rotatoire moyen est égal à $\frac{2\pi}{p}$; sinon à $\frac{2\pi}{p} - \frac{\pi}{L}$. Pour une position donnée de M' , c'est à dire pour une valeur donnée de $\frac{\lambda/\Delta n}{p/2}$, le pouvoir rotatoire moyen change donc de valeur quand M_1 traverse l'un des cercles (S') ou (S''). Inversement, pour une vibration incidente donnée, ce pouvoir rotatoire moyen subit une discontinuité de $\frac{\pi}{L}$ quand (S') ou (S'') passe par M_1 (figure 21d) c'est à dire quand les vibrations favorisées sont telles que $2\eta''' = \frac{1}{2}(\frac{\pi}{2} + 2\eta_{\min})$ ou encore quand $\text{tg } 2\eta''' = \frac{\lambda/\Delta n}{p/2} = (1 + \text{tg } \eta_{\min}) / (1 - \text{tg } \eta_{\min})$. Cette valeur de $\frac{\lambda/\Delta n}{p/2}$, égale à 1 quand $\eta_{\min} = 0$ est supérieure quand $\eta_{\min} > 0$ et inférieure quand $\eta_{\min} < 0$; la discontinuité, située à $p = \frac{2\lambda}{\Delta n}$ quand $\eta_{\min} = 0$, a lieu pour des pas supérieurs à cette valeur quand $\eta_{\min} < 0$ et pour des pas inférieurs quand $\eta_{\min} > 0$. La valeur $p = \frac{2\lambda}{\Delta n}$ trouvée précédemment est particulière aux vibrations incidentes rectilignes parallèle ou perpendiculaire à \vec{Ox} .

6. ETUDE EXPERIMENTALE QUALITATIVE.

Dans les précédents paragraphes ont été calculés les effets des lames de cholestériques à faces planes et parallèles en fonction de leur épaisseur. Une étude expérimentale rapide et approximative est possible avec des gouttes déposées sur une lame de verre, et dont l'épaisseur varie lentement du bord au milieu de la goutte.

La lame de verre est préalablement frottée par vingt allers et retours sur une feuille de feutre où a été déposée une pâte contenant de la poudre de diamant dont la dimension moyenne des grains est environ de un micron. Une telle lame oriente le cholestérique : l'axe de torsion est sensiblement perpendiculaire à cette lame et les molécules en contact avec elle sont orientées dans la direction du frottement qui est ainsi une ligne neutre de la préparation [79,80] .

La préparation est observée au microscope (LEITZ, PANPHOT) en lumière monochromatique ($\lambda = 0,546 \mu\text{m}$) transmise entre polariseurs rectilignes ; la face d'entrée de la lumière est le dioptre verre-cholestérique ; le défaut de parallélisme entre les faces d'entrée et de sortie de la lumière est faible (quelques degrés).

Afin d'interpréter les figures observées, il est nécessaire de connaître le rapport $\frac{\lambda}{p} \frac{\Delta n}{2}$, donc d'effectuer les mesures préalables du pas et de la biréfringence.

6.1 Mesures préalables du pas et de la biréfringence.

Les cholestériques étudiés ici sont des mélanges de propionate de cholestérol [81] et de p.éthoxybenzylidène-N p'-n butylaniline (E.B.B.A.) [67]. L'étude par la méthode de contact (chapitre II, [53]) du pouvoir rotatoire apparent des mélanges de ces deux corps montre qu'ils sont sénestres.

Le pas de torsion est mesuré par la méthode suivante : le mélange est introduit par capillarité entre deux lames de verre qui font

entre elles un angle connu d'environ 1° ; ces lames ont été frottées dans une direction perpendiculaire à l'arête du prisme ainsi constitué ; la mesure de la distance entre les cloisons de GRANDJEAN [59] - CANO [46] de cette préparation (paragraphe 7.1) fournit le pas de torsion.

Ce même prisme, rempli du E.B.B.A. pur, permet d'en mesurer la biréfringence Δn_o : si la préparation est éclairée par une vibration polarisée rectilignement et orientée à 45° des lignes neutres, la vibration émergente est rectiligne et parallèle à la vibration incidente chaque fois que l'épaisseur est un multiple de l'épaisseur onde $\lambda/\Delta n_o$; aux autres épaisseurs, elle est soit elliptique, soit rectiligne et perpendiculaire à cette direction. Si l'analyseur est croisé avec le polariseur, des franges sombres apparaissent aux épaisseurs multiples de $\frac{\lambda}{\Delta n_o}$; la mesure de la distance entre franges permet de déterminer Δn_o : de l'ordre de 0,3 à 40°C pour $\lambda = 0,546 \mu\text{m}$. La biréfringence, à torsion supposée nulle, du propionate de cholestérol est négligeable devant la valeur importante de celle du E.B.B.A. [53] et la biréfringence du mélange sera supposée égale à $c\Delta n_o$ où c est la concentration en E.B.B.A.

6.2 Cholestérique de grand pas ($\frac{\lambda}{p} \approx 0,11 \frac{\Delta n_r}{2}$)

A 40°C , le pas du mélange de 0,3 % en masse de propionate de cholestérol dans l'E.B.B.A. est de $33 \mu\text{m}$. Le rapport $\frac{\lambda/\Delta n_r}{2}$ est de l'ordre de 0,11.

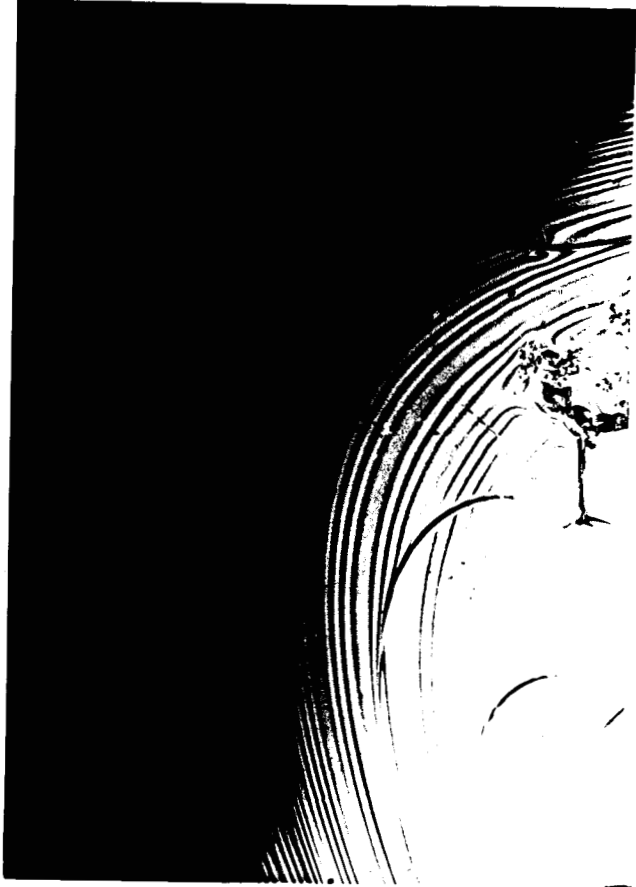
Une goutte de ce mélange, déposée sur une lame de verre frottée, et observée en lumière monochromatique entre polariseurs rectilignes apparaît striée de franges qui semblent d'égales épaisseurs : en général des franges larges alternativement sombres et claires, modulées par des franges beaucoup plus fines et étroites. Les franges étroites ont été appelées par FRIEDEL [27] les franges mobiles ; le phénomène de modulation de franges a été analysé par VALLAT [71] à l'aide de la théorie de la tétraréfringence [82,83].

Les photomicrographies des figures 30, 31, 32 montrent le changement d'aspect, pour trois orientations différentes par rapport à

FIGURE 30 : Franges modulées sur une goutte de cholestérique de grands pas placée entre polariseur et analyseur rectilignes croisés. Le polariseur est parallèle à la direction de frottement du porte objet. Cette direction de frottement est parallèle au petit côté du cliché.

FIGURE 31 : Franges modulées sur une goutte de cholestérique de grand pas placée entre polariseur et analyseur rectilignes croisés ; une légère rotation par rapport à son orientation de la figure 30 accroît le contraste.

FIGURE 32 : Franges modulées sur une goutte de cholestérique de grand pas placée entre polariseur et analyseur rectilignes croisés ; la préparation est tournée de 45° par rapport à son orientation de la figure 30.



BUS
KILLE

39



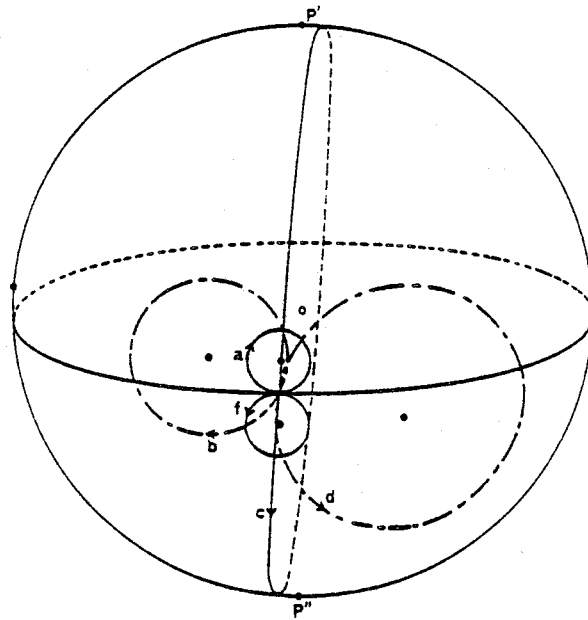
BUS
KILLE

31

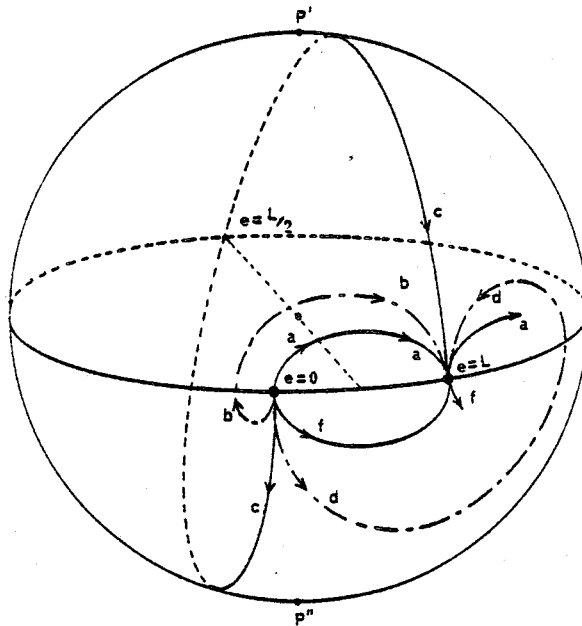


BUS
KILLE

30



repere tournant



repere fixe

FIGURE 33 : Action d'une lame de cholestérique de grand pas

- a) la vibration rectiligne incidente est parallèle à la direction \vec{Oz} de la face d'entrée,
- b) la préparation est légèrement tournée,
- c) la préparation est tournée de 45° ,
- d) la préparation est tournée de plus de 45° ,
- f) la préparation est tournée de 90° .



l'ensemble fixe polariseur-analyseur, de cette préparation d'épaisseur variable. Une interprétation simple des aspects successifs de la préparation lors de sa rotation peut être donnée sur la sphère de Poincaré * (figure 33).

La figure 30 est une photographie de la préparation quand le polariseur est parallèle à la direction de frottement de la lame de verre et que l'analyseur est croisé. Les franges larges sont alors modulées : elles correspondent à un tour complet du point N (figure 22b), leur période est $\Lambda = \pi / \langle \Omega \rangle$; la modulation de période L vient de la répartition sur une cycloïde des points N, la fréquence de modulation $\nu = \frac{\Lambda}{L} = \frac{\pi}{\theta(L)}$ est ici proche de $\frac{\Delta n}{2} \frac{\lambda}{p} = 9$; le taux de modulation est faible à cause de la faible valeur de $\eta_m / \theta(L) = 1/\pi$.

Si la préparation est tournée légèrement dans le même sens que la torsion (ici à gauche) (figure 33b), la cycloïde engendrée par N n'est plus à point de rebroussement. D'une part son amplitude augmente, entraînant un accroissement du contraste des franges étroites (figure 31). D'autre part, cette cycloïde coupe l'équateur deux fois par période, pour des épaisseurs mL multiples de L et des épaisseurs légèrement supérieures à celles-ci ; un léger élargissement vers les épaisseurs croissantes des franges étroites peut alors être observé.

Si la préparation est tournée, le contraste s'accroît : la frange sombre large se module de fines franges claires, et la frange claire large de fines franges sombres. Ce contraste est maximum pour une rotation de 45° de la préparation (figure 32). En effet, le lieu de M_e (figure 33c) repère tournant) est un grand cercle qui passe près de pôles et coupe l'équateur en deux points diamétralement opposés pour

* Si A est le point représentatif de la direction d'extinction de l'analyseur éclairé par une vibration représentée par N, le coefficient de transmission de l'analyseur est égal à $(AN)^2 / 4r^2$ où r est le rayon de la sphère et AN la distance des points A et N.

$e = mL$ et $e = (m + \frac{1}{2})L$. Le lieu des points N (figure 33c repère fixe) résulte de la déformation de ce cercle par la rotation du repère ; il passe près des pôles et coupe l'équateur pour $e = mL$ et $(m + \frac{1}{2})L$ en deux points qui sont presque diamétralement opposés ($\theta = m\theta(L)$ et $(m + \frac{1}{2})\theta(L) + \pi/2$). Dans une ancienne frange sombre large ($m\theta(L) \approx q\pi$), les épaisseurs demi-ondes ($e = (m + \frac{1}{2})L$) sont claires ; et la frange sombre large est modulée de fines franges claires localisées aux épaisseurs $(m + \frac{1}{2})L$. De la même façon une ancienne frange claire large ($m\theta(L) \approx q\pi + \frac{\pi}{2}$) est modulée de fines franges sombres. Et aux épaisseurs intermédiaires entre deux franges larges claires et sombres (où $m\theta(L) \approx q\pi \pm \pi/4$), la distance AN, pour e variant de mL à $(m+1)L$, reste proche de $r\sqrt{2}$ et les franges étroites sont peu contrastées.

Enfin, si la rotation passe de 45° à 90° , la préparation reprend son aspect initial.

La figure 33 (repère tournant) montre que toute la sphère de Poincaré a été ainsi explorée à l'exception de deux petites calottes sphériques centrées sur M' et M'' et de rayon $2\eta'''$. Pour explorer cette zone, il faut éclairer avec une vibration elliptique d'azimut $\vec{O\dot{u}}$ (ou $\vec{O\dot{v}}$) et d'ellipticité variant de 0 à η''' (ou $-\eta'''$) obtenue à l'aide d'une lame quart d'onde placée entre le polariseur rectiligne et la préparation. Dans ce cas, la vibration incidente s'approche d'une vibration favorisée, la modulation s'estompe et seules les franges larges subsistent.

La préparation a maintenant une orientation fixe par rapport au polariseur. Une rotation droite de l'analyseur déplace de façon continue les franges larges vers les épaisseurs croissantes, ce qui est en bon accord avec la valeur ici négative du pouvoir rotatoire moyen $\frac{2\pi}{p}$. Les franges étroites, tout en s'éclairant et s'obscurcissant, restent en première analyse à leur place et sont localisées aux épaisseurs multiples de la période L.

J.F. VALLAT [71] mentionne un déplacement de ces franges étroites lors d'une rotation de l'analyseur. Ce déplacement n'a en fait rien de comparable au mouvement continu des franges larges : en effet, une observation attentive d'une frange fine révèle qu'elle subit un léger

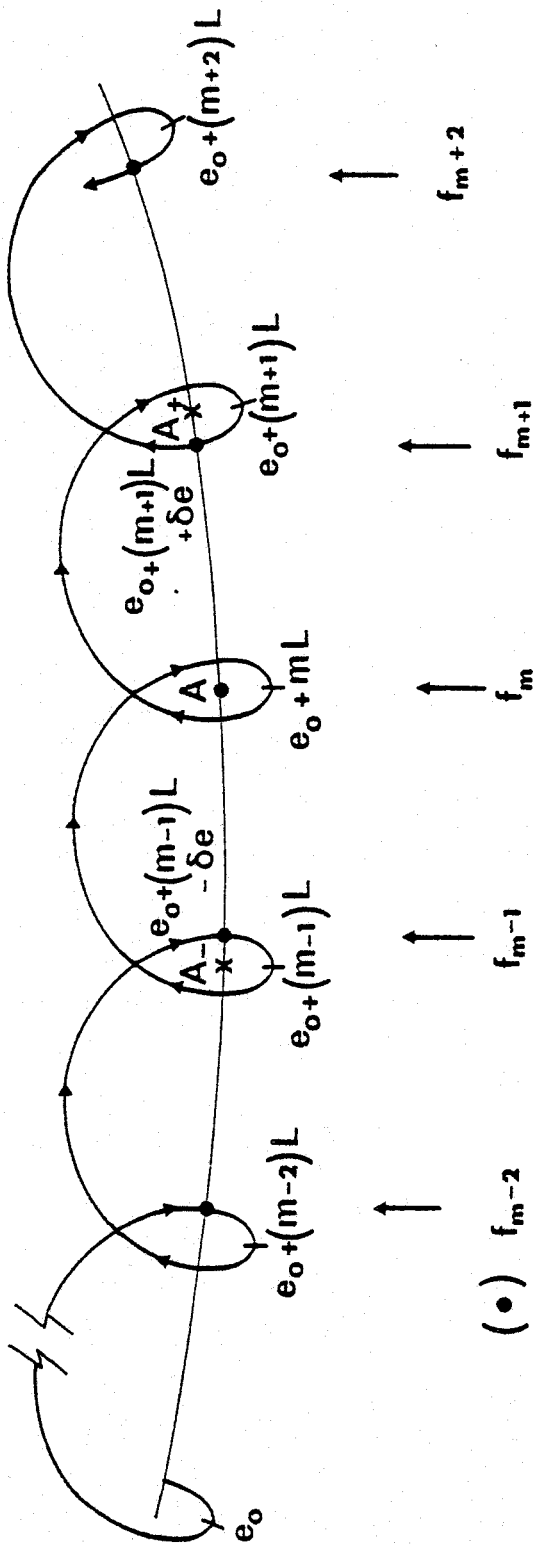


FIGURE 34 : Localisation des franges fines pour une position (A) de l'analyseur :

f_m est localisée en $e_0 + mL$

f_{m-q} est localisée en $e_0 + (m-q)L - \delta e$

f_{m+q} est localisée en $e_0 + (m+q)L + \delta e$

Une rotation de l'analyseur dans le sens $(A_-) \rightarrow (A_+)$ fait glisser la frange

f_m de $e_0 + mL + \delta e$ à $e_0 + mL - \delta e$.

glissement quand la zone la plus sombre d'une frange large traverse cette frange fine : ce mouvement n'est pas continu et n'existe qu'à cet instant précis.

La direction de frottement de la lame de verre et la direction de polarisation de la vibration incidente sont supposées former un petit angle afin d'accroître les contrastes des franges fines (cas de la figure 33b). La quasi cycloïde, lieu des points $N(e)$, représentative des variations de la vibration émergente avec l'épaisseur de la préparation, est donnée sur la figure 34. Le milieu d'une frange sombre large est situé aux épaisseurs $(e_0 + mL)$ telles que les deux points A et $N(e_0 + mL)$ ont le même azimut. Si A est situé comme sur la figure 34 au centre d'une boucle de cycloïde, de façon à éteindre le mieux possible une frange étroite f_m localisée en $e_0 + mL$, une frange large prend un aspect symétrique où :

- la frange fine centrale (f_m) est moins étroite que les autres : A, au centre de la boucle, est proche d'un nombre important de points $N(e)$;
- les franges fines, aux épaisseurs inférieures, sont localisées en $e_0 + (m-q)L - \delta e$ (points représentatifs situés à droite des boucles de la cycloïde) ;
- les franges fines, aux épaisseurs supérieures, sont localisées en $e_0 + (m+q)L + \delta e$ (points représentatifs situés à gauche des boucles de la cycloïde).

Les dernières sont situées à des épaisseurs légèrement supérieures $(+\delta e)$ à un multiple de la période L , alors que les premières le sont à des épaisseurs légèrement inférieures $(-\delta e)$.

Une rotation de l'analyseur qui déplace la frange large vers les épaisseurs croissantes (de $(m-1)L$ à $(m+1)L$) fait glisser la frange étroite f_m de $e_0 + mL + \delta e$ à $e_0 + mL - \delta e$, soit un léger glissement correspondant à $2\delta e$ vers les épaisseurs décroissantes.

6.3 Cholestérique de pas faible $\left(\frac{\lambda}{p} \approx 2 \frac{\Delta n}{2}\right)$

Le pas d'un mélange de 5% en masse de propionate de cholestérol dans l'E.B.B.A. est à 40°C égal à 1,9 μm . La biréfringence du mélange est

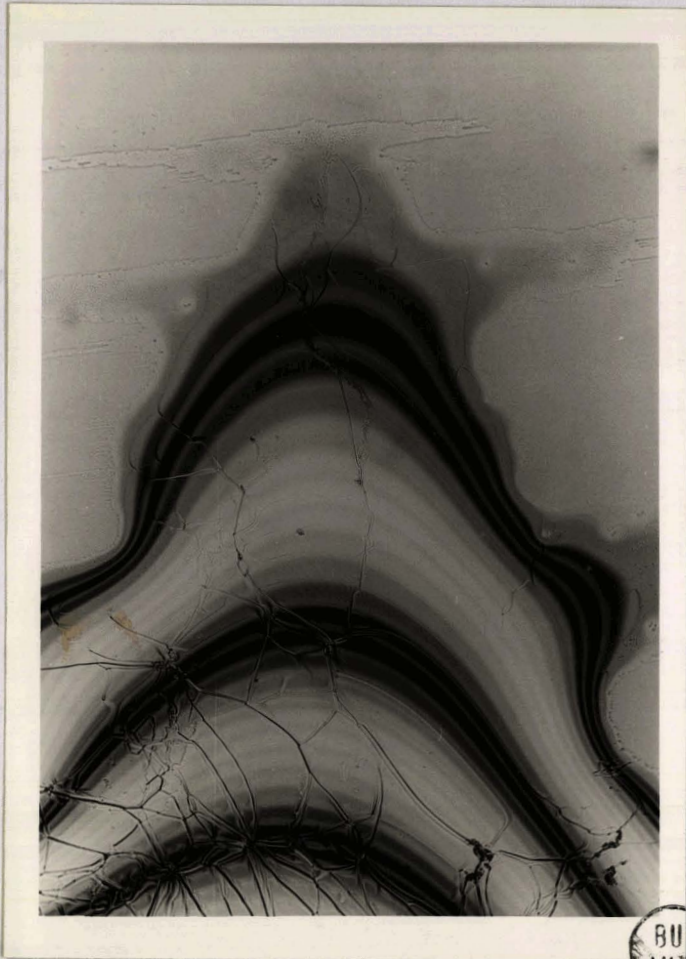


FIGURE 35 : Franges modulées sur une goutte de cholestérique de pas faible placée entre polariseur et analyseur rectilignes ; le polariseur est parallèle à la direction de frottement de la lame porte-objet. Le petit côté du cliché est sensiblement parallèle à la direction de frottement ; le mouillage anisotrope du support la visualise.

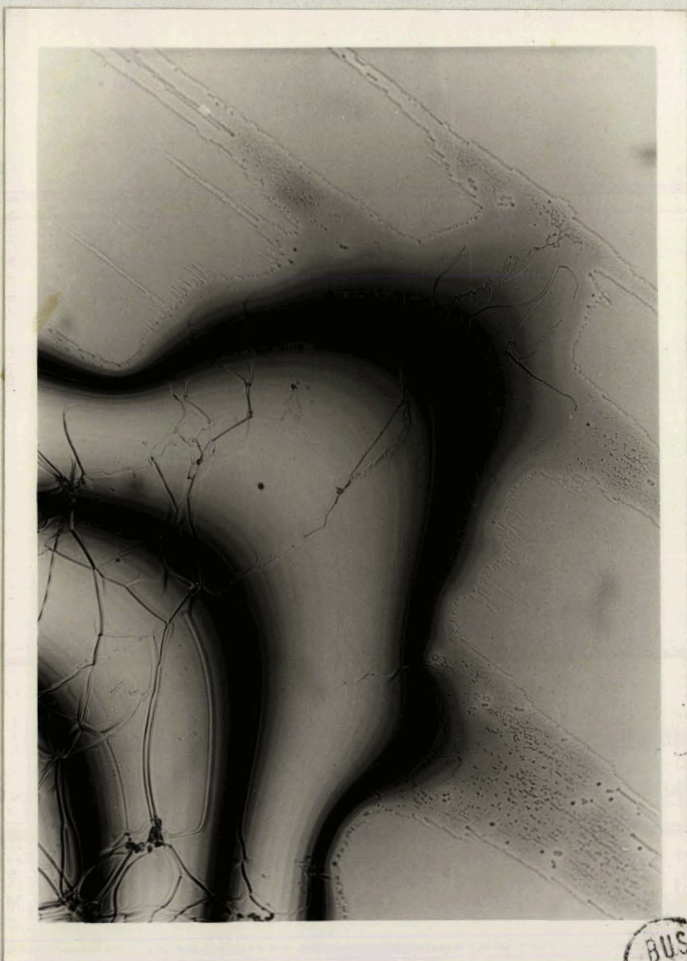


FIGURE 36 : Franges modulées sur une goutte de cholestérique de pas faible placée entre polariseur et analyseur rectilignes ; la préparation est tournée de 45° par rapport à son orientation de la figure 35.

supposée égale à 0,285 ; le rapport $\frac{\lambda}{p} \frac{\Delta n}{2}$ est maintenant supérieur à 1 et est de l'ordre de 2.

Le polariseur est orienté parallèlement à la direction de frottement de la lame. De même que précédemment, la préparation présente des franges modulées ; la fréquence de modulation ν est proche de $2 \left(\frac{\lambda}{p} \frac{\Delta n}{2} \right)^2 = 8$ mais contrairement au cas précédent, ces franges sont déjà nettement contrastées (figure 35). Ce contraste est dû à ce que η_m et l'amplitude de l'oscillation sont maintenant supérieurs à $\theta(L)$ (figure 23).

Une rotation gauche de l'analyseur déplace les franges larges dans le sens des épaisseurs croissantes. Le changement du sens de ce déplacement par rapport à celui du paragraphe précédent prouve le changement du signe du pouvoir rotatoire moyen quand $\frac{\lambda}{p}$ traverse la valeur $\frac{\Delta n}{2}$.

Si maintenant la préparation est tournée dans le même sens que la torsion (ici à gauche), chaque frange étroite se dédouble en une frange qui reste en place et une frange qui glisse vers les épaisseurs croissantes ; pour une rotation de 45° , les nouvelles franges sont placées exactement au milieu des précédentes (figure 36) ; si l'angle de rotation est augmenté, ces nouvelles franges continuent de se déplacer dans le même sens, puis, quand la préparation a tourné de 90° , se recombinent aux franges fixes. Le phénomène de dédoublement est accompagné d'une diminution du contraste. La représentation sur la sphère de Poincaré (figure 37) rend compte de ces phénomènes.

Il arrive souvent que sur le bord d'une goutte existent quelques cloisons de GRANDJEAN régulièrement espacées, et quelques lignes des virgules observées par FRIEDEL [27] ; il peut alors être facilement vérifié que la période des franges étroites (non dédoublées) est légèrement inférieure au demi pas de torsion (formules 57 et 58).

Il est possible de créer le dédoublement mentionné ci-dessus en éclairant avec une vibration elliptique (figure 38). Le polariseur fournit toujours une vibration rectiligne, représentée par le point P, parallèle à la direction de frottement du support de la préparation. Entre ces deux dispositifs est placée une lame quart d'onde (pour $\lambda = 0,546 \mu\text{m}$)

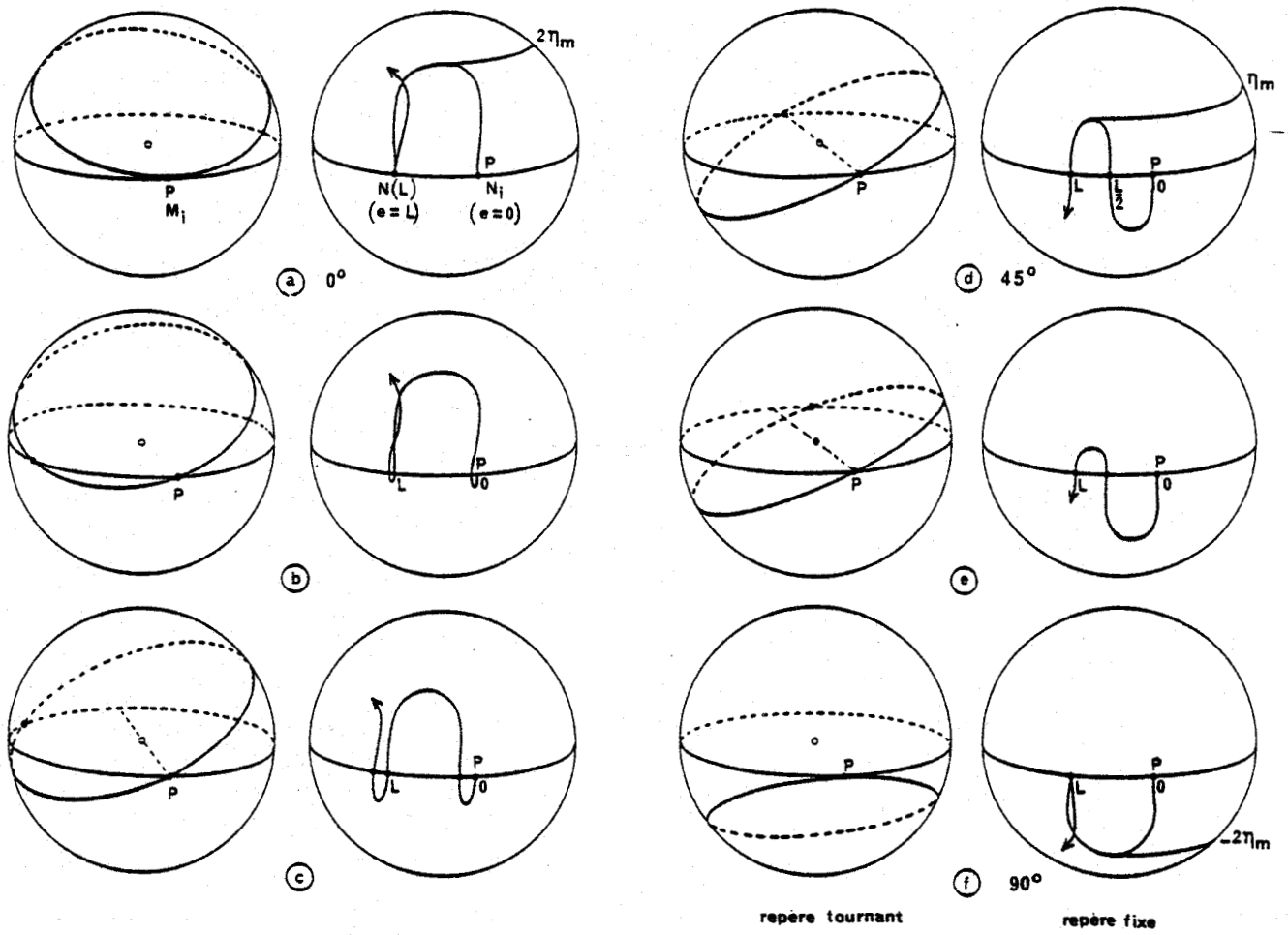


FIGURE 37 : Action d'une lame de cholestérique de pas moyen ; la direction de frottement du porte-objet est d'abord parallèle au polariseur (a) ; la préparation est ensuite tournée de 0 à 90°. Les lieux de M_e et $N(e)$ coupent l'équateur deux fois par période : pour $e=0$ et pour une épaisseur qui varie de 0 à L , créant ainsi une frange mobile qui glisse d'un interfrange.

25
40

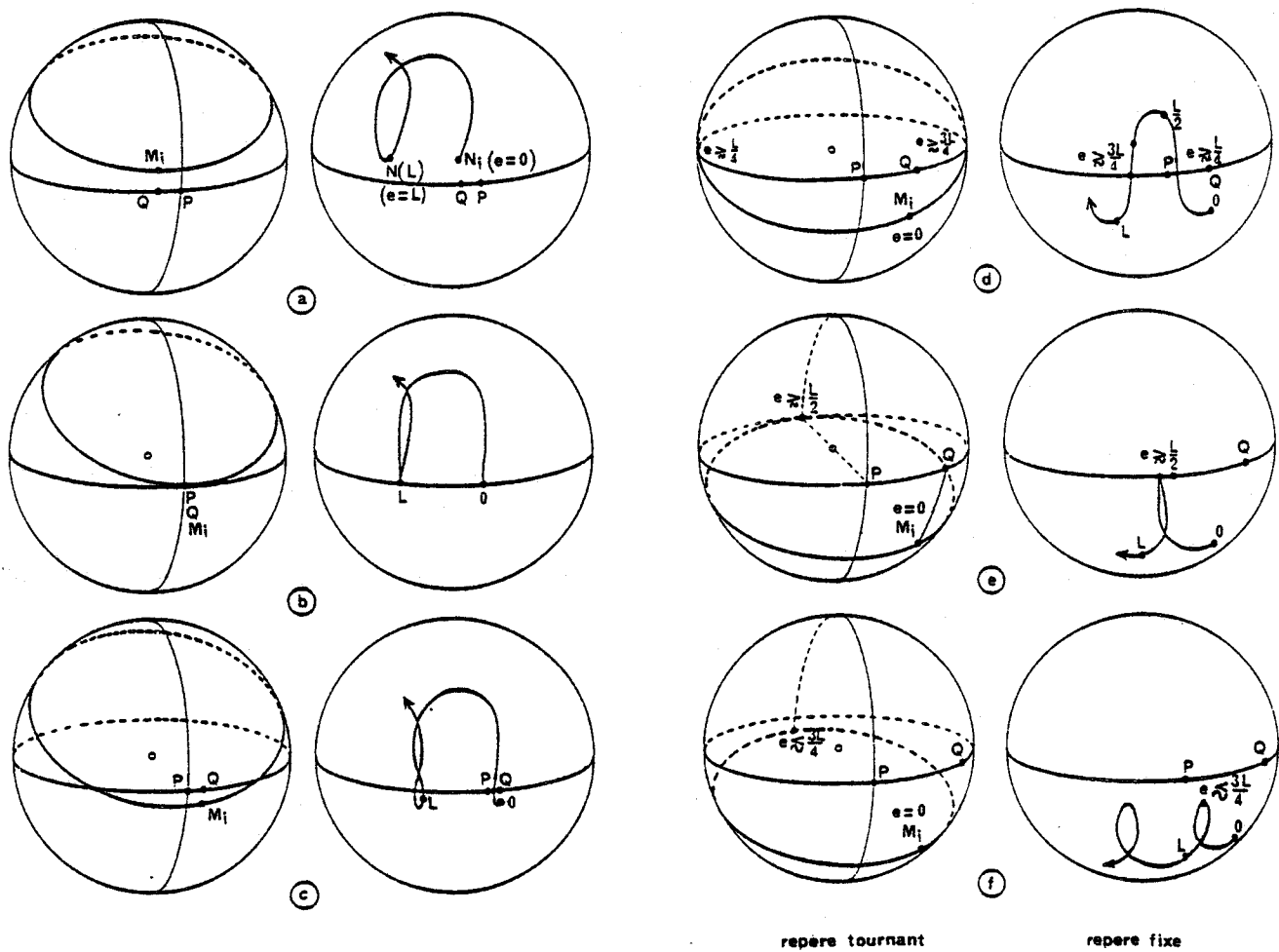


FIGURE 38 : Action d'une lame de cholestérique de pas moyen sur une vibration incidente elliptique.



dont l'axe rapide est représenté par le point Q.

Si Q est tourné à gauche (figure 38a), la vibration incidente est droite, le lieu des points N ne touche plus l'équateur, le contraste des franges diminue, la préparation s'éclaire totalement pour une rotation de 45° de la lame quart d'onde ; simultanément, les franges se déplacent d'un quart d'interfrange dans le sens des épaisseurs décroissantes.

Si Q est tourné à droite (figure 38c à 38f), la vibration incidente est gauche ; si la rotation varie de 0 à $\frac{1}{2} \eta_m$ (figure 38 b,c et d), les franges, situées d'abord aux épaisseurs multiples de L, se dédoublent presque symétriquement pour devenir équidistantes et situées à des épaisseurs à peine supérieures à $\frac{L}{4} + m \frac{L}{2}$; si la rotation continue jusqu'à η_m , deux franges dédoublées se déplaçant en sens inverses, se recombinent aux épaisseurs intermédiaires légèrement supérieures à $\frac{L}{2} + mL$ (figure 38e) ; enfin, si la rotation varie jusqu'à 45° , toute la préparation s'éclaire en même temps que les franges se déplacent vers les épaisseurs croissantes jusqu'à $\frac{3}{4} L + mL$ (figure 38f). La figure 38 montre que toute la sphère de Poincaré a été ainsi explorée.

6.4 Cas des pas intermédiaires ($\frac{\lambda}{p} \sim \frac{\Delta n}{2}$)

Les mélanges de 0,7 à 4% environ de propionate de cholestérol dans l'E.B.B.A. ont des pas intermédiaires entre grands et petits. Les images obtenues avec de tels mélanges s'interprètent de la même façon que précédemment ; les différences les plus importantes sont les suivantes : la fréquence ν de modulation est faible car $\theta(L) = \pi/\mu$ est un angle important ; la rotation de l'analyseur déplace alors la frange large d'une frange étroite à la suivante par bonds ; de plus, l'ellipticité de la vibration émergente subit de grandes variations, les franges sont donc bien contrastées, et notamment pour une petite rotation de la préparation, leur dédoublement est très visible. Le phénomène de glissement de frange étroite lors de la rotation de l'analyseur, qui est fugitif dans le cas où $\frac{\lambda}{p} \ll \frac{\Delta n}{2}$ (paragraphe 6.2, figure 34), est plus facile à observer ici, car il est produit par une rotation de l'analyseur de plus grande amplitude.

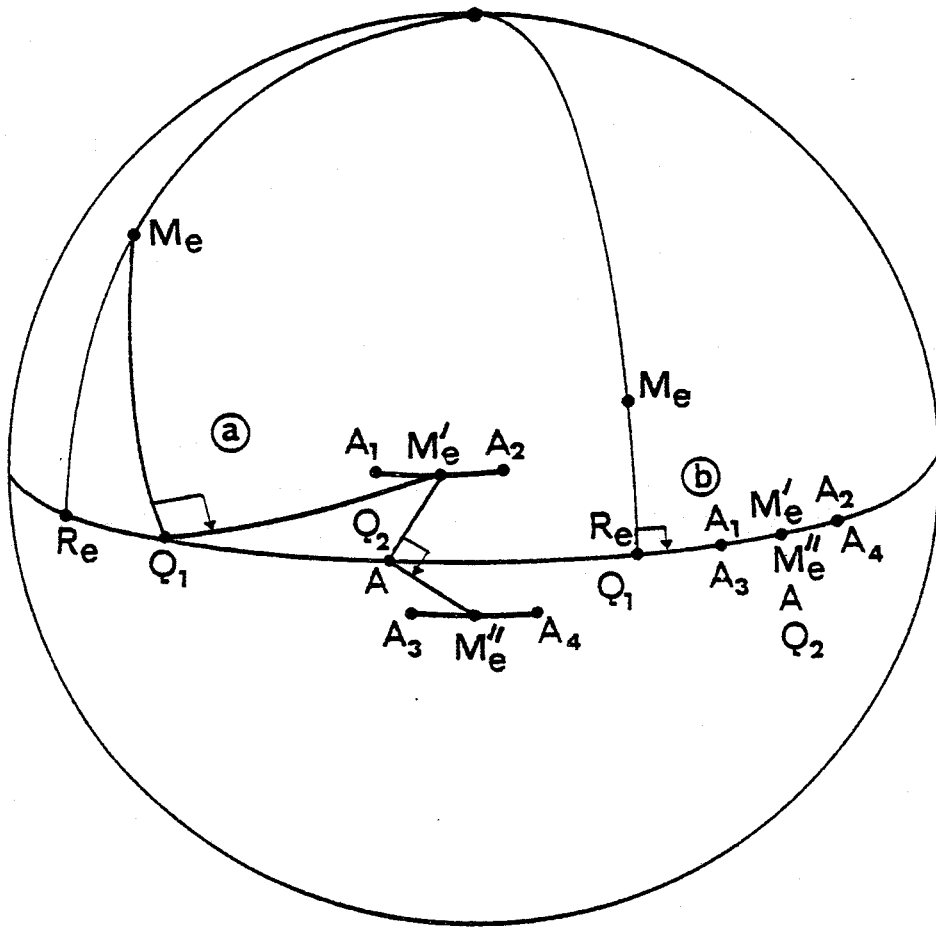


FIGURE 39 : Analyse d'une vibration elliptique à l'aide d'une lame compensatrice quart d'onde tournante et d'un analyseur à quatre pages.

- a) les quatre pages n'ont pas le même éclairement
- b) les quatre pages ont le même éclairement.



7. ETUDE EXPERIMENTALE QUANTITATIVE.

7.1 Mesure de l'oscillation du pouvoir rotatoire apparent.

7.1.1 Analyse de la vibration émergente.

Les mesures de l'azimut et de l'ellipticité de la vibration émergente \vec{V}_e sont effectuées à l'aide du dispositif décrit sur la figure 39. Une lame compensatrice quart d'onde tournante dont l'axe lent est représenté par le point Q_1 transforme le point M_e en M'_e . Si Q_1 et R_e sont confondus (figure 39 b), M'_e est sur l'équateur et l'analyseur (A) éteint parfaitement cette vibration ; l'azimut de \vec{V}_e est la direction de l'axe lent du compensateur, l'ellipticité est l'angle formé par cette direction et celle de l'analyseur.

La qualité de l'extinction est contrôlée à l'aide d'un oculaire de WRIGHT [84] comportant un analyseur à pénombre à quatre plages [85,86]. Celui-ci est constitué d'une part d'une lame sensiblement quart d'onde qui occupe la moitié du champ de visée ; est placée ensuite une lame de MACE de LEPINAY [87] constituée de deux quartz de pouvoirs rotatoires opposés accolés, partageant le champ en deux parties perpendiculairement au partage effectué par la lame quart d'onde ; le tout est suivi d'un analyseur rectiligne (A) parallèle à l'axe lent (Q_2) de la lame quart d'onde du dispositif à quatre plages ; l'ensemble est tournant. Dans la moitié du champ non occupée par la lame quart d'onde, la lame de Macé de Lépinay transforme M'_e en deux points notés A_1 et A_2 ; dans l'autre moitié du champ, la lame quart d'onde transforme M'_e en M''_e et la lame de Mace de Lépinay M''_e en deux points notés A_3 et A_4 . Les quatre plages vues à travers l'analyseur rectiligne A ont même éclairement si les arcs AA_1 , AA_2 , AA_3 et AA_4 sont égaux, ce qui n'est réalisé que si M'_e est sur l'équateur et confondu avec A, ou encore si Q_1 et R_e coïncident et l'analyseur elliptique est bien orienté.

7.1.2 Préparations étudiées.

Un prisme est constitué de deux verres frottés dont l'angle est contrôlé par une ou deux cales d'épaisseurs connues ; les directions de frottement sont perpendiculaires à l'arête du prisme. Le cholestérique est introduit par capillarité. Les préparations ainsi obtenues ont une épaisseur variable, dont il est aisé de connaître la valeur en un point et dont la variation peut être adaptée aux exigences de l'expérience ; les préparations obtenues se prêtent à de bonnes mesures optiques.

Les molécules en contact avec les lames de verre sont sensiblement parallèles entre elles ; l'angle de torsion est donc un multiple de π : $\frac{2\pi}{p} e = \ell\pi$; l'aspect de la préparation est celui d'une succession de marches, numérotées par le nombre entier ℓ , séparées par les cloisons de GRANDJEAN-CANO. L'épaisseur, au milieu de la marche n° ℓ est $\ell \frac{p_0}{2}$ où p_0 est le pas du cholestérique sans contrainte ; dans cette marche, l'épaisseur varie entre $\ell \frac{p_0}{2} \left(1 - \frac{1}{2\ell}\right)$ et $\ell \frac{p_0}{2} \left(1 + \frac{1}{2\ell}\right)$, soit :

$$e = \ell \frac{p_0}{2} \left(1 + \frac{\alpha}{\ell}\right) \quad \text{avec} \quad -\frac{1}{2} < \alpha < \frac{1}{2}$$

le pas y varie entre $p_0 \left(1 - \frac{1}{2\ell}\right)$ et $p_0 \left(1 + \frac{1}{2\ell}\right)$, soit :

$$p = p_0 \left(1 + \frac{\alpha}{\ell}\right)$$

Les phénomènes exposés aux paragraphes précédents sont compliqués par la variation continue du pas à l'intérieur d'une marche, et la variation brusque de ce pas au passage d'une marche à la suivante.

7.1.3 Cas des pas intermédiaires avec $\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$

Dans ces préparations, le pas varie avec l'épaisseur e ; l'ellipticité η'' des vibrations favorisées, ainsi que les positions sur la sphère des points M' et M'' dépendent donc de e .

D'autre part, l'angle φ est égal à :

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda} e \sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{p_0^2 \left(1 + \frac{\alpha}{l}\right)^2} / \frac{\Delta n^2}{4}}$$

α dépend de e et φ n'est plus proportionnel à l'épaisseur.

Le lieu du point M_e quand e varie n'est plus le petit cercle défini au paragraphe 3 : ce cercle est déformé par le déplacement de son centre et la variation non linéaire de φ .

La valeur de φ coïncide avec celle d'une préparation à pas constant au milieu de chaque marche ($\alpha = 0$; $p = p_0$) ; elle est en avance dans la première moitié de la marche ($-\frac{1}{2} < \alpha < 0$; $p < p_0$) et en retard dans la seconde moitié ($0 < \alpha < \frac{1}{2}$; $p < p_0$).

La variation de φ , au lieu d'être proportionnelle à l'épaisseur, a l'allure d'un escalier : des variations brusques à la limite de chaque marche sont égales au déficit cumulé à l'intérieur de celle-ci.

La position du point M_e coïncide avec celle d'une préparation à pas constant au milieu de chaque marche, son mouvement sur le petit cercle déformé est ralenti, ce ralentissement est rattrapé au passage d'une marche à la suivante.

La rotation du repère est égale de $l\pi$. La rotation θ du plan de polarisation de la lumière oscille dans une même marche autour de $l\pi$, avec une pseudo-période L' qui peut être calculée comme suit :

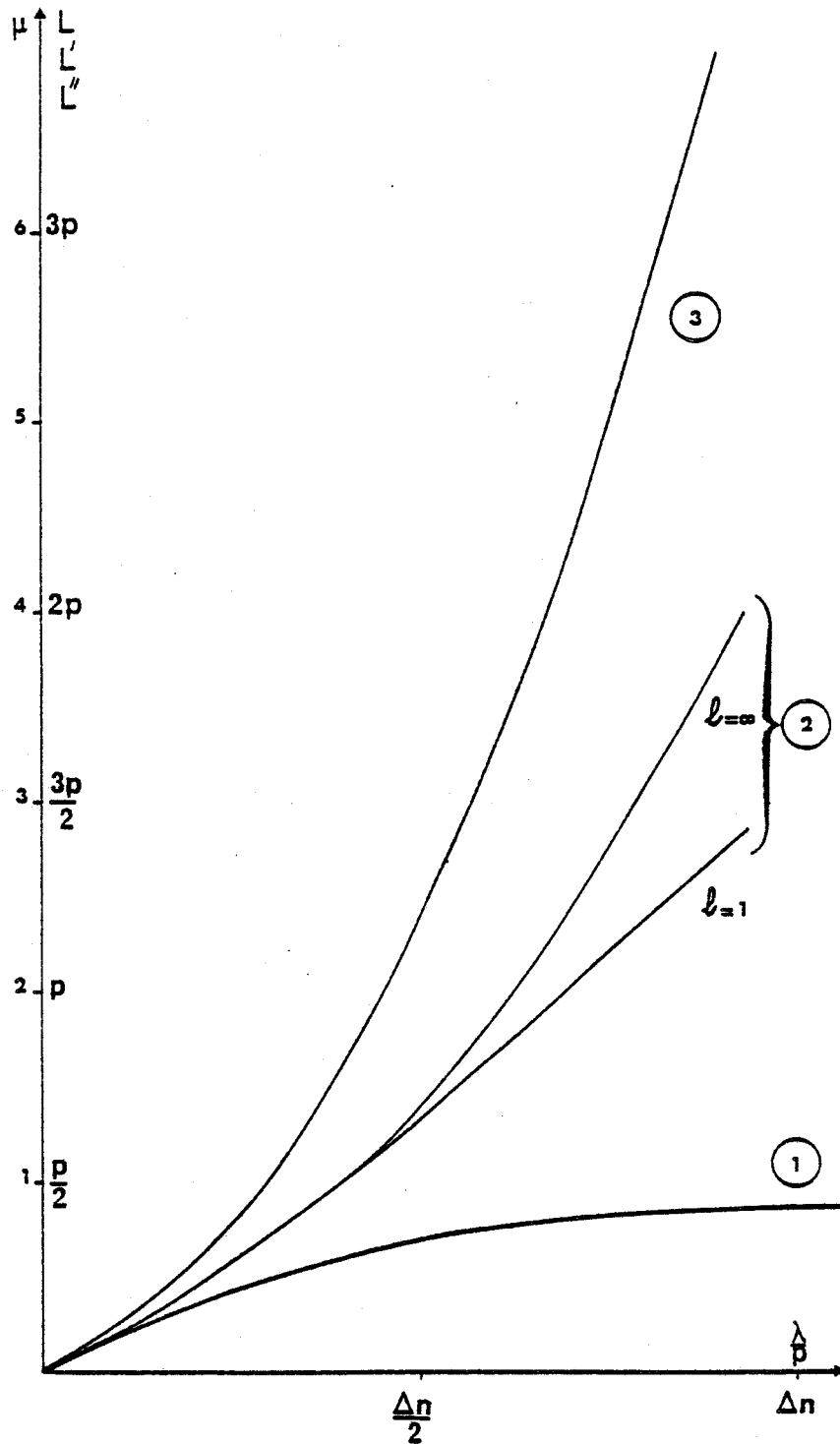


FIGURE 40 : Variations avec λ/p de la période L (1) et de la pseudo-période L' (2) des fluctuations de rotation. Une période peut être reconstituée par l'analyse d'une épaisseur L'' (3) d'une lame cholestérique avec orientation imposée sur les deux faces.



$$L' = \frac{p_0}{2} (\alpha_2 - \alpha_1) \quad \text{telle que} \quad \varphi(\alpha_2, \ell) - \varphi(\alpha_1, \ell) = 2\pi$$

Cette pseudo-période dépend peu du choix de α_1 ; la figure 40 montre en outre qu'elle dépend peu du numéro ℓ de la marche considérée.

Si $\frac{\lambda}{p}$ est inférieur à $\Delta n/2$, L' est légèrement supérieur à L : dans le domaine des grands pas, le ralentissement des oscillations est donc peu important. Si de plus $\frac{\lambda}{p} \ll \frac{\Delta n}{2}$, la pseudo-période L' est petite devant le demi-pas ; plusieurs de ces oscillations peuvent alors être mesurées dans une même marche. Les modifications de la valeur de l'ellipticité maximale ($2\eta''$) et de la période de l'oscillation dues à la variation du pas sont d'autant plus faibles que $\frac{\lambda}{p_0}$ est petit devant $\frac{\Delta n}{2}$ et que le numéro de la marche est élevé. Les oscillations mesurées dans ces préparations de pas variables sont alors peu différentes de celles observées dans les gouttes précédemment étudiées.

7.1.4 Cas des pas moyens ($\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$)

Si $\frac{\lambda}{p}$ est suffisamment important, la pseudo-période L' est grande devant le demi-pas et la période L (figure 40), soit :

$$L' \gg \frac{p}{2} > L$$

Contrairement au cas précédent, les oscillations sont donc considérablement ralenties ($L' \gg L$), et d'autre part l'observation d'une marche ne permet pas de les mesurer ($L' \gg p/2$).

En effet, l'expression de φ , compte tenu de la relation entre l'épaisseur et le pas $\frac{p}{2} = \frac{e}{\ell}$, est :

$$\varphi = \frac{4\pi}{p} e \left(1 + \frac{\Delta n^2 p^2}{8\lambda^2} \right) = 2\ell\pi \left(1 + \frac{\Delta n^2}{2\lambda^2} \frac{e^2}{\ell^2} \right)$$

d'un bord à l'autre de la marche numéro ℓ , l'épaisseur varie de $\frac{\ell p_0}{2} - \frac{p_0}{4}$ à $\frac{\ell p_0}{2} + \frac{p_0}{4}$ et φ varie de $\pi \frac{\Delta n^2 p_0^2}{2\lambda^2}$; cette quantité est petite, alors

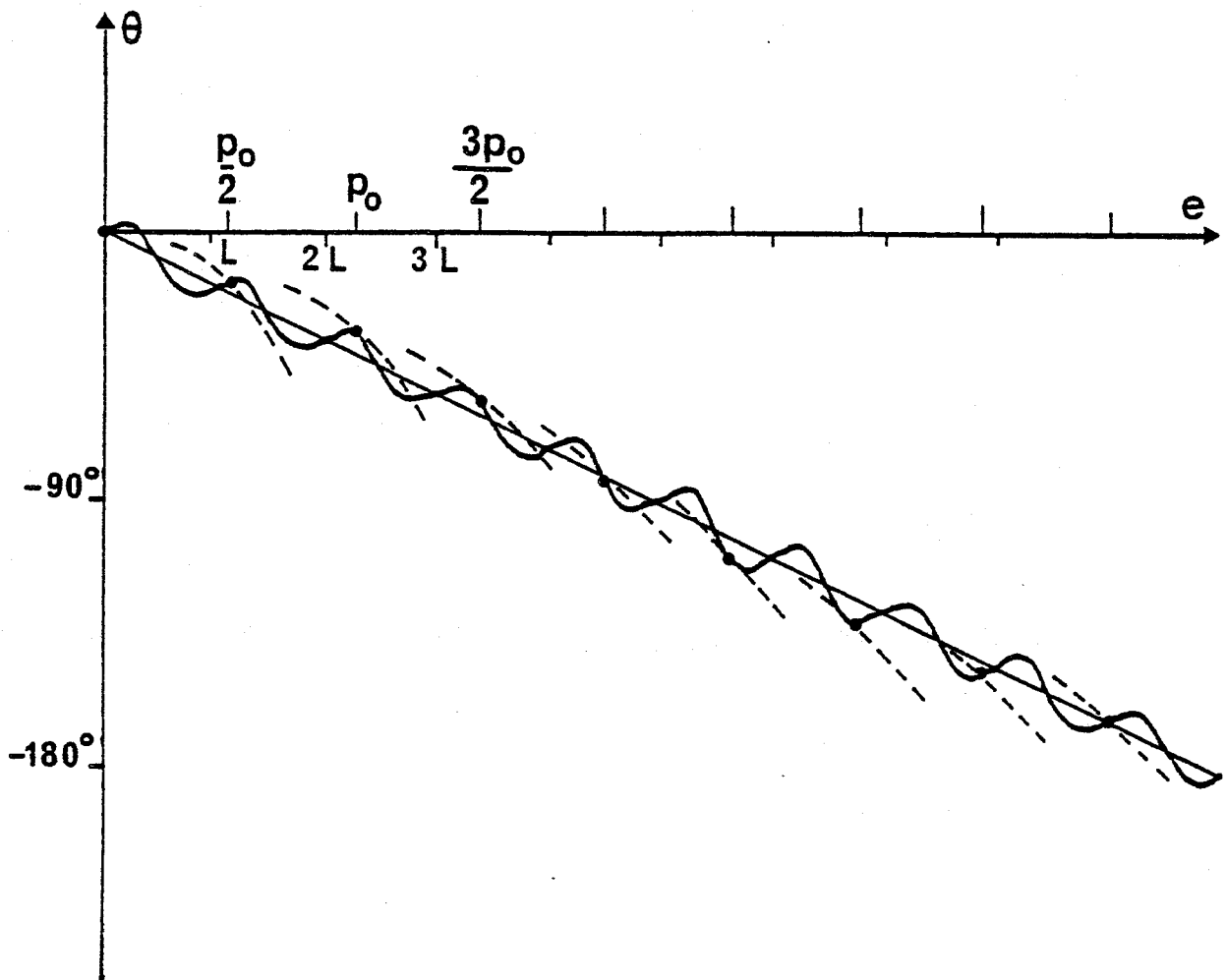


FIGURE 41 : Allure des variations de l'azimut θ de la vibration émergente en fonction de l'épaisseur e pour un cholestérique dextre quand $\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$.

- préparation à surface libre,
- préparation à deux faces orientées.

La vibration rectiligne incidente est parallèle à une ligne neutre de la face d'entrée.



que dans un cholestérique sans contrainte, φ varierait d'une quantité égale à $2\pi \left(1 + \frac{\Delta n^2 p_0^2}{8\lambda^2} \right)$ qui est proche de 2π . Dans une préparation sans contrainte, M_e effectuée plus d'un tour complet de la sphère de Poincaré et plus d'une période des fluctuations peut être observée quand l'épaisseur varie de $\frac{p_0}{2}$ ($L < p_0/2$; figure 40) ; par contre ici, M_e ne tourne que d'un angle petit et égal à $\pi \frac{\Delta n^2 p_0^2}{2\lambda^2}$. Au passage d'une marche à la suivante, ℓ varie d'une unité ; φ d'une quantité proche de 2π et M_e effectuée brusquement un tour complet de la sphère de Poincaré.

La vibration émergente coïncide avec celle d'une préparation à surface libre au milieu d'une marche. Son ellipticité (31), en un point quelconque, est égale à $\eta_e = \frac{\Delta n}{2\lambda/p} \sin^2 \ell \frac{\pi \Delta n^2 p^2}{8\lambda^2}$ et varie peu par rapport à la valeur au milieu de la marche. Son azimuth varie sensiblement comme $\frac{2\pi}{p} e - \frac{\varphi}{2} = - \frac{\pi \Delta n^2 e^2}{2\lambda^2 \ell}$ qui est une fonction parabolique de l'épaisseur, comme le remarque CANO [46,47] ; sa variation d'un bord à l'autre de la marche est égale à $-\frac{\pi \Delta n^2 p_0^2}{4\lambda^2}$, c'est à dire le double de la rotation par période $\theta(L)$ (70). La variation de l'angle de rotation avec l'épaisseur est en dents de scie (figure 41).

La figure 41 permet de comparer la rotation dans une préparation à surface libre à la rotation dans une préparation orientée ; la première subit les fluctuations de période L , la seconde subit des fluctuations en dents de scie dont la largeur est l'épaisseur $\frac{p_0}{2}$ d'une marche ; les deux courbes coïncident au milieu de chaque marche ($e = \ell \frac{p_0}{2}$).

Or $p_0/2$ est à peine supérieure à L ($p_0/2 = L \left[1 + \frac{\Delta n^2 p_0^2}{8\lambda^2} \right] = L(1+x)$ où x est petit devant 1). Le milieu de la première marche ($e=p_0/2$) permet de calculer la valeur de la fluctuation périodique pour une épaisseur $e = L(1+x)$. C'est la même que pour $e = Lx$. Le milieu de la deuxième marche : $e = 2L(1+x)$ permet d'obtenir la fluctuation périodique pour $e = 2Lx$, et ainsi de suite. Une période complète est reconstituée par

l'analyse de μ marches quand μL est proche de la période L . L'analyse du milieu de μ marches où μ est le nombre entier le plus proche de

$\frac{1}{x} = \frac{L}{p_0/2 - L}$ permet donc de reconstituer une période de l'oscillation avec μ points.

Quand $\frac{\lambda}{p} \gg \frac{\Delta n}{2}$, ce nombre μ est proche de $\frac{8\lambda^2}{\Delta n^2 p_0^2}$ sinon il est de l'ordre de $1/\sqrt{\left[1 + \frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p}\right]^2} - 1 = \nu - 1$. La figure 40 donne la variation avec $\frac{\lambda}{p}$ de l'épaisseur $L'' = \frac{p_0}{2x} \approx \mu \frac{p_0}{2}$ qu'il est nécessaire d'explorer pour reconstituer une période de l'oscillation.

L'' devient rapidement grand devant L ; un avantage supplémentaire à ceux donnés au début du paragraphe 7 apparaît ici : l'exploration d'une épaisseur faible ($L \approx p_0/2$) où les phénomènes varient rapidement est, grâce au ralentissement de ces variations, faite sur une épaisseur L'' beaucoup plus importante.

Une dernière remarque doit être faite sur les conséquences de cet important ralentissement des variations de φ dans le domaine des pas moyens et petits : le phénomène de modulation des franges disparaît ainsi que leur mobilité par rotation de la préparation : il peut être démontré que les franges observées sur ces préparations orientées ne se déplacent que de $\frac{1}{4\pi} \approx \frac{1}{12}$ de marche quand la préparation est tournée de 45° ; ceci justifie leur nom de "franges fixes" donné par G. FRIEDEL [27].

7.1.5 Résultats.

Les mesures ont été effectuées sur des mélanges d'acide R(+) (naphtoxy-2) α -hexanoïque [88] (A) dans un nématique (B)*[55,56]; le pas et la biréfringence du composé (B) est égale à 0,11 à 45°C pour $\lambda = 0,546 \mu\text{m}$.

* Voir page suivante

Le premier mélange étudié (I) contient 0,6% en masse de (A) dans (B). Il est dextre [56]. A 45°C environ, son pas est de 20 μm et la quantité $\frac{\lambda}{p} \frac{\Delta n}{2}$ égale à 0,51. Les résultats expérimentaux (figure 42) sont en bon accord avec les résultats attendus qui sont :

$$\eta_m = 27^\circ \quad ; \quad \theta_m = \eta_m/2 \quad ; \quad L' = 0,6 \frac{p}{2} = 1,37 \lambda/\Delta n$$

les oscillations de l'azimut et de l'ellipticité sont en quadrature ; les signes sont caractéristiques d'une torsion dextre.

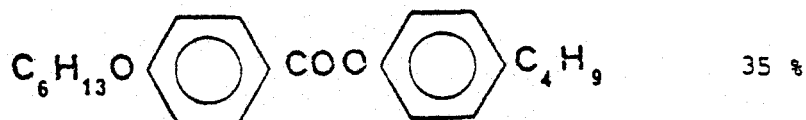
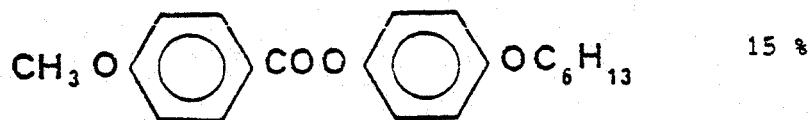
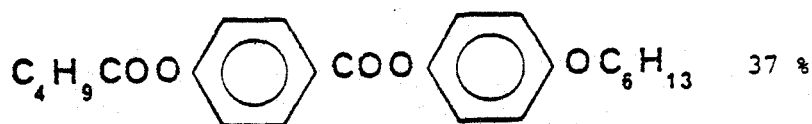
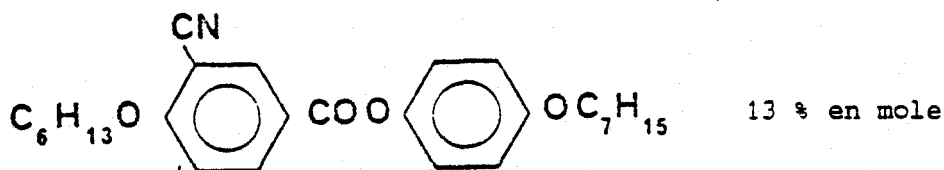
Le second mélange étudié (II) contient 1,5% de A dans B. A 45°C, ce mélange a un pas de 7,2 μm ; il est tel que $\frac{\lambda}{p} \frac{\Delta n}{2} = 1,44$. Les valeurs attendues sont :

$$\langle \Omega \rangle = 11^\circ/\mu\text{m} \quad ; \quad v = 5,555 \quad ; \quad \eta_m = 35^\circ$$

les valeurs trouvées expérimentalement sont respectivement :

* Remarque de la page précédente :

Le nématique (B) est un mélange de composition suivante :



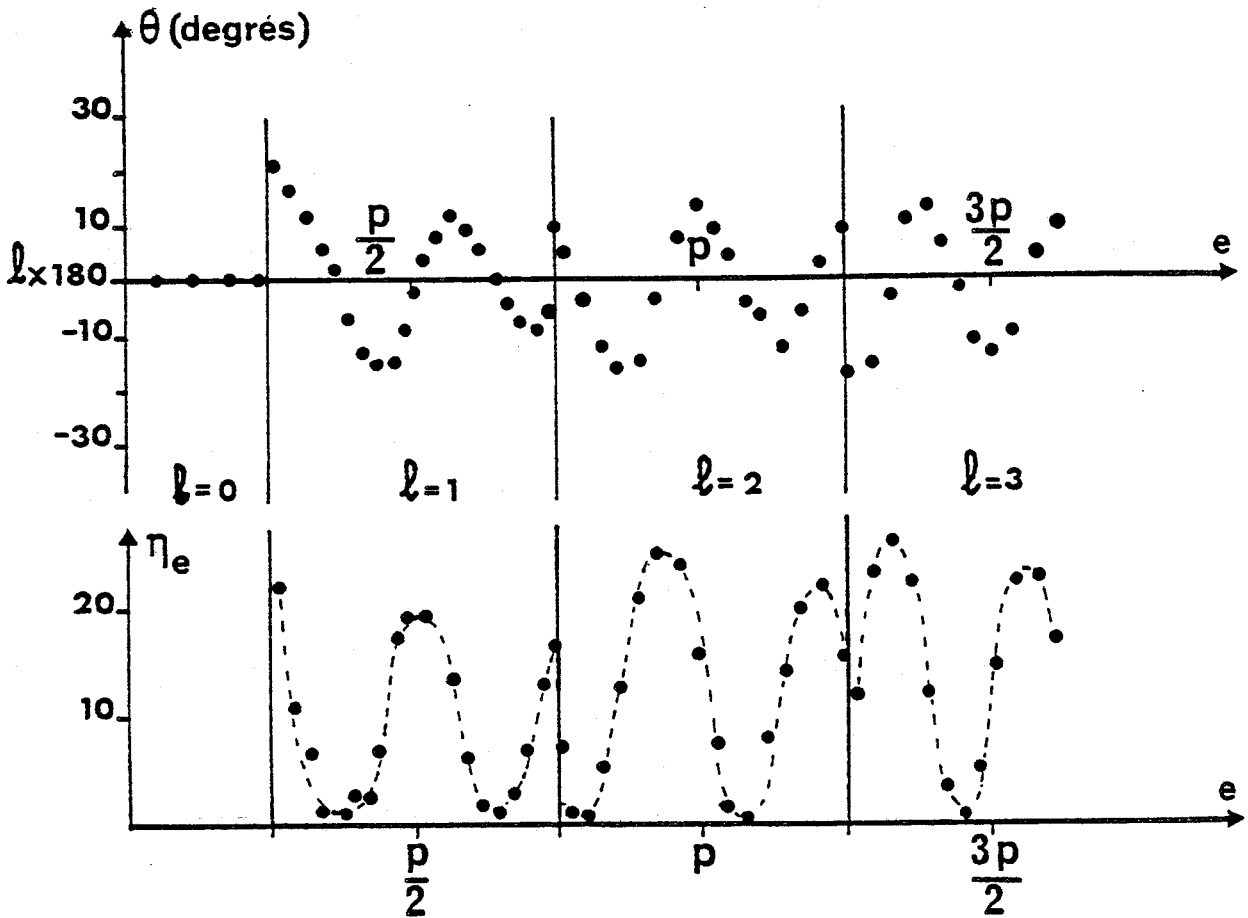


FIGURE 42 : Vérification expérimentale effectuée à l'aide d'une lame du cholestérique de grand pas $I(\frac{\lambda}{p} = 0,51 \frac{\Delta n}{2})$ orientée aux deux faces : variations pseudo-périodiques de l'azimut θ et de l'ellipticité η_e en fonction de l'épaisseur e .



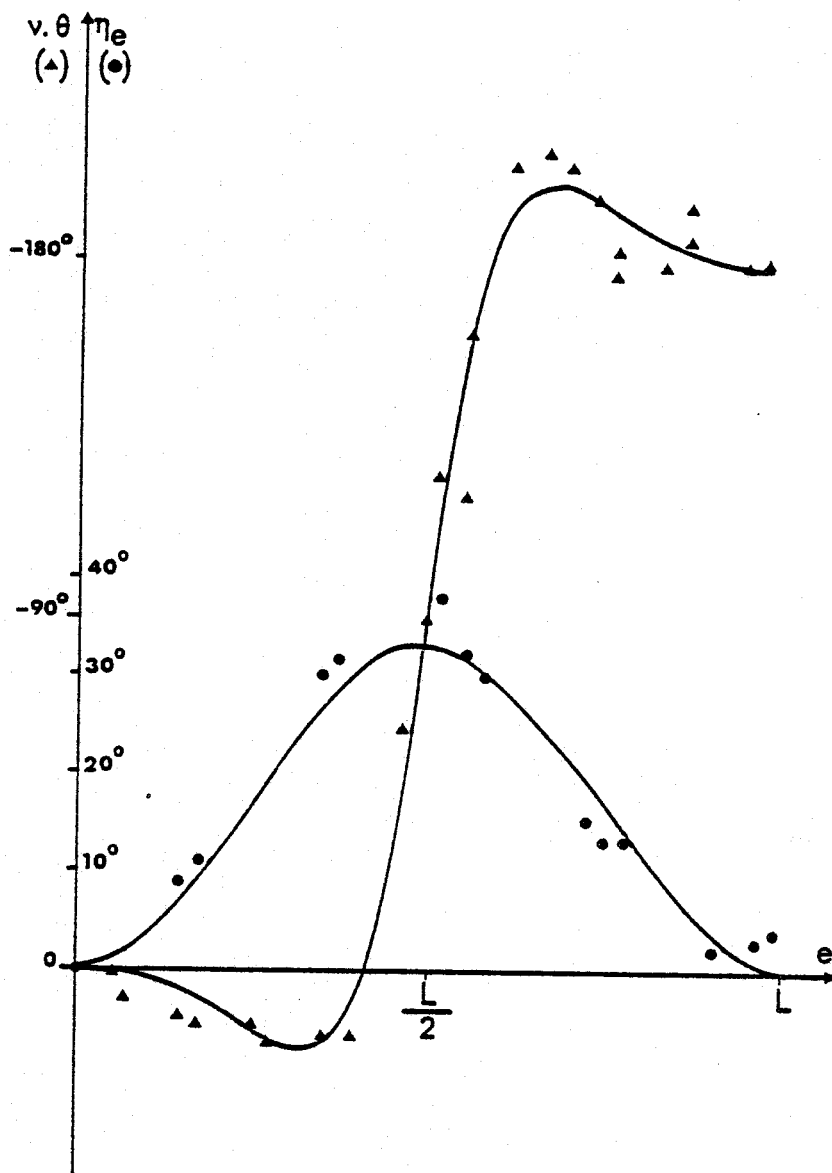


FIGURE 43 : Vérification expérimentale effectuée à l'aide d'une lame du cholestérique de pas moyen II ($\frac{\lambda}{p} = 1,5 \frac{\Delta n}{2}$) orientée aux deux faces. Une période des variations périodiques de l'azimut θ et de l'ellipticité η_e en fonction de l'épaisseur e est reconstituée.

$$\langle \Omega \rangle = 9,8^\circ/\mu\text{m} \quad ; \quad v = 5,65 \quad ; \quad \eta_m = 33^\circ$$

Une période de l'oscillation de la rotation, reconstituée à partir des milieux de treize marches et de l'interpolation aux limites de ces marches, est reproduite en figure 43. La variation sur une période de l'ellipticité de la vibration émergente y est également donnée. Les fluctuations de la rotation et de l'ellipticité sont ainsi mises en évidence.

7.2 Inversion du pouvoir rotatoire moyen pour $p = 2\lambda/\Delta n$.

Le pouvoir rotatoire moyen est en général mesuré à l'aide de préparations d'épaisseur variable placées entre polariseur et analyseur rectilignes : si $\Delta\theta$ est la rotation de l'azimut pour une variation Δe de l'épaisseur, il est calculé par $\Delta\theta/\Delta e$. Les raisonnements tenus ici sont relatifs à un cholestérique dextre.

7.2.1. Causes de mauvaises interprétations antérieures.

Pour déterminer $\Delta\theta$, l'observateur se heurte à la difficulté suivante : quand une vibration a pour certaines épaisseurs une ellipticité importante, il lui est impossible de pointer de façon continue son azimut quand l'épaisseur varie ; il ne peut alors calculer la variation totale :

$$\Delta\theta = \int_e^{e+\Delta e} d\theta$$

il est alors amené à faire la différence $\theta_2 - \theta_1$ entre deux orientations θ_1 et θ_2 de l'analyseur, ce qui ne lui donne $\Delta\theta$ qu'à $k\pi$ près.

D'autre part, quand cette ellipticité est importante (cf. paragraphe 3.4), l'azimut de la vibration varie rapidement de $\frac{\pi}{2}$; l'observateur hésite entre $\frac{\pi}{2}$ et $-\frac{\pi}{2}$, risquant ainsi de se tromper de π . Ceci se produit à chaque période L quand $\frac{\lambda}{p}$ est proche de $\frac{\Delta n}{2}$; l'erreur commise sur le pouvoir rotatoire moyen est alors égale à π/L .

La façon dont l'observateur choisit une détermination de θ dépend du type de préparation étudiée.

Quand la préparation est orientée aux deux faces et que $\frac{\lambda}{p}$ est suffisamment grand devant $\frac{\Delta n}{2}$, les franges sombres apparaissent détripées comme l'explique CANO [46] par la variation en dents de scie de la rotation (figure 41). La mesure de la variation de la rotation $\Delta\theta$ pour une variation d'épaisseur Δe égale à un nombre assez important de marches donne avec une bonne précision le pouvoir rotatoire moyen :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta e} = \langle \Omega \rangle = - \frac{2\pi}{p} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n}{2} / \frac{\lambda}{p} \right)^2} - 1 \right)$$

Si maintenant $\frac{\lambda}{p}$ s'approche de $\frac{\Delta n}{2}$ par valeurs positives, il peut se produire sur certaines marches que l'ellipticité soit importante et que l'azimut varie brusquement de $-\frac{\pi}{2}$ (chapitre 3.4) ; en général, l'observateur ne se trompe pas pour la raison suivante ; le signe d'un pouvoir rotatoire est souvent déduit du sens de déplacement des franges par rotation de l'analyseur (une rotation dextre de l'analyseur entraîne un déplacement des franges vers les épaisseurs croissantes quand le pouvoir rotatoire est dextre) ; cette technique nécessite ici certaines précautions : il convient en effet de ne pas confondre le pouvoir rotatoire local $\Omega_{\ell} = \frac{d\theta}{de}$ et le pouvoir rotatoire moyen $\langle \Omega \rangle = \frac{\theta}{e}$. Dans le cas étudié ici, et pour des épaisseurs où la vibration émergente a une faible ellipticité, l'observateur mesure aisément un pouvoir rotatoire local négatif. Aux épaisseurs où l'azimut varie brusquement de $-\pi/2$, l'observateur hésite entre $+\pi/2$ et $-\pi/2$. Il choisit la valeur $-\pi/2$ qui conduit au pouvoir rotatoire moyen le plus en accord avec le pouvoir rotatoire local précédemment mesuré. Il choisit ainsi la valeur correcte.

Si maintenant $\frac{\lambda}{p}$ est inférieur à $\frac{\Delta n}{2}$, la rotation oscille autour de 2π (figure 42) et le pouvoir rotatoire moyen $\frac{2\pi}{p}$ est positif ou gauche. Le pouvoir rotatoire local $\frac{d\theta}{de}$ est négatif quand la vibration émergente a une ellipticité faible et positif quand elle est importante. En particulier,

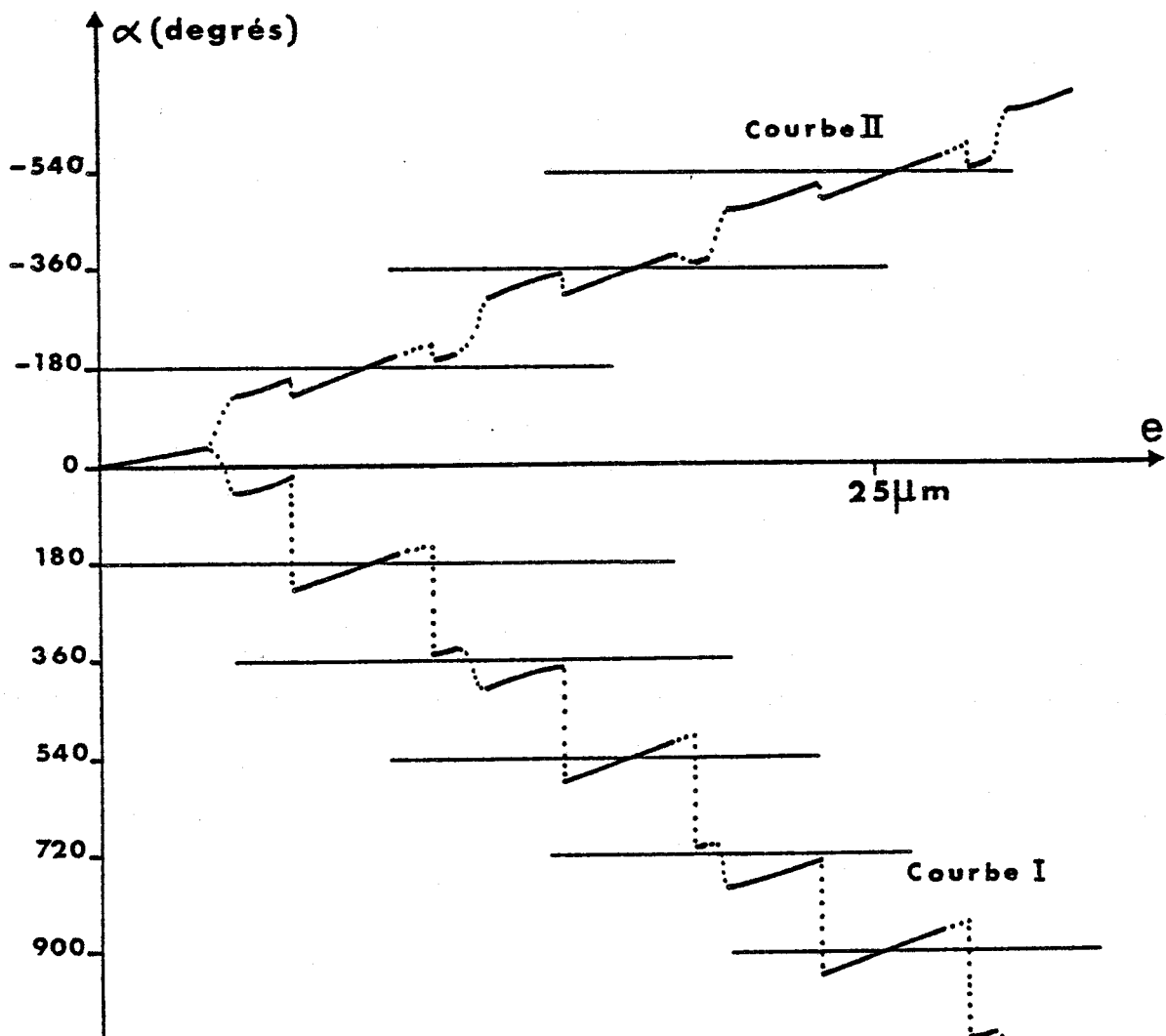


FIGURE 44 : Deux interprétations des mesures de la rotation du plan de polarisation de la vibration lumineuse, en fonction de l'épaisseur traversée, conduisent à deux valeurs différentes du pouvoir rotatoire moyen : $2\pi/p$ pour la courbe I ; $2\pi/p - \pi/L$ pour la courbe II. D'après J.P. BERTHAULT [56] .



quand $\frac{\lambda}{p}$ s'approche de $\frac{\Delta n}{2}$, l'azimut varie très rapidement de $+\pi/2$ quand la vibration émergente est quasi circulaire ; l'observateur, hésitant entre $+\pi/2$ et $-\pi/2$, choisit la variation de même sens que celles qu'il sait mesurer, c'est à dire $-\pi/2$. Il commet ainsi une erreur égale à $-\pi$ à chaque période L . Le pouvoir rotatoire ainsi calculé sera $\frac{2\pi}{p} - \frac{\pi}{L}$ au lieu de $2\pi/p$.

Dans les préparations où la face d'entrée seule oriente les molécules, si $\frac{\lambda}{p}$ est proche de $\frac{\Delta n}{2}$ (figure 26 c et d), la rotation varie peu quand la vibration émergente a une ellipticité faible et varie brusquement de $\pm\pi/2$ quand elle est importante. Un observateur qui commence par étudier des mélanges cholestériques de pas faibles où les mesures sont aisées, trouve la valeur correcte du pouvoir rotatoire moyen (figure 29, courbe 85 en trait plein). Si, ensuite, il étudie des pas plus importants, il éprouve des difficultés pour analyser la vibration émergente à chaque fois que celle-ci a une grande ellipticité ; il lève alors l'indétermination de π en supposant, à tort, que le pouvoir rotatoire moyen est une fonction continue du pas et continue de tracer la courbe 85 (en traits discontinus sur la figure 29) au lieu de la courbe 84.

Enfin, une autre source d'erreur peut provenir d'un défaut d'orientation des molécules de la face d'entrée. En effet (chapitre 3.1, figures 21 b et c, chapitre 3.5), le pouvoir rotatoire moyen dépend de l'état de polarisation de l'onde incidente et peut, selon cet état de polarisation être égal à $2\pi/p$ ou à $2\pi/p - \pi/L$. Un observateur qui étudie une préparation où $\frac{\lambda}{p} < \frac{\Delta n}{2}$ doit mesurer un pouvoir rotatoire moyen égal à $\frac{2\pi}{p}$ quand les molécules de la face d'entrée sont parallèles à la direction de polarisation de l'onde incidente ; si ces molécules ne sont plus parallèles à cette direction, il peut mesurer $\frac{2\pi}{p} - \frac{\pi}{L}$.

La figure 44, qui reproduit les mesures effectuées par J.P. BERTHAULT [56] donne un exemple de ces mauvaises interprétations : un mélange cholestérique de 1,5% en mole de la substance A dans la substance B (paragraphe 7.1.5) a un pas égal à $9,4 \mu\text{m}$. Pour $\lambda = 0,546 \mu\text{m}$, la quantité $\frac{\lambda}{p} / \frac{\Delta n}{2}$ est égale à 0,77 et est inférieure à l'unité. Les courbes

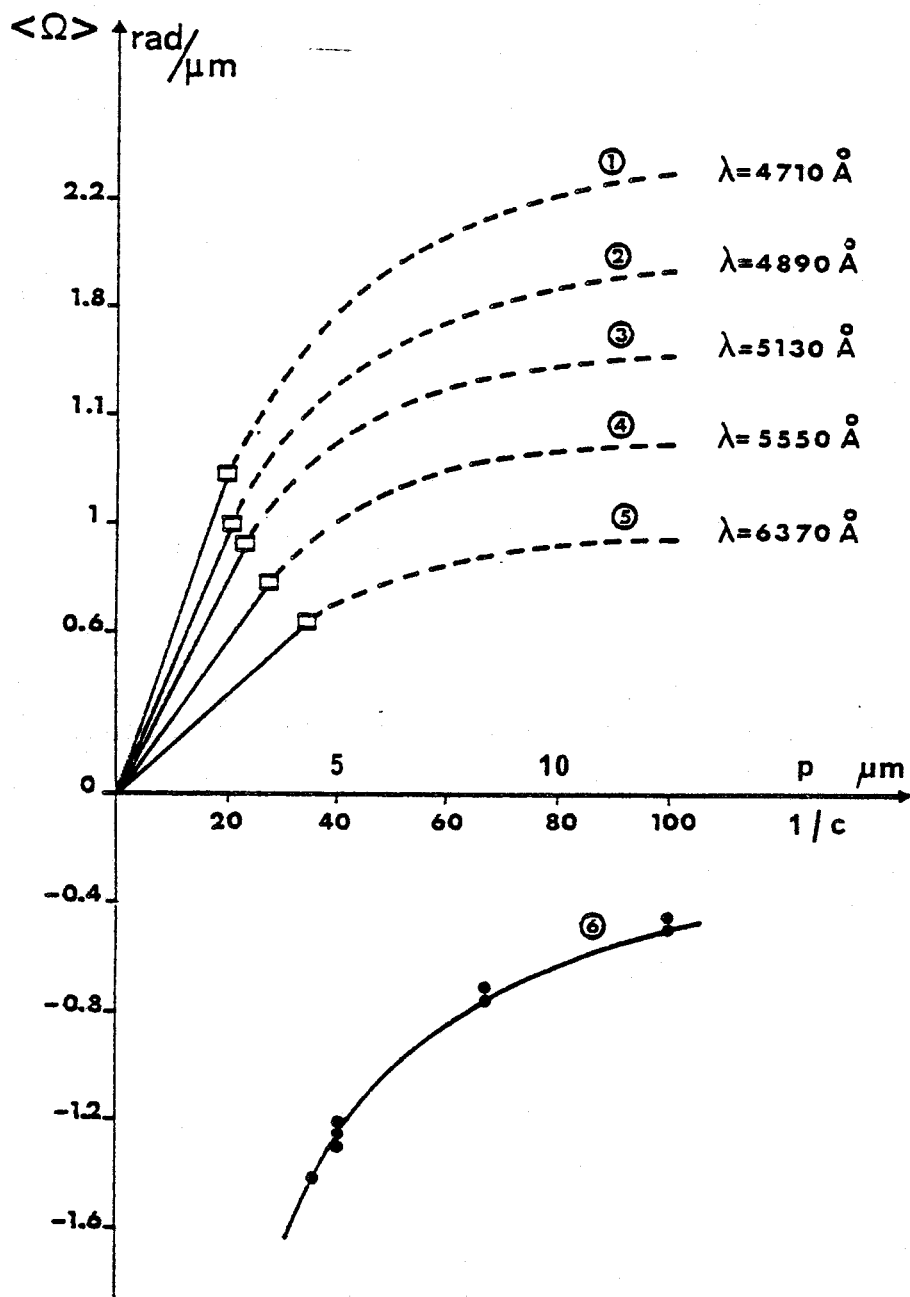


FIGURE 45 : Nouvelle interprétation des résultats de Alexandrov : courbes 1 à 5, résultats de Alexandrov : variations, à 100°C, et pour diverses longueurs d'onde, du pouvoir rotatoire des solutions de propionate de cholestérol dans le p-azoxyanisole en fonction de l'inverse de la concentration.

□ limite supérieure de validité de ses résultats ($p=2\lambda/\Delta n$)

• résultats selon la nouvelle interprétation ;

courbe 6 : hyperbole d'équation $\langle \Omega \rangle = 2\pi/p$.



I et II sont deux interprétations possibles des mesures de la rotation de la vibration lumineuse avec l'épaisseur traversée. La courbe I conduit à un pouvoir rotatoire moyen de $+37^\circ/\mu\text{m}$ qui est compatible avec la valeur correcte du pouvoir rotatoire moyen égal à $\frac{2\pi}{p}$. La courbe II conduit à la valeur erronée $\frac{2\pi}{p} - \frac{\pi}{L}$.

7.2.2 Nouvelle interprétation de résultats antérieurs.

ALEXANDROV [69] observe quand le pas augmente une importante saturation du pouvoir rotatoire qui ressemble à l'extrapolation au delà de $p = 2\lambda/\Delta n$ de la courbe (85) de la figure 29 ; il semble donc qu'il ait commis l'erreur égale à $-\frac{\pi}{L}$ dans la détermination de ce pouvoir rotatoire moyen.

Ses mesures sont reproduites en figure 45 (courbes 1 à 5). Il suffit, pour $p > 2\lambda/\Delta n$, d'ajouter π/L à ses résultats pour retrouver la valeur juste $2\pi/p$ du pouvoir rotatoire moyen (courbe 6) ; tous les points ainsi calculés se placent de façon très satisfaisante sur l'hyperbole d'équation $\langle \Omega \rangle = 2\pi/p$.

Les mesures du pouvoir rotatoire de CANO [46,47] et de BRUNET-GERMAIN [70] peuvent être interprétés de la même manière [56].

8. NON ORTHOGONALITE DES VIBRATIONS FAVORISEES.

Les fluctuations de rotation et d'ellipticité de la vibration émergente sont dues à l'écart à la "circularité" des vibrations favorisées. Les expériences décrites aux paragraphes 6 et 7 sont en accord satisfaisant avec les prévisions théoriques.

Mais le calcul (paragraphe 4) prévoit, en plus, une conséquence du défaut d'orthogonalité de ces vibrations favorisées : les rotations mesurées quand la vibration incidente est parallèle aux molécules de la face d'entrée et celles mesurées quand elle est perpendiculaire à cette direction différent de $\frac{\Delta n}{2n(1-\lambda^2/n^2 p^2)} \sin \varphi$ quand le pas est moyen ou

faible (paragraphe 4.3) et de $\frac{\Delta n}{2n \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n/\lambda}{2/p}\right)^2}}$ $\sin \varphi$ dans le domaine

des pas intermédiaires (paragraphe 4.4). Pour les substances étudiées au paragraphe 6, l'amplitude de ce terme est de 4° quand $\frac{\lambda}{p} \approx \frac{\Delta n}{2}$. Dans le domaine des pas moyens, elle est égale à $\frac{5,5^\circ}{1 - \lambda^2/n^2 p^2}$, c'est à dire supérieure à $5,5^\circ$, et croît à l'approche de la zone de réflexion sélective ; elle est par exemple égale à 11° quand $\lambda/np = 0,7$.

Les expériences tentées pour mesurer cet écart important ont été négatives.

La cause de cet échec est la non prise en considération dans toute l'étude théorique de l'effet des dioptries d'entrée et de sortie de la lame. Pour faire une étude rigoureuse, il faut, en tenant compte des réflexions à ces dioptries, calculer les vibrations qui ont, dans le repère tournant, le même état de polarisation à l'entrée et à la sortie de la lame : deux vibrations propres \vec{V}'_p et \vec{V}''_p . A chacune de ces vibrations est associée une valeur propre s . C'est un nombre complexe dont l'argument est le déphasage entre les vibrations d'entrée et de sortie, et le module est le rapport de leurs amplitudes.

La vibration incidente \vec{I} est décomposée sur les deux vibrations propres ; soient a' et a'' ces deux composantes :

$$\vec{I} = a' \vec{V}'_p + a'' \vec{V}''_p$$

La vibration transmise est alors égale à

$$\vec{T} = s' a' \vec{V}'_p + s'' a'' \vec{V}''_p$$

La rotation $\frac{2\pi}{p}$ e donne enfin la vibration transmise dans le repère du laboratoire. Les vibrations favorisées de l'étude précédente sont remplacés ici par les vibrations propres et les quantités

$$\exp - j \frac{2 \pi n' e}{\lambda} \quad \text{et} \quad \exp - j \frac{2 \pi n'' e}{\lambda}$$

sont remplacées par les valeurs propres s' et s'' .

Le résultat est simple quand l'indice du milieu d'immersion est proche de l'indice moyen du cholestérique (ce qui est le cas dans les préparations entre lames de verre).

Dans le domaine des pas moyens ($\frac{\lambda}{p} > \frac{\Delta n}{2}$), les vibrations propres sont orthogonales, leur angle d'ellipticité est égal à η''' et leurs valeurs propres sont :

$$\exp - j \frac{2 \pi n_{\alpha} e}{\lambda} \quad \text{où } n_{\alpha} = n' \text{ ou } n''$$

Dans le domaine de pas plus faibles, elles sont encore orthogonales ; leurs valeurs propres restent :

$$\exp - j \frac{2 \pi n_{\alpha} e}{\lambda}$$

et leur ellipticité est égale à :

$$\eta_p = \frac{\pi}{4} - \frac{\Delta n / \lambda}{2/p}$$

Quand $\frac{\lambda}{np} \ll 1$, cette valeur est égale à η''' ; par contre, quand $\frac{\lambda}{np}$ augmente (dans la limite permise au paragraphe 2.3), η_p s'écarte notablement de la valeur :

$$\eta''' = \frac{\pi}{4} - \frac{\Delta n}{4 \frac{\lambda}{p} \left(1 - \frac{\lambda^2}{n^2 p^2} \right)}$$

Enfin, près de la zone de réflexion sélective, le résultat est encore plus inattendu. Le défaut d'orthogonalité des vibrations favorisées devient alors maximal : l'une des vibrations favorisées est quasi circulaire et l'autre s'approche d'une vibration rectiligne :

$$\eta' = \frac{\pi}{4} - \frac{\Delta n}{8n} \quad \text{et} \quad \cos 2 \eta'' = \frac{\Delta n / 2n}{1 - \frac{\lambda}{np}}$$

quant aux vibrations propres, elles restent orthogonales et quasi-circulaires :

$$\eta_p = \frac{\pi}{4} - \frac{\Delta n}{4n}$$

La valeur propre s' est en première approximation égale à $\exp - j \frac{2\pi n' e}{\lambda}$; par contre s'' est un nombre complexe de module inférieur à 1.

Tant que $\frac{\lambda}{n_p} \ll 1$, les vibrations propres sont confondues avec la vibration favorisée moyenne ($\eta_p = \eta''$). Les phénomènes liés à la non "circularité" de ces vibrations peuvent donc être mis en évidence ; les phénomènes liés à la non orthogonalité des vibrations favorisées ne le sont pas car les vibrations propres sont orthogonales.

Dans le domaine proche de la réflexion sélective, le coefficient de transmission pour V'_p est égal à 1 et inférieur à 1 pour V''_p ; en plus du défaut de circularité, intervient alors une différence de transmission. Le milieu n'étant pas absorbant, la partie non transmise est réfléchiée par la face d'entrée. La non orthogonalité des vibrations favorisées, qui est à l'origine du phénomène de réflexion sélective, se traduit non pas par une orthogonalité des vibrations propres, mais par une différence de transmission et de réflexion de vibrations propres qui demeurent, elles, orthogonales.

La raison pour laquelle les dioptrés font "disparaître" le défaut d'orthogonalité des vibrations favorisées est la suivante : les défauts d'orthogonalité des champs électriques et magnétiques des vibrations favorisées sont de signes opposés (figure 46) ; quand l'indice du milieu d'immersion est égal à l'indice moyen du cholestérique, ces champs jouent des rôles identiques dans les équations de continuité aux dioptrés ; le défaut d'orthogonalité des champs électriques n'est alors pas plus privilégié que celui du champ magnétique, et l'observateur en voit la moyenne qui est nulle.

Enfin, si l'indice n_i du milieu d'immersion est différent de l'indice n , les vibrations propres dépendent de n_i/n et de l'épaisseur de la lame, elles ne sont pas en général orthogonales et les valeurs propres

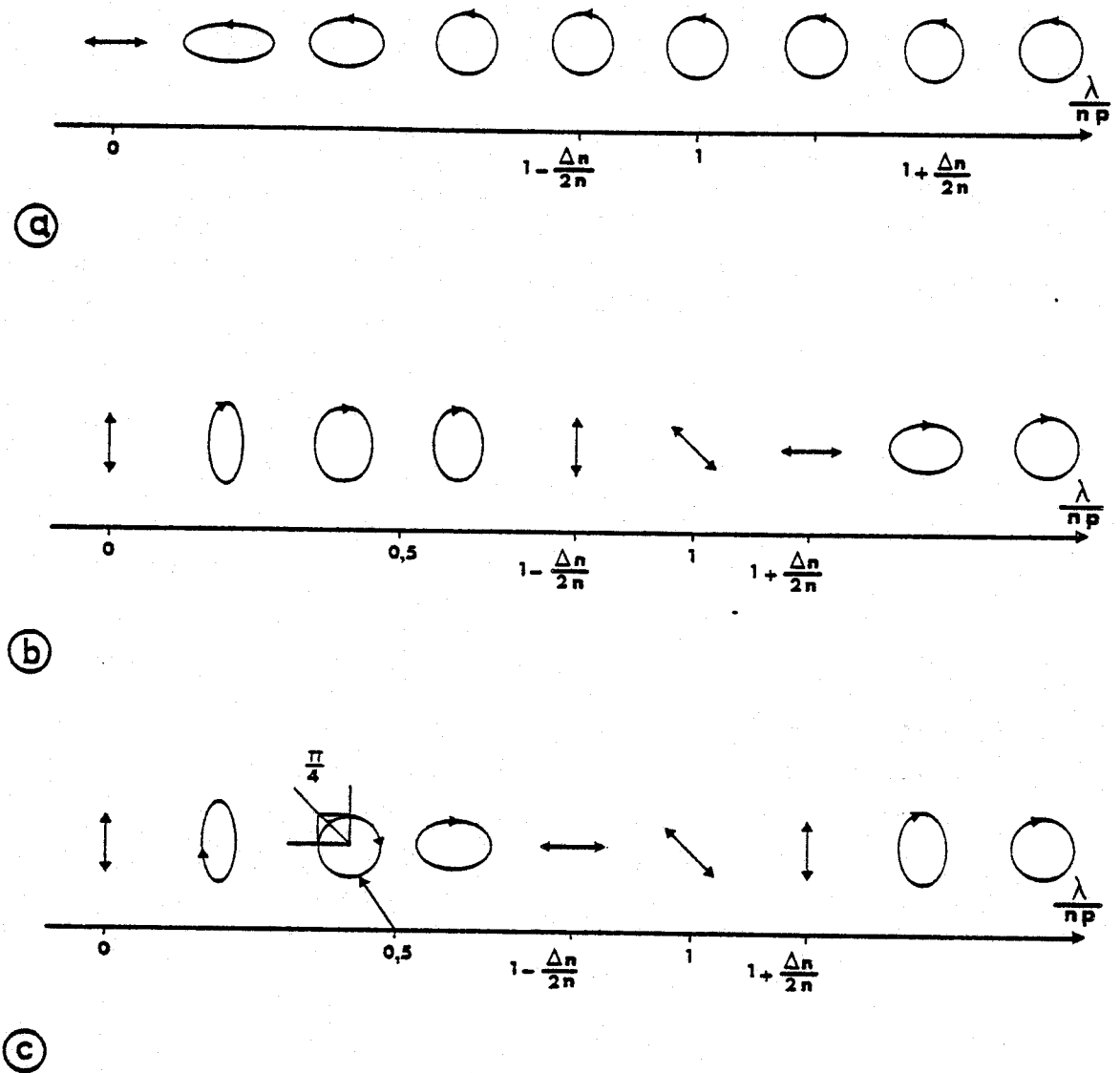


FIGURE 46 : Etats de polarisation des champs électrique (\vec{e}) et magnétique (\vec{h}) des vibrations favorisées.

- a) \vec{e}' et $R(\frac{\pi}{2})\vec{h}'$ (vibration favorisée lente)
- b) \vec{e}'' champ électrique de la vibration favorisée rapide
- c) $R(\frac{\pi}{2})\vec{h}''$ champ magnétique de la vibration favorisée rapide.

La vibration magnétique représentée ici a été tournée de $\pi/2$ afin de permettre une comparaison plus rapide de son état de polarisation avec celui du champ électrique.

ont des modules différents ; le défaut d'orthogonalité de ces vibrations propres a déjà été mis en évidence par J. BILLARD qui étudie des lames nématiques torsadées de pp'-azoxyanisole dans des clivages de chlorure de potassium [76] : il mesure un écart qui atteint sept degrés au voisinage de la réflexion sélective.

Pour étudier les conséquences du défaut d'orthogonalité des vibrations favorisées, il est donc nécessaire de tenir compte des réflexions aux dioptries. L'étude complète des vibrations transmises et réfléchies, en fonction du milieu d'immersion, sort du cadre de ce travail ; les premiers résultats énoncés ci-dessus laissent cependant entrevoir qu'une telle étude apportera des preuves de la non orthogonalité des vibrations favorisées, et établira des relations entre ce défaut d'orthogonalité et le phénomène de réflexion sélective.

9. CONCLUSION.

L'étude des propriétés optiques des cholestériques est reprise et complétée. La valeur du pouvoir rotatoire apparent généralement calculée (34,35) est une valeur moyenne à laquelle il faut ajouter des fluctuations, fonctions périodiques de l'épaisseur de la préparation.

Pour une vibration incidente donnée, la vibration émergente subit ainsi, quand l'épaisseur varie, des fluctuations de rotation et d'ellipticité qui sont des conséquences d'une part de l'écart à la "circularité" et, d'autre part, du défaut d'orthogonalité des vibrations favorisées.

Ces fluctuations sont calculées dans le cas d'une vibration incidente rectiligne parallèle ou perpendiculaire à l'orientation moyenne de molécules à la face d'entrée de la lumière.

Des résultats expérimentaux en bonne concordance avec les prévisions théoriques montrent que les fluctuations dues à l'écart à la circularité peuvent être importantes.

Il est démontré que les effets dûs à la non orthogonalité sont annulés par les réflexions aux dioptries quand l'indice du milieu d'immersion est égal à l'indice moyen du cholestérique ; pour observer cette non orthogonalité, il faudrait analyser les réflexions aux dioptries pour divers milieux d'immersion.

Cette analyse donnerait vraisemblablement de précieux renseignements sur les mécanismes qui relie la réflexion de la lumière, aux anomalies des champs électriques et magnétiques de la vibration favorisée ordinaire, dans le voisinage et à l'intérieur de la bande de réflexion sélective.

L'étude des variations du pouvoir rotatoire moyen avec le pas montre, qu'outre le changement de signe à la réflexion sélective, se produisent les phénomènes suivants :

- la valeur moyenne du pouvoir rotatoire cesse d'être proportionnelle au pas quand celui-ci croît à partir de la zone des pas moyens ;
- ensuite, un second changement de signe se produit avec une discontinuité quand le pas atteint une valeur qui est égale à $2\lambda/\Delta n$ si la vibration incidente est rectiligne et parallèle à une ligne neutre de la face d'entrée de la lumière.

L'étude du pouvoir rotatoire moyen de gouttes de cholestériques de divers pas rend compte qualitativement de ces phénomènes. Une vérification quantitative est fournie par une nouvelle interprétation de mesures publiées antérieurement [46,47,69,70].

Pour une vibration incidente quelconque, le pas pour lequel se produit la deuxième discontinuité du pouvoir rotatoire moyen avec changement de signe dépend de l'état de polarisation de cette vibration. L'analyse des variations de l'azimut et de l'ellipticité de la vibration émergente en fonction de l'épaisseur de la préparation rend compte des franges qui peuvent être observées sur des gouttes de cholestériques de divers pas, éclairées par diverses vibrations elliptiques. Ainsi sont expliquées la mobilité [27] et la modulation [71] des franges d'égales épaisseurs.

CONCLUSION

L'étude des propriétés optiques des smectiques C a sans doute été la partie la plus austère de ce travail : le calcul des indices et des axes principaux, tant qu'il reste dans sa forme générale (jusqu'au paragraphe 3.2), ne permet pas de relier clairement la biaxialité de ces phases aux paramètres caractéristiques de leur structure. Bien heureusement, les développements limités effectués ensuite (paragraphe 4, 5, 6), conduisent à des interprétations physiques simples. Les rôles respectifs des deux principales origines du caractère biaxe, l'une statique due à l'inclinaison des molécules dans la structure lamellaire, et l'autre dynamique de l'anisotropie des fluctuations d'orientation sont mis en évidence.

Après un départ laborieux, cette étude offre donc la satisfaction de mener à des conclusions nettes, simples, et en bon accord avec les travaux expérimentaux actuellement connus.

Le travail effectué sur les phases torsées est marqué par une plus grande diversité.

L'étude détaillée des propriétés optiques des cholestériques nous a offert pour première satisfaction de comprendre comment s'effectue le changement de signe du pouvoir rotatoire aux grands pas, à l'aide des importantes variations d'ellipticité et d'orientation de la vibration émergente avec l'épaisseur de la préparation.

Ces fluctuations se traduisent sur les gouttes de cholestériques par de très beaux effets optiques : franges larges, modulées de franges fines de contraste variable qui se dédoublent et se déplacent par variation de la vibration incidente. Faciles et agréables à observer, ces effets ont l'avantage de pouvoir être interprétés de façon simple et très imagée par la méthode géométrique de la sphère de Poincaré.

Par contre, la reconstitution expérimentale d'une période de ces fluctuations a été plus difficile : les phénomènes observés à la surface des gouttes varient trop rapidement pour être mesurés et ce travail n'a pu être mené qu'après que nous ayons remarqué que :

- dans les préparations orientées aux deux faces, ces phénomènes peuvent être considérablement ralentis, ce qui permet des mesures optiques

de qualité suffisante,

- au milieu d'une marche de GRANDJEAN-CANO, la vibration émergente est la même que celle d'une préparation non orientée de même épaisseur ;

- la périodicité des marches (le demi pas) diffère d'une petite quantité de la période de l'oscillation.

Ces trois propriétés ont permis de faire avec une bonne précision une reconstitution d'une période de ces fluctuations.

Enfin, la non-observation du défaut d'orthogonalité des modes de propagation dans les cholestériques nous a semblé, pendant longtemps, être un échec. Une première étude du rôle des réflexions aux dioptres a permis d'en donner une analyse approchée ; une étude détaillée du phénomène de réflexion sélective de la lumière par les cholestériques est toutefois encore nécessaire.

L'observation, à l'aide des préparations de contact d'épaisseur constante, des principales propriétés optiques des mésophases torses (chapitre II) a été présentée, comme une introduction à l'étude détaillée des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur (chapitre III) pour des raisons pédagogiques.

Ce travail n'a en réalité, pas été accompli dans cet ordre : la réflexion sélective et le pouvoir rotatoire, tels qu'ils sont décrits au chapitre II sont des propriétés bien connues qu'il n'y avait pas lieu de réétudier ; si bien que nos préoccupations ont, dès le départ, été les anomalies de ces propriétés optiques.

C'est plus tard, sur les sollicitations des utilisateurs de la méthode de détermination des sens de torsion relatifs, que nous avons été amenés à revenir sur les propriétés bien connues des mésophases torses.

Les préparations de contact de cholestériques de sens d'enroulement opposés nous ont d'abord offert la joie d'observer de spectaculaires effets optiques ; elles permettent ensuite de réaliser, rapidement et sur une seule préparation microscopique, une intéressante vérification expérimentale des lois de dispersion de ces phénomènes, pour tout le spectre de la

lumière visible, et pour un très large domaine de variations de la torsion. La compréhension des propriétés optiques de ces préparations apporte en plus une technique expérimentale de détermination de ces sens d'enroulement absolus ; cette technique a permis de déterminer les sens d'enroulement de nombreuses phases cholestériques, mais surtout de phases smectiques C, H et F torsés ; elle a permis de trouver un exemple de substances où, curieusement, les phases cholestérique et smectique C ont des sens d'enroulement opposés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CHATELAIN P. - Bull.Soc.Fr.Min.Crist., 1955, 78, 262.
- [2] CHANDRASEKHAR S. et MADHUSUNADA V.N. - J.de Phys., 1969, 30, C4-24.
- [3] VUKS M.F. - Opt. and Spectr., 1966, 20, 361.
- [4] SUBRAMHANYAM H.S. et KRISHNAMURTI D. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1973, 22, 239.
- [5] NEUGEBAUER H.E.J. - Can.J.Phys., 1954, 32, 1.
- [6] SUBRAMHANYAM H.S., PRABHA C.S. et KRISHNAMURTI P. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1974, 28, 201.
- [7] CHANG R. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1975, 30, 155.
- [8] CHANG R., JONES F.B., RATIO J.R. et RATIO J.J. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1976, 33, 13.
- [9] POGGI Y., ROBERT J. et BOREL J. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1975, 29, 311.
- [10] BARBERO D. et MALVANO R. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1977, 39, 69.
- [11] KRISHNAMURTI D. et SUBRAMHANYAM H.S. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1975, 31, 153.
- [12] SARNA R.K., BAHADUR B. et BHIDE V.G. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1979, 51, 117.
- [13] TAYLOR T.R., FERGASON J.L. et ARORA S.L. - Phys.Rev.Lett., 1970, 24, 359.
- [14] TAYLOR T.R., ARORA S.L. et FERGASON J.L., Phys.Rev.Lett., 1970, 25, 722.

- [15] DIELE S., BRAND P. et SACKMANN H. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1972, 16, 105.
- [16] WISE R.A., SMITH R.A. et DOANE J.W. - Phys.Rev., 1973, A7, 1366.
- [17] LEFEVRE M., MARTINAND J.L., DURAND G. et VEYSSIE M. - C.R.Acad.Sci. Paris, 1971, 273B, 403.
- [18] ARORA S.L., FERGASON J.F. et SAUPE A. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1970, 10, 243.
- [19] MEYER R.B., LIEBERT L., STRZELECKI L. et KELLER P. - J.de Phys., 1975, 36, L69.
- [20] ISAERT N. et BILLARD J. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1977, 38, 1.
- [21] VOLINO F., DIANOUX A.J. et HERVET H. - J.de Phys., 1976, 37, C3-55.
- [22] GALERNE Y., LAGERWALL S.T. et SMITH I.W. - Opt.Comm., 1976, 19, 147.
- [23] GALERNE Y., MARTINAND J.L., DURAND G. et VEYSSIE M. - Phys.Rev.Lett., 1972, 29, 562.
- [24] ORSAY GROUP on Liquid Crystals - Sol.St.Comm., 1971, 9, 653.
- [25] BRAGG W.L. - Proc.Roy.Soc., 1924, A105, 370.
- [26] CVIKL B. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1971, 12, 267.
- [27] FRIEDEL G. - Ann. de Phys., 1922, 9, 273.
- [28] DE GENNES P.G. - C.R.Acad.Sci.Paris, 1972, 274B, 758.
- [29] CHISTYAKOV I.G. et CHAIKOWSKY W.M. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1969, 7, 269.

- [30] GALERNE Y. - J. de Phys., 1978, 39, 1311.
- [31] COATES D. et GRAY G.W. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1976, 34 Lett., 1.
- [32] KELLER P., ZANN A. et BILLARD J. - Liq.Cryst.Conf., Garnich-Partenkirchen, 1980.
- [33] STEGEMEYER H. - Liq.Cryst.Conf., Garnich-Partenkirchen, 1980.
- [34] MAUGUIN C. - Bull.Soc.Fr.Min., 1911, 34, 3.
- [35] DE VRIES Hl. - Acta.Cryst., 1951, 4, 219.
- [36] BERREMAN D.W. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1973, 22, 175.
- [37] PARODI O. - J.de Phys., 1975, 36, C1-325.
- [38] STUMPF F. - Z.für Phys., 1910, 11, 780.
- [39] OSEEN C.W. - Trans.Faraday Soc., 1933, 29, 883.
- [40] MATHIEU J.P. - Bull.Soc.Fr.Min.Crist., 1938, 61, 174.
- [41] FINKELMANN H. et STEGEMEYER H. - Z. Naturforsch., 1973, 28a, 799.
- [42] KOZAWAGUCHI H. et WADA M. - Japan.J. of Appl.Phys., 1975, 14, 651.
- [43] KOZAWAGUCHI H. et WADA M. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1978, 45, 55.
- [44] CHANDRASEKHAR S. et SHASHIDHARA PRASAD J. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1971, 14, 115.
- [45] MARTIN J.C. et CANO R. - Nouv.Rev.Opt., 1976, 7, 265.
- [46] CANO R. - Thèse, Montpellier, 1966.

- [47] CANO R. - Bul.Soc.Fr.Min.Crist., 1968, 91, 20.
- [48] KOFLER L. et KOFLER A. - Thermo-mikromethoden, Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
- [49] Fourni par K. and K.Lab., Plainview, New-York, U.S.A.
- [50] Fourni par Eastman Organic Chemicals, Rochester, New York, U.S.A.
- [51] KELKER H. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1972, 15, 347.
- [52] MALTHETE J., BILLARD J. et JACQUES J. - Bull.Soc.Chem., 1974, 5-6, 1199.
- [53] ISAERT N., MALTHETE J. et SOULESTIN B. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1976, 37, 321.
- [54a] MALTHETE J. - Thèse, Paris, 1980.
- [54b] MALTHETE J. et BILLARD J. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1979, 54, 45.
et JACQUES J.
- [55] BERTHAULT J.P. ~~et~~ BILLARD J. $\sqrt{\text{---}}$ C.R.Acad.Sci.Paris, 1977, 284, 155.
- [56] BERTHAULT J.P. - Thèse, Paris, 1977.
- [57] RUXER J.M. et SOLLADIE G. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1978, 41 (let.), 109.
- [58] SOULESTIN B. - Thèse en préparation.
- [59] GRANDJEAN F. - C.R.Acad.Sci.Paris, 1921, 172, 71.
- [60] BRUNET-GERMAIN M. - J. de Phys., 1975, 36, C1-321.
- [61] ADAMS J. et LEDER L.B. - Chem.Phys.Let., 1970, 6, 90.

- [62] LEDER L.B. - J.Chem.Phys., 1971, 54, 4671.
- [63] LEDER L.B. - J.Chem.Phys., 1971, 55, 2649.
- [64] HEPPKE G. et OESTREICHER F. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1978, 41 (let.), 245.
- [65] BILLARD J. - C.R.Acad.Sci. Paris, 1972, 274B, 333.
- [66] HANSON H., DEKKER A.J. et VAN DER WOUDE F. - Mol.Cryst. and Liq. Cryst., 1977, 42, 15.
- [67] Fourni par RIEDEL de HAEN A.G., Seelze, Hannovre, R.F.A.
- [68] FINKELMANN H. et STEGEMEYER H. - Z. Naturforsch, 1973), 28a, 1046.
- [69] ALEXANDROV V.N. et CHISTYAKOV I.G. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1969, 8, 19.
- [70] BRUNET-GERMAIN M. - Thèse, Montpellier, 1972.
- [71] VALLAT J.F. et MARTIN J.C. - J. of Opt., 1977, 8, 365.
- [72] CHANDRASEKHAR S., RANGANATH G.S., KINI V.D. et SURESH K.A. - Mol. Cryst. and Liq.Cryst., 1973, 24, 201.
- [73] ROBERT J. et GHARADJEDAGHI F. - C.R.Acad.Sci.Paris, 1974, 278B, 73.
- [74] GHARADJADAGHI F. et ROBERT J. - Rev.Phys.Appl., 1975, 10, 69.
- [75] ISAERT N., BERTHAULT J.P. et BILLARD J. - J. of Opt., 1980, 11, 17.
- [76] BILLARD J. - Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 1967, 3, 227.
- [77] POINCARÉ H. - Théorie mathématique de la lumière (vol.2), Carré, Paris, 1892, 275.

- [78] Mc INTYRE P. et SNYDER A.W. - J.Opt.Soc.Am., 1978, 68, 149.
- [79] ZOCKER H. et COPER K. - Z. für Phys.Chem., 1928, 132, 295.
- [80] CHATELAIN P. - C.R.Acad.Sci.Paris, 1941, 213, 875.
- [81] Fourni par ALDRICH Chemical Co.Inc., Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.
- [82] MARTIN J.C. - Thèse, Montpellier, 1975.
- [83] MARTIN J.C. et PARODI O. - J.de Phys., 1975, 36, C1-273.
- [84] WRIGHT F.E. - Amer J.Sci., 1910, IV29, 415.
- [85] CHAUMONT M.L. - Ann. de Phys., 1915, IV9, 101
- [86] JOLY G. - Thèse, Lille, 1972.
- [87] MACE de LEPINAY J. - J. de Phys., 1900, III9, 585.
- [88] FREDGA A. et MATEEL M. - Arkiv.Kemi., 1951, 3, 429.

