

50376  
1991  
132

67713

50376  
1991  
132

N° d'ordre : 757

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

par

**Jamal HMINE**



QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DE CRISTAUX LIQUIDES  
FERROELECTRIQUES : APPROCHE EN THERMODYNAMIQUE ET  
RELAXATION DIELECTRIQUE D'UN POINT MULTICRITIQUE  
SMECTIQUE C TORSE - SMECTIQUE A - CHOLESTERIQUE ;  
EFFET ELECTROCLINIQUE EN PHASE CHOLESTERIQUE

Soutenue le 12 juillet 1991 devant la Commission d'Examen :

<b>H. FONTAINE,</b>	<i>Professeur à l'Université de Lille 1</i>	Président
<b>C. DESTRADE,</b>	<i>Professeur à l'Université de Bordeaux 1</i>	Rapporteur
<b>J.P. PARNEIX,</b>	<i>Professeur à l'Ecole Normale de Chimie et de Physique de l'Université de Bordeaux 1</i>	Rapporteur
<b>J.M. BUISINE,</b>	<i>Chargé de recherche au C.N.R.S. Université de Lille 1</i>	Membre
<b>N. ISAERT,</b>	<i>Professeur à l'Université de Lille 1 (Directeur de Thèse)</i>	Membre
<b>C. LEGRAND,</b>	<i>Maître de Conférences à l'Université de Lille 1</i>	Membre

***A ma très chère mère : Rabiaa  
A mon bien aimé père : Abdessalam  
A tous mes frères et soeurs  
A tous mes amis passés, présents et futurs***

***A Myriam***

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, dans l'équipe de Physique des Stases Anisotropes dirigé par Monsieur le Professeur Noël Isaert. Cette équipe de recherche fait partie du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (L.D.S.M.M.), unité associée au C.N.R.S. (U.A. 801), dirigé par Monsieur le Professeur Hubert Fontaine.*

*Monsieur le Professeur Hubert Fontaine m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il reçoive ici mes sincères remerciements*

*J'ai été accueilli et dirigé par Monsieur Noël Isaert. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide efficace et permanente qu'il m'a apportée au cours de cette étude, pour l'ensemble des connaissances dont je lui suis redevable ainsi que pour sa disponibilité et sa confiance. Je suis très sensible à son aide et son soutien moral.*

*Une grande partie de ce travail a bénéficié des équipements mis au point au Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs par Christian Legrand pour étudier les cristaux liquides ferroélectriques ; celui-ci a eu un rôle essentiel dans l'encadrement des expériences diélectriques et leur interprétation. Qu'il soit assuré de ma profonde et sincère reconnaissance.*

*Je tiens à remercier Monsieur Jean-Marc Buisine, Chargé de Recherche au C.N.R.S., avec lequel j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions sur l'analyse thermodynamique. Je suis très sensible à sa présence dans ce jury.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Christian Destradé, avec qui j'ai eu de nombreux échanges scientifiques qui m'ont beaucoup aidé à résoudre certains problèmes. Je le remercie infiniment d'avoir voulu juger mon travail.*

*Mes chaleureux remerciements vont également à Monsieur le Professeur Jean-Paul Parneix pour ses avis et conseils qui m'ont été très utiles dans l'interprétation des expériences diélectriques. Je le remercie aussi d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.*

*Je ne saurais oublier d'adresser mes sincères remerciements à Monsieur Huu Tinh Nguyen, Directeur de Recherche au C.N.R.S, pour la confiance qu'il nous a accordée en nous fournissant les échantillons de cristaux liquides en quantité plus qu'abondante.*

*Les mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées avec l'aide de Marcel More et Carole Gors. Je tiens à les assurer ici de toute ma gratitude pour leur collaboration amicale.*

*Les premières mesures diélectriques ont été réalisées en compagnie d'Allal MKadmi. Je suis reconnaissant de l'aide qu'il m'a donnée quand j'ai débuté.*

*J'adresse une mention spéciale à Monsieur Jean-Marc Deslandes qui s'est occupé avec bonne humeur et enthousiasme de nos problèmes techniques. Je suis très touché de sa gentillesse et de sa disponibilité.*

*Tous les membres du laboratoire ont contribué, à des degrés divers et chacun à sa manière, à l'accomplissement de ce travail. Je les remercie tous de l'agréable ambiance qu'ils ont su créer.*

*Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance, à l'ensemble du personnel, des enseignants, des membres des laboratoires et des services techniques de l'unité de formation et de recherche de Physique qui ont participé directement ou indirectement à l'élaboration, jusqu'à sa version définitive de la présente thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude à Serge Fauquembergue qui s'est chargé du tirage et de la confection de ce mémoire.*

*Ce rapport n'aurait pu être à ce qu'il est, sans la participation de Martine Guiot qui a assuré, la frappe de ce mémoire avec plaisir et gentillesse. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance. Mes remerciements vont également à Catherine Parsy et Brigitte Dupont pour leur disponibilité pour la frappe de divers documents.*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

**CHAPITRE 1 - Généralités : Structure et Eléments de Symétrie des Principales Mésophases Homogènes et Torses.**

I - INTRODUCTION .....	9
I-1. Principales mésophases homogènes .....	9
I-1-1. Structure des principales mésophases homogènes.....	9
I-1-1-a. la phase nématique (N) .....	9
I-1-1-b. la phase smectique A ( $S_A$ ).....	9
I-1-1-c. la phase smectique C ( $S_C$ ) .....	11
I-1-2. Eléments de symétrie.....	11
I-1-2-a. Eléments de symétrie de la phase $S_A$ .....	11
I-1-2-b. Eléments de symétrie de la phase $S_C$ .....	11
I-1-3. Conséquences .....	12
I-2. Les phases des molécules chirales.....	12
I-2-1. La phase nématique torse ou cholestérique ( $N^*$ ) .....	12
I-2-2. La phase smectique C torse ou chirale ( $S_C^*$ ).....	14
I-2-3. Ferroélectricité de la phase $S_C^*$ .....	14
I-3. Principales caractéristiques de la phase $S_C^*$ .....	17
I-3-1. Variations de l'angle d'inclinaison et de la polarisation spontanée en fonction de la température dans le cas d'une séquence de phases $S_C^* - S_A$ avec une transition du second ordre.....	17

I-3-2. Variations de l'angle d'inclinaison et de la polarisation spontanée en fonction de la température dans le cas d'une séquence de phases $S_C^* - S_A$ avec une transition du premier ordre .....	19
I-3-3. Variations de l'angle "θ" et de la polarisation "P <sub>S</sub> " en fonction de la température pour la séquence de phases $S_C^* - N^*$ .....	22
I-3-4. Variation du pas de l'hélice dans la phase $S_C^*$ .....	22
I-3-4-a. Pas de l'hélice pour une séquence de phases $S_C^* - S_A$ avec une transition du second ordre .....	22
I-3-4-b. Pas de l'hélice pour une séquence de phases $S_C^* - N^*$ .....	25

## CHAPITRE 2 - Méthodes d'étude des caractéristiques structurales et thermodynamiques utilisées au laboratoire.

II - INTRODUCTION .....	29
II-1. Mesure du pas hélicoïdal .....	29
II-1-1. Mesure du pas d'hélice par la méthode de Grandjean - Cano dans la phase cholestérique ( $N^*$ ) .....	29
II-1-1-a. Extension de la méthode de Grandjean - Cano aux smectiques C torsés ( $S_C^*$ ) .....	33
II-1-1-b. Les limites de la méthode de Grandjean - Cano près d'une transition $S_C^* - S_A$ du second ordre .....	35
II-1-2. Méthode de la goutte à une surface libre .....	37
II-1-2-1. Goutte libre de la phase $N^*$ .....	38
a) Observation optique .....	38
b) Mesure du pas de l'hélice .....	39
II-1-2-2. Goutte libre d'une phase $S_C^*$ .....	40
II-1-2-3. Avantages de la méthode de la goutte .....	41

II-2. Estimations de la biréfringence.....	43
II-3. Mesure de l'angle d'inclinaison " $\theta$ " et de la polarisation " $P_s$ " .....	43
II-3-1. Mesure de l'angle $\theta$ à l'aide d'un champ statique $\vec{E}$ .....	44
II-3-2. Mesure de l'angle $\theta$ par diffraction des Rayons X.....	46
II-3-3. Mesure de l'angle $\theta$ par le pouvoir rotatoire .....	47
II-4. Analyse thermodynamique.....	49
II-4-1. Analyse enthalpique différentielle (A.E.D).....	49
II-4-2. Analyse thermobarométrique (A.T.B).....	49

### CHAPITRE 3 - Propriétés diélectriques, et méthodes expérimentales associées.

III - INTRODUCTION.....	55
III-1. Propriétés diélectriques dans une séquence de phases $S_C^*$ - $S_A$ .....	55
III-1-1. Modes de vibrations diélectriques.....	56
III-1-2. Constante diélectrique complexe.....	58
III-1-3. Energie libre mettant en évidence les modes diélectriques.....	60
III-1-4. Détermination des états stables.....	62
A. Sans champ électrique .....	62
B. Application d'un champ électrique statique .....	64
B-1- Dans la phase $S_A$ .....	66
B-2- Dans la phase $S_C^*$ .....	68

III-1-5. Réponse dynamique du système .....	70
A. Dans la phase $S_A$ .....	70
B. Dans la phase $S_C^*$ .....	74
C. Comparaison des deux modes.....	78
III-2. Méthodes expérimentales.....	81
III-2-1. Dispositif de mesure.....	81
III-2-2. Etude expérimentale sans champ statique.....	82
III-2-3. Etude expérimentale sous champ statique .....	85
A. Mode mou dans la phase $S_C^*$ .....	85
B. Mode mou dans la phase $S_A$ .....	86
III-2-4. Remarque.....	86
APPENDICE.....	88

**CHAPITRE 4 - Résultats expérimentaux concernant une série de composés à très grande variation du pas. Influence du pas d'hélice sur les modes diélectriques.**

IV-1. Les substances étudiées : variation de leur pas, de l'inclinaison, de la polarisation en fonction de la température.....	93
IV-1-1. Variations inhabituelles du pas de l'hélice dans la phase $S_C^*$ .....	94
IV-1-1-a. Cas des composés à chaîne courte ( $n = 7$ et $8$ ).....	94
IV-1-1-b. Cas des composés à chaîne longue ( $n = 9$ à $12$ ).....	94
IV 1-2. Angle d'inclinaison $\theta$ et polarisation spontanée $P_s$ concernant un composé à chaîne courte ( $n = 8$ ).....	96

IV-2. Résultats de la caractérisation diélectrique.....	98
IV-2-1. Caractérisation diélectrique en absence d'une tension continue d'un composé à chaîne courte, où $n=7$ .....	98
IV-2-1-a. Spectres et modes diélectriques.....	98
IV-2-1-b. Amplitude et fréquence de relaxation.....	101
IV-2-2. Caractérisation diélectrique du composé où $n=7$ en présence d'une tension de polarisation continue.....	101
IV-2-2-a. Spectres et mécanismes de relaxation.....	101
IV-2-2-b. Amplitude et fréquence de relaxation.....	103
IV-2-3. Caractérisation diélectrique d'un composé à chaîne longue où $n=12$ en l'absence d'une tension continue suffisante .....	103
IV-2-3-a. Spectres et modes diélectriques.....	103
IV-2-3-b. Amplitude et fréquence de relaxation.....	103
IV-2-4. Résultats diélectriques du composé où $n=12$ en présence d'une tension continue .....	106
IV-2-4-a. Spectres et modes diélectriques.....	109
IV-2-4-b. Amplitude et fréquence de relaxation.....	109
IV-3. Discussion des résultats .....	113
IV-3-1. Composé où $n=7$ .....	113
IV-3-2. Composé où $n=12$ .....	117
CONCLUSION .....	119

**CHAPITRE 5 - Résultats expérimentaux concernant une série de composés proches d'un point multicritique  $S_C^* - S_A - N^*$**

V-1. Caractéristiques des produits étudiés.....	123
V-1-1. Variation du pas d'hélice dans les phases $S_C^*$ et $N^*$ .....	126
V-1-1-a. <i>Composé possédant la phase <math>S_A</math> (<math>n = 10 ; X = H</math>)</i> .....	127
V-1-1-b. <i>Composé ne possédant pas la phase <math>S_A</math> (<math>n = 8 ; X = H</math>)</i> .....	127
V-1-2. Comportement de l'angle d'inclinaison des molécules $\theta$ en fonction de la température .....	129
V-1-2-a. <i>Composé où <math>n = 10 ; X = H</math></i> .....	131
V-1-2-b. <i>Composé où <math>n = 8 ; X = H</math></i> .....	134
V-1-3. Polarisation spontanée " $P_S$ ".....	134
V-1-4. Analyse thermodynamique .....	140
V-1-4-1. Analyse enthalpique différentielle.....	140
V-1-4-1-a. <i>Cas du composé où <math>n = 10 ; X = H</math></i> .....	140
V-1-4-1-b. <i>Cas du composé où <math>n = 8 ; X = H</math></i> .....	140
V-1-4-2. Analyse thermobarométrique.....	144
V-1-4-2-a. <i>Domaine d'existence de la phase <math>S_A</math> sous pression pour le composé où <math>n = 10 ; X = H</math></i> .....	144
V-1-4-2-b. <i>Mise en évidence d'une phase <math>S_A</math> sous pression pour le composé où <math>n = 8 ; X = H</math></i> .....	147
V-2. Résultats de la caractérisation diélectrique.....	148
V-2-1. Résultats expérimentaux concernant le composé où $n = 10 ; X = H$ .....	148

V-A	Sans tension de polarisation continue.....	148
V-A-1.	<i>Spectres et modes diélectriques</i> .....	149
V-A-2.	<i>Amplitude et fréquence de relaxation</i> .....	149
V-B	Résultats obtenus lors de l'application d'une tension de polarisation continue.....	154
V-B-1.	<i>Spectres et modes diélectriques</i> .....	154
V-B-2.	<i>Amplitude et fréquence de relaxation</i> .....	157
V-2-2.	Résultats expérimentaux concernant le composé où $n = 8$ ; $X = H$ .....	160
V-C	Résultats obtenus en absence de la tension de polarisation continue.....	160
V-C-1.	<i>Spectres et modes diélectriques</i> .....	160
V-C-2.	<i>Amplitude et fréquence de relaxation</i> .....	162
V-D	Application d'une tension de polarisation continue (Géométrie plane déroulée).....	167
V-D-1.	<i>Spectres et modes diélectriques</i> .....	167
V-D-2.	<i>Amplitude et fréquence de relaxation</i> .....	167
V-3.	Discussion des résultats.....	174
V-3-1.	Proximité d'un point multicritique $N^* AC^*$ .....	174
V-3-2.	Relaxation diélectrique autour du point multicritique $N^* AC^*$ ; Cas des composés où $n = 10$ ; $X = H$ et $n = 8$ ; $X = H$ .....	175
V-3-3.	Comparaison du mode haute fréquence obtenu sur les quatre composés de la série : $n = 8, 9, 10$ et $11$ ; $X = H$ .....	178
V-3-4.	Effet électroclinique en phase cholestérique Principe et difficulté d'une étude optique.....	183
	CONCLUSION.....	191

**CONCLUSION GENERALE ..... 195**

**BIBLIOGRAPHIE ..... 201**

**MOTS CLES**

**RESUME**

# INTRODUCTION GENERALE



Le travail présenté ici a été réalisé dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (L.D.S.M.M.) dans l'équipe de "Physique des stases anisotropes et cristaux liquides".

Cette équipe est spécialisée en optique des cristaux liquides études des interfaces et orientations moléculaires, propriétés optiques des mésophases torses des composés chiraux ; et en thermodynamique : diagramme de phases des mélanges, et surtout diagramme de phases pression-température de composés purs que très peu de scientifiques savent tracer et étudier.

Ces compétences sont souvent appliquées à l'étude de nouveaux mésogènes : par exemple récemment ont été mises en évidence et mesurées la torsion hélicoïdale des phases nématiques de composés discoïdes chiraux ; la torsion de phases cholestériques rentrantes ; ont fait l'objet d'études thermodynamiques sous pression des mésophases discotiques, pyramidiques...

Ces activités de recherche et étude de nouveaux mésogènes se développent grâce à une collaboration privilégiée avec les équipes de chimistes qui réalisent des synthèses originales ; ce sont : J. Malthête (Collège de France puis E.N.S. de Lyon), C. Destrade et H.T. Nguyen du Centre de recherche Paul Pascal (C.R.P.P.) de Bordeaux.

Elles bénéficient aussi des compétences d'un autre groupe de Lille, spécialiste de l'étude des propriétés diélectriques des mésophases : il s'agit de l'équipe du Centre Hyperfréquences et semiconducteurs (C.H.S.) (A. Chapoton, C. Legrand et J.P. Parneix. Le dernier a récemment quitté ce groupe pour constituer un nouveau Laboratoire à l'école nationale supérieure de Chimie Physique de Bordeaux).

C'est dans le cadre d'une collaboration entre le C.R.P.P., le C.H.S. et nous mêmes que s'est réalisée l'étude de nouveaux cristaux liquides ferroélectriques présentée dans cette thèse. Ces mésogènes qui font l'objet de recherches très intenses ces dernières années en raison des potentialités en affichage électrooptique rapide, possèdent aussi des propriétés physiques (optiques, diélectriques, thermodynamiques) très riches ; et c'est cette richesse qui nous intéresse en premier lieu.

Deux familles de composés ont été retenues parce qu'elles présentent des caractères originaux :

- Une première série de six composés présente la séquence de phase : Cristal - Smectique C torse - Smectique A - Isotrope.

La phase ferroélectrique smectique C chirale ( $S_C^*$ ) existe sur un domaine très large de température (30 à 40° c). La transition  $S_C^* - S_A$  est assez énergétique pour la classer parmi les transitions du premier ordre. La variation du pas hélicoïdal dans la phase ferroélectrique ( $S_C^*$ ) est très curieuse : il s'inverse au milieu de la phase  $S_C^*$  pour deux des composés ; pour les quatre autres, il est très faible à basse température et nous assistons au phénomène de la réflexion sélective dans le visible. Quand la température augmente, ce pas croît spectaculairement et reste infini sur 10 à 20° C.

Pour cette série de composés, nous nous sommes intéressés à l'influence du pas d'hélice sur les modes de relaxation diélectrique ; en particulier les amplitudes et les fréquences des mécanismes de relaxation présentes dans le système.

- La deuxième série de composés présente la séquence : Cristal - Smectique C torse - Cholestérique - Phase Bleue - Isotrope quand la chaîne terminale est courte. Par contre, quand celle-ci est longue, la séquence de phases est : Cristal - Smectique C torse - Smectique A - Cholestérique - Phase Bleue - Isotrope. La phase smectique A ( $S_A$ ) apparaît dans une faible gamme de températures : de 1 à 5° C seulement. En phase cholestérique ( $N^*$ ), le pas est très faible ; la lumière est réfléchi sélectivement dans le visible.

Nos premières observations optiques, révèlent une diminution inhabituelle de l'angle d'inclinaison des molécules sur les plans smectiques à la transition  $S_C^* - N^*$ . Cette anomalie nous fait soupçonner la proximité, à pression atmosphérique, d'un point multicritique ( $N^* A C^*$ ).

Nous avons effectué les analyses thermodynamiques, enthalpiques différentielles et thermobarométriques. Ceci nous a permis de mettre en évidence le point multicritique et de le placer dans le diagramme pression-température.

Nous avons aussi fait une étude complète des modes de relaxation diélectrique et analysé les comportements de l'amplitude des permittivités diélectriques et de la fréquence de relaxation au voisinage du point multicritique.

Nous avons divisé ce mémoire de thèse en cinq grandes parties :

\* Le premier chapitre fera l'objet d'une brève description des principales mésophases homogènes et torses des molécules non-chirales et chirales. Nous parlerons ensuite de leurs structures ainsi que leurs éléments de symétrie. Nous achevons ce chapitre, pour présenter les principales caractéristiques de la phase ferroélectrique ( $S_C^*$ ).

\* Nos méthodes d'analyses utilisées dans le cadre de l'étude des caractéristiques structurales et thermodynamiques, appliquées sur nos nouveaux matériaux, seront exposées dans le deuxième chapitre.

\* Dans le chapitre trois, nous avons développé une théorie basée sur un développement de Landau pour une transition de phases  $S_C^* - S_A$ , mettant en évidence deux mécanismes d'oscillations du dipôle ferroélectrique induit par un champ extérieur appliqué parallèlement aux couches smectiques. La fin de ce chapitre, sera consacrée à une description rapide des méthodes et procédures expérimentales qui nécessite cette étude.

\* Le chapitre quatre, sera consacré à la première série de composés qui présente de grandes variations du pas de l'hélice dans la phase smectique C torse ( $S_C^*$ ). Nous finirons ce chapitre, par une analyse et discussion des résultats obtenus lors de l'étude des modes de relaxation diélectrique.

\* Les résultats expérimentaux concernant la deuxième série de composés pour laquelle nous sommes près d'un point multicritique, seront donnés, analysés et confrontés à la théorie dans le chapitre cinq.

Le travail réalisé au L.D.S.M.M. a bénéficié de l'aide de N. Isaert pour l'optique, de J.M. Buisine pour la thermodynamique. Celui effectué au C.H.S. constitue une partie importante de la thèse : il a bénéficié des équipements mis au point par C. Legrand tout spécialement pour étudier les cristaux liquides ferroélectriques ; celui-ci a eu un rôle essentiel dans l'encadrement des expériences diélectriques et leur interprétation. Ce travail s'intègre dans les activités scientifiques de C. Legrand sur les propriétés électriques de nouveaux matériaux.



## CHAPITRE 1

**Généralités : Structure et Eléments de  
Symétrie des Principales Mésophases  
Homogènes et Torses**



## I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons décrire brièvement les principales mésophases : pour les mésophases homogènes de molécules non-chirales, les phases nématiques (N), smectiques A et C ( $S_A$  et  $S_C$ ) ; pour les phases torsées de molécules chirales, les phases nématiques torsées ou cholestériques ( $N^*$ ), et les smectiques C torsées ( $S_C^*$ ).

Nous rappellerons leur structure, les éléments de symétrie, ainsi que les principales séquences de phases ordinairement rencontrées.

Nous finirons ce chapitre par un rappel, d'après la littérature, des principales caractéristiques (angle d'inclinaison, polarisation spontanée, pas d'hélice...) des phases  $S_C^*$  ferroélectriques pour des transitions :  $S_C^* - S_A$  du deuxième ordre et du premier ordre ; et pour des transitions  $S_C^* - N^*$ .

### I-1. Principales mésophases homogènes

Nous décrivons d'abord brièvement les principales mésophases homogènes des molécules non chirales :

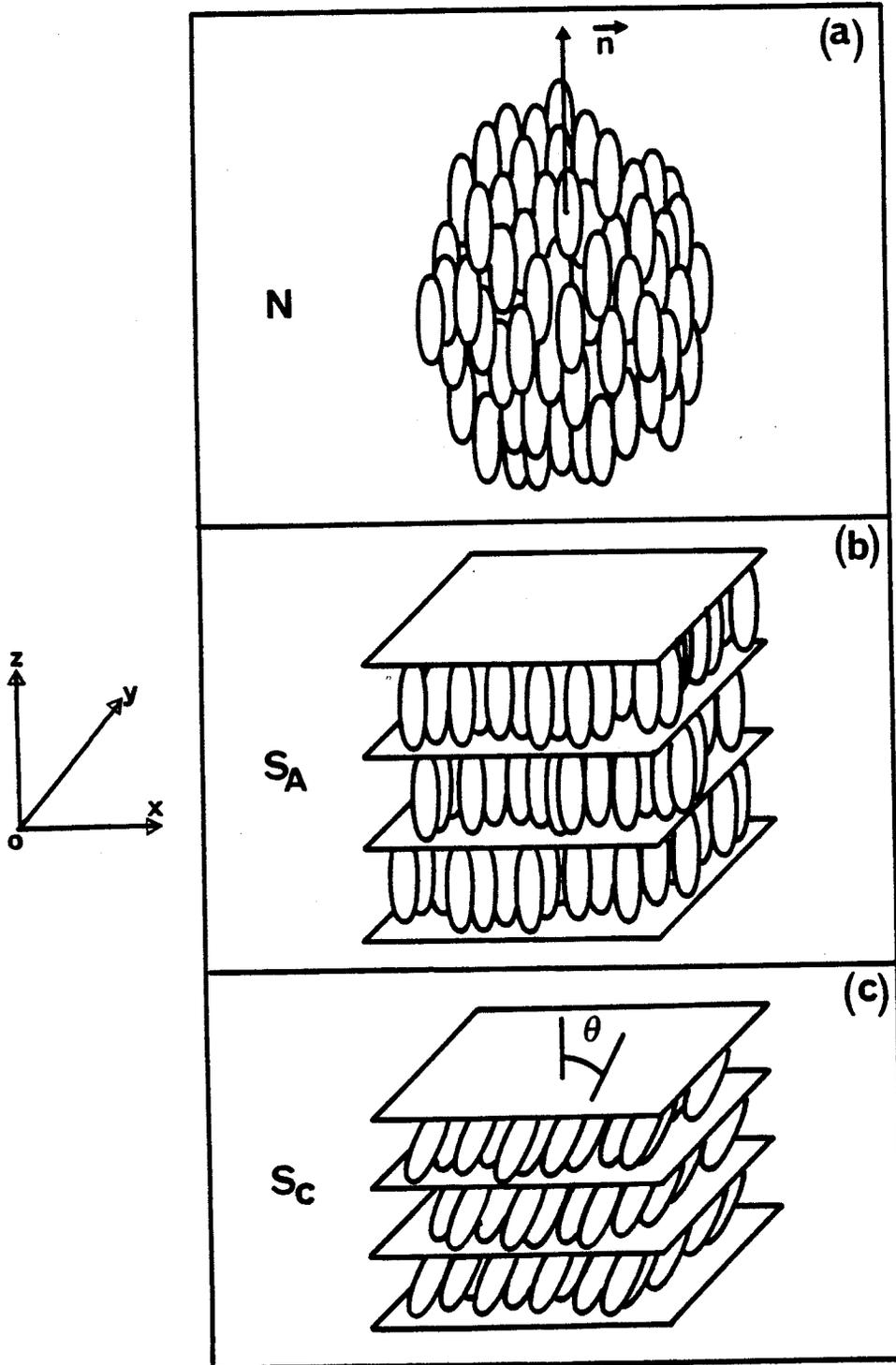
#### I-1-1. Structure des principales mésophases homogènes

##### I-1-1-a. La phase Nématique (N)

Dans la phase nématique (N), les grands axes des molécules sont en moyenne orientés parallèlement à une direction commune  $\vec{n}$ , leurs centres de gravité sont répartis au hasard, comme dans un liquide ordinaire (figure I-1-a).

##### I-1-1-b. La phase smectique A ( $S_A$ )

Dans la phase smectique A ( $S_A$ ), les centres de gravité des molécules sont répartis sans ordre dans des couches parallèles, équidistances et dont l'épaisseur correspond, en général, à la longueur moléculaire.



**Figure I-1 :** Structure des principales mésophases homogènes  
(a) la phase N, (b) la phase  $S_A$  et (c) la phase  $S_C$

A l'agitation thermique près, le grand axe des molécules est perpendiculaire aux plans contenant les centres de gravité (figure I-1-b).

### I-1-1-c. La phase smectique C ( $S_C$ )

Dans la phase smectique C ( $S_C$ ), les molécules dans les strates sont réparties également sans ordre, mais la direction d'allongement (directeur de la molécule  $\vec{n}$ ) fait, avec la normale aux couches smectiques un angle " $\theta$ " variable d'une substance à une autre et qui pour un corps donné est fonction de la température (figure I-1-c).

### I-1-2. Éléments de symétrie

Nous allons rappeler rapidement les éléments de symétrie des phases  $S_A$  et  $S_C$  ; nous discutons ensuite des conséquences des opérations de symétrie sur les moments dipolaires.

#### I-1-2-a. Éléments de symétrie de la phase $S_A$

Du fait de sa structure la phase  $S_A$  présente les éléments de symétrie suivants :

- . Un axe d'ordre infini confondu avec l'axe principal de la molécule  $\vec{n}$  (suivant oz), noté  $C_{\infty z}$ .
- . Une infinité de plans de symétrie  $\sigma$  contenant l'axe oz et qu'on note  $\sigma_{\infty z}$ .
- . Une infinité d'axes d'ordre 2 (notés  $C_2$ ) perpendiculaires à la direction principale des molécules.
- . Un centre d'inversion.

L'ensemble de ces opérations de symétrie fait appartenir la phase  $S_A$  au groupe ponctuel  $D_{\infty h}$ .

#### I-1-2-b. Éléments de symétrie de la phase $S_C$

Dans la phase smectique C ( $S_C$ ), les molécules s'inclinent par rapport au plan des couches et font ainsi entrer le système dans le groupe ponctuel  $C_{2v}$ . Le nombre d'éléments de symétrie dans la phase  $S_C$ , se réduit à (figure I-1-c) :

- . Un axe d'ordre 2 suivant l'axe oy (axe binaire  $C_{2y}$ ), perpendiculaire au plan  $\sigma_{xz}$  qui est le plan d'inclinaison des molécules.
- . Un plan de symétrie  $\sigma_{xz}$  (contenant la normale aux couches et la direction moyenne des molécules) parallèle au plan (zox).
- . Un centre d'inversion.

### **I-1-3. Conséquences**

Il en résulte que par symétrie (application de l'opération du centre d'inversion par exemple), les trois composantes :  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  du moment dipolaire se transforment en :  $-P_x$ ,  $-P_y$  et  $-P_z$  ; ce qui implique que les composantes résultantes du vecteur polarisation sont nulles ( $\bar{P}_x = \bar{P}_y = \bar{P}_z = 0$ ).

Les mésophases  $S_A$  et  $S_C$  ne présentent donc pas de moment dipolaire spontané. D'où, enfin, nous pouvons conclure que les phases  $S_A$  et  $S_C$  ne peuvent pas être ferroélectriques.

## **I-2. Les phases des molécules chirales**

Quand les molécules du cristal liquide possèdent au moins un carbone asymétrique, il existe alors deux configurations différentes, non superposables à leur image dans un miroir, et symétriques par rapport à ce plan. Nous pouvons dire que telles molécules sont chirales ou optiquement actives.

La phase nématique (N) et les phases smectiques inclinées adoptent alors une structure à torsion hélicoïdale [1] spontanée.

La torsion peut aussi être induite dans le cas d'un mélange, quand l'un au moins des composés est chiral [1, 2].

### **I-2-1. La phase nématique torse ou cholestérique (N\*)**

Les nématiques à torsion induite et les cholestériques, à torsion spontanée (N\*) réalisent des structures torsées dont l'axe hélicoïdal est perpendiculaire à la direction locale d'allongement des molécules (figure I-2).

Si l'axe oz correspond à l'axe hélicoïdal l'orientation des molécules varie comme  $\frac{2\pi}{p} \cdot z$ , où p est le pas de l'hélice.

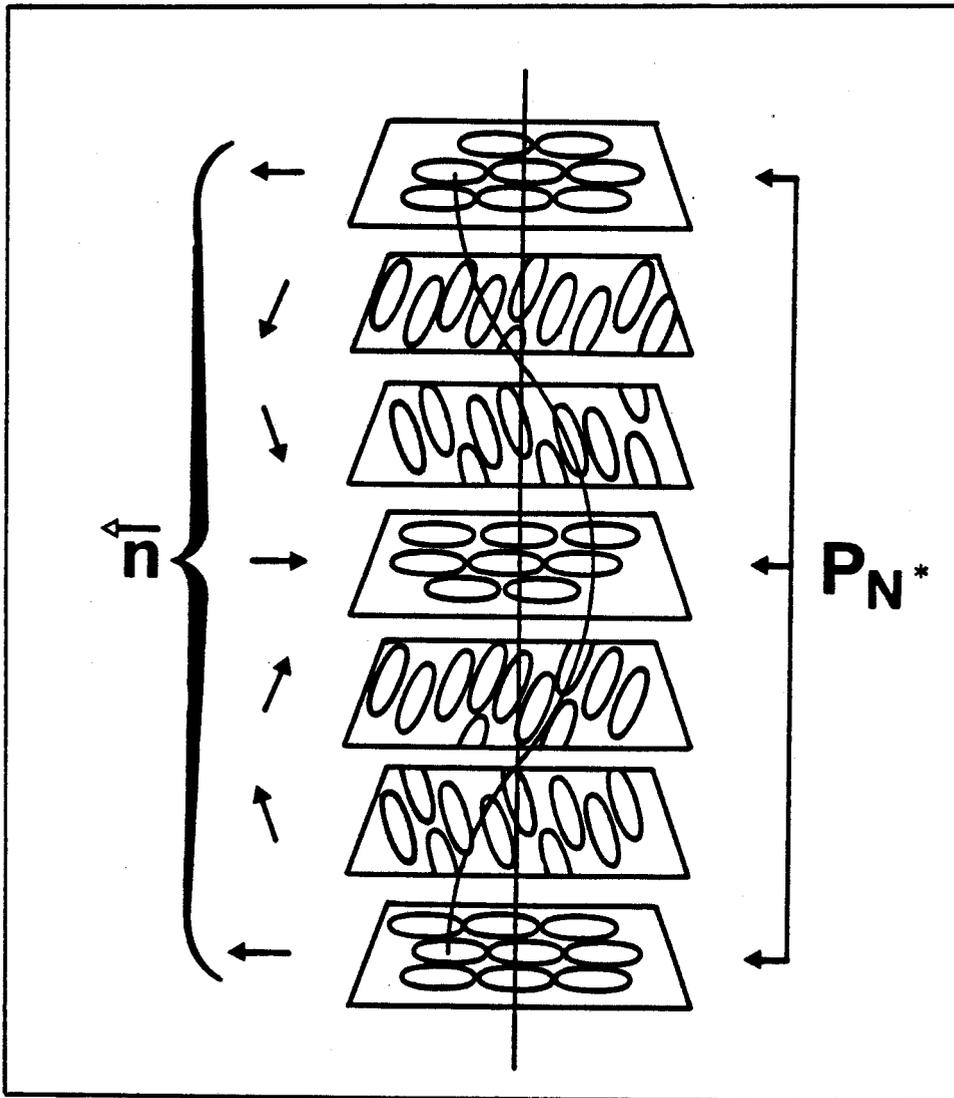


Figure I-2 ; Structure en hélice dans la phase cholestérique ;  
 $P_N^*$  est le pas hélicoïdal en phase  $N^*$ .

### I-2-2. La phase smectique C torse ou chirale ( $S_C^*$ )

La phase smectique C chirale ( $S_C^*$ ) [3], présente les mêmes caractéristiques structurales que la phase  $S_C$ , à savoir les molécules sont réparties à l'intérieur des couches équidistantes, parallèles en moyenne entre elles dans chaque couche, et font un angle " $\theta$ " par rapport à la normale aux couches smectiques. Elle possède en plus que la phase  $S_C$  (non chirale), une structure hélicoïdale.

L'axe de l'hélice est perpendiculaire aux couches et fait donc un angle constant " $\theta$ " avec la direction locale des molécules [4] (figure I-3).

De point de vue symétrie ; dans cette phase  $S_C$  constituée de molécules chirales, le seul élément de symétrie qui existe est l'axe d'ordre 2 ou l'axe binaire. Le centre et le plan de symétrie perpendiculaire à cet axe ayant disparu. Cette structure appartient au groupe ponctuel  $C_2$ .

L'absence de plan de symétrie fait que la composante moyenne  $P_y$  du moment dipolaire n'est plus nécessairement nulle. Ceci implique que la phase ( $S_C^*$ ) de molécules chirales, présente une polarisation spontanée perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules, donc suivant l'axe d'ordre 2 [3] (figure I-4).

La détermination expérimentale de cette polarisation macroscopique a été décrite par Ph. Martinot - Lagarde [5].

### I-2-3. Ferroélectricité de la phase ( $S_C^*$ )

Nous venons de voir que la phase  $S_C^*$  possède une polarisation macroscopique ferroélectrique  $\vec{P}_s$  dans les couches smectiques et parallèle à l'axe de symétrie d'ordre 2 (suivant l'axe  $\vec{oy}$ ) (figure I-4).

La chiralité des molécules confère à la phase  $S_C$  une structure hélicoïdale  $S_C^*$  : la direction moyenne des grands axes précesse autour de la normale aux couches (figure I-3). De ce fait, la polarisation spontanée décrit aussi une hélice autour de l'axe hélicoïdal et la polarisation macroscopique moyenne est nulle. La polarisation spontanée apparaîtra donc que si l'on empêche la formation de l'hélice. Ceci peut être obtenu, par l'application soit d'un champ électrique  $\vec{E}$  [6], soit d'un champ magnétique  $\vec{H}$  [7, 8]. Le déroulement de l'hélice est obtenu par l'application d'un champ électrique supérieur à un champ seuil, ce qui se traduit par un alignement des dipôles par le champ. Nous obtenons alors une polarisation macroscopique totale non nulle et dirigée suivant la direction du champ électrique  $\vec{E}$ .

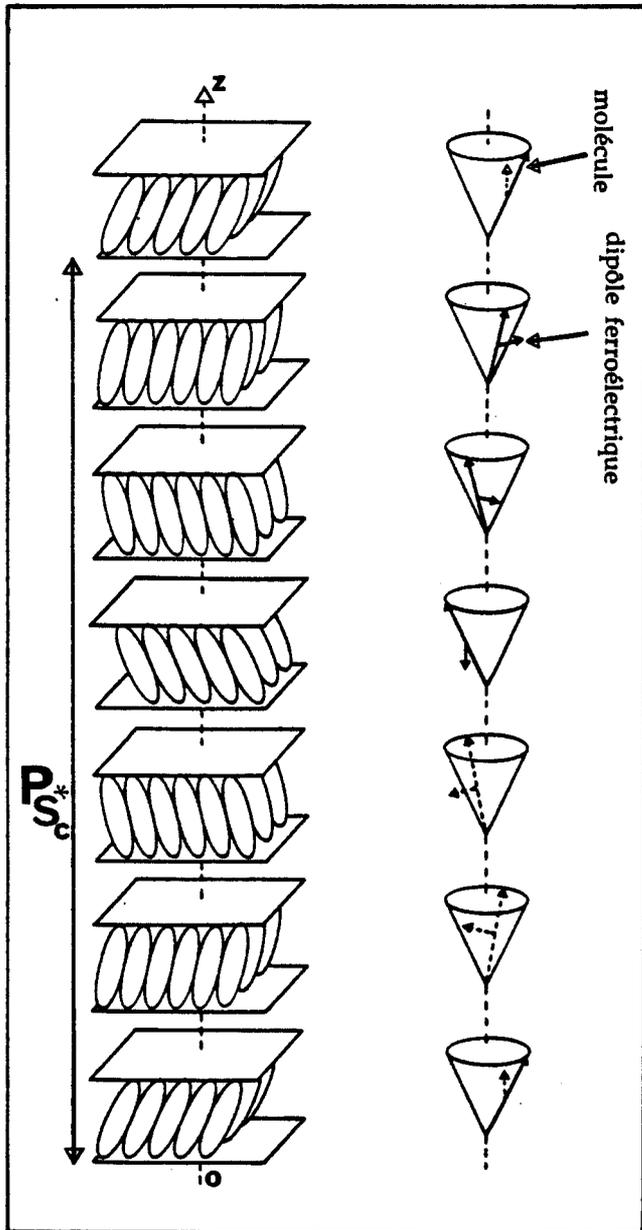
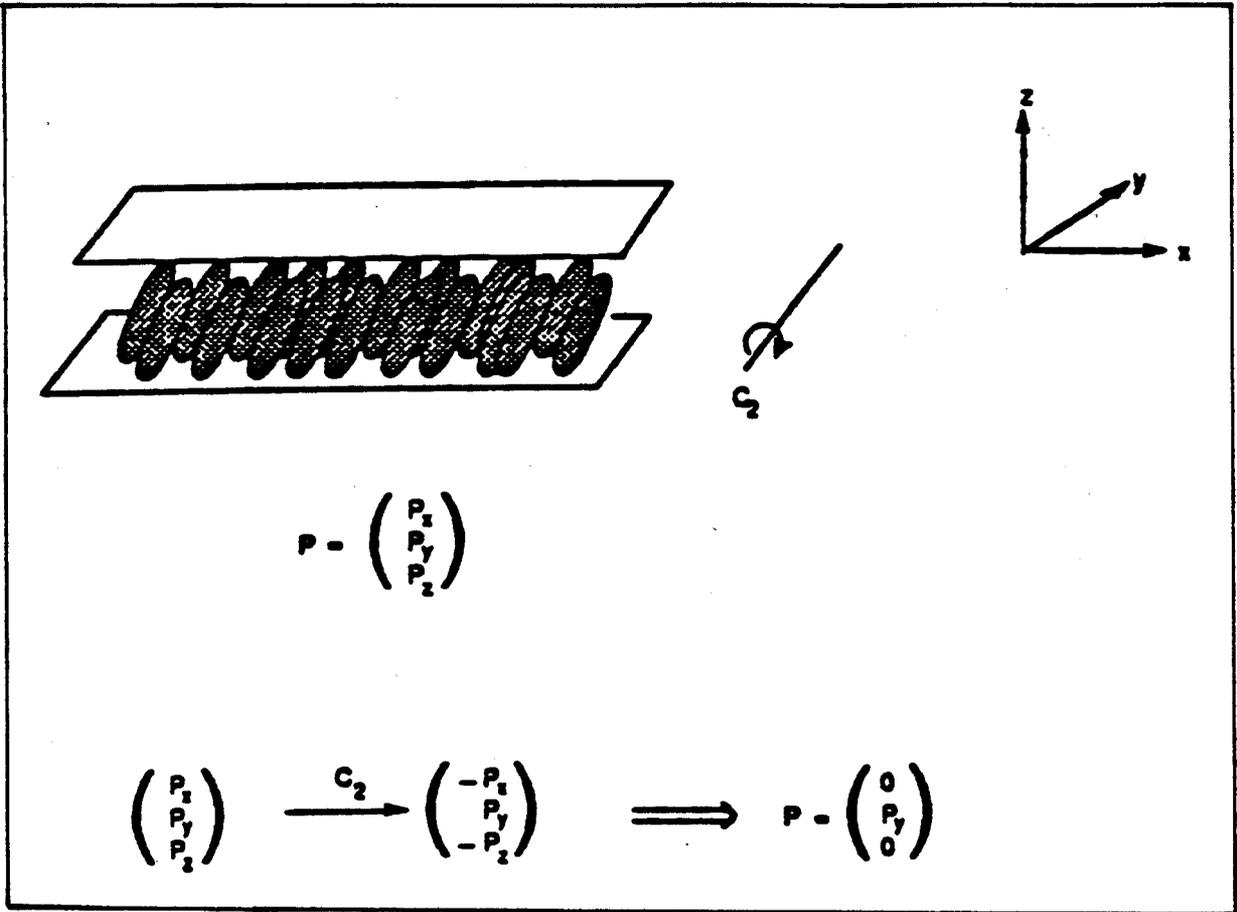


Figure I-3 : Structure de la phase smectique C torse ou chirale ( $S_C^*$ ),  $oz$  est l'axe de l'hélice ;  $ps_C^*$  est le pas hélicoïdal en phase  $S_C^*$



*Figure I-4 : Application de l'opération de symétrie  $C_2$  sur une couche smectique  $C^*$*

Un autre moyen de dérouler l'hélice, et d'obtenir une polarisation macroscopique non nulle, réside dans la réalisation de cellules d'échantillons  $S_C^*$  d'épaisseurs suffisamment faibles ( $e < p$ ) devant le pas de l'hélice, pour que la structure hélicoïdale disparaisse [9, 10], on obtient alors la géométrie "bookshelf" de N.A. CLARK et S.T. LAGERWALL.

L'éventuelle ferroélectricité de la phase  $S_C^*$  qui est liée à l'existence, donc, du vecteur polarisation a été mise en évidence, pour la première fois, en 1975 à Orsay par Robert MEYER [3].

Après cette nouvelle découverte, de nombreux composés chiraux présentant la phase  $S_C^*$ , ont été synthétisés par de nombreux chimistes universitaires et industriels : Keller et Col. [11], T. Sakurai et Col. [12], Goodby et Col [13], Leslie [14] et Nguyen et Col [15].

### I-3. Principales caractéristiques de la phase $S_C^*$

L'angle d'inclinaison des molécules " $\theta$ " par rapport à la normale aux couches smectiques et la polarisation spontanée " $P_s$ " sont deux paramètres étroitement liés.

Nous donnons, dans ce paragraphe, en utilisant la littérature, les comportements typiques de " $\theta$ " et de " $P_s$ " en fonction de la température pour des séquences de phases :  $S_C^* - S_A$  avec une transition du second ordre,  $S_C^* - S_A$  avec une transition du premier ordre et  $S_C^* - N^*$ .

Nous décrivons aussi les variations en fonction de la température de l'autre paramètre structural très important qui est le pas hélicoïdal dans les deux phases chirales  $S_C^*$  et  $N^*$ .

#### I-3-1. Variations de l'angle d'inclinaison et de la polarisation spontanée en fonction de la température dans le cas d'une séquence de phases $S_C^* - S_A$ avec une transition du second ordre

Pour rendre compte des variations de l'angle d'inclinaison  $\theta$  et de la polarisation spontanée  $P_s$  dans le cas d'une transition du deuxième ordre entre la

phase ferroélectrique  $S_C^*$  et la phase paraélectrique  $S_A$ , plusieurs auteurs ont fait appel à une théorie phénoménologique très ancienne, mais convaincante de "Landau". La théorie de Landau prévoit un potentiel thermodynamique (Energie Libre) pouvant s'écrire en plusieurs termes et en fonction de deux paramètres d'ordre :

. Le premier est l'angle d'inclinaison " $\theta$ ", appelé souvent le paramètre d'ordre primaire. Le second est la polarisation spontanée " $P_S$ " et est qualifiée de paramètre d'ordre secondaire.

. Une fois le potentiel thermodynamique constitué, les conditions d'équilibre de ce potentiel fournissent les états stables de ces deux paramètres en fonction de la température  $T$ , de part et d'autre de la température de transition  $T_C$  [16].

La condition de minimisation de cette énergie par rapport à l'angle  $\theta$ , aboutit à deux solutions :

$$\begin{aligned} \theta = 0 & \quad , \quad \text{pour } T \geq T_C & \quad \text{il s'agit de la phase } S_A \\ \theta = \sqrt{\frac{\alpha(T_C - T)}{b}} & \quad \text{pour } T < T_C & \quad \text{il s'agit de la phase } S_C^* \end{aligned}$$

où  $T_C$  est la température de la transition de la phase  $S_C^*$  vers la phase  $S_A$ .

Le modèle de Landau décrit de façon satisfaisante les cas de transition de type  $S_C^* - S_A$  du second ordre ou faiblement du premier ordre, pour lesquels l'angle d'inclinaison des molécules " $\theta$ " par rapport à la normale aux couches smectiques varie sensiblement en  $(T_C - T)^{1/2}$  :

$\theta$  est nul à la transition  $S_C^* - S_A$  ; croît brusquement à température inférieure pour atteindre à basses températures des valeurs de l'ordre de 25 à 30°.

La polarisation spontanée " $P_S$ " est sensiblement proportionnelle à l'angle d'inclinaison " $\theta$ " ( $P_S \sim \theta \sim (T_C - T)^{1/2}$ ), et présente à températures croissantes, une décroissance continue jusqu'à la transition  $S_C^* - S_A$  où  $P_S$  s'annule.

Ces variations de l'angle " $\theta$ ", et donc de la polarisation spontanée " $P_S$ ", de part et d'autre de  $T_C$ , sont liées à la nature de la transition  $S_C^* - S_A$ , qui est proche d'une transition du second ordre.

Nous donnons par exemple, d'après la littérature [17], la variation de ces deux paramètres ( $\theta$  et  $P_S$ ) en fonction de la température, dans la phase  $S_C^*$  et à la transition, pour deux échantillons connus et très étudiés par divers auteurs qui sont le DOBA-1-MPC [12] et le DOBAMBC [18, 19] (figure I-5).

Le même comportement, en fonction de la température, de l'angle " $\theta$ " et de la polarisation spontanée " $P_S$ " a été observé sur d'autres matériaux présentant des transitions  $S_C^* - S_A$  de type second ordre [20, 21, 22].

**I-3-2. Variations de l'angle d'inclinaison et de la polarisation spontanée en fonction de la température dans le cas d'une séquence de phases  $S_C^* - S_A$  avec une transition du premier ordre**

La séquence de phases  $S_C^* - S_A$ , avec une transition du second ordre, discutée ci-dessus a été rencontrée et observée très fréquemment [23, 24].

Plus rare, est le cas d'une transition  $S_C^* - S_A$  du premier ordre [25, 26, 27].

Pour ces composés nouvellement synthétisés par plusieurs chimistes [25, 28], la polarisation spontanée dans la phase  $S_C^*$  est grande et peut atteindre 200 à 300 nC/cm<sup>2</sup> [29].

Comme pour une transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre, le paramètre d'ordre secondaire " $P_S$ " est sensiblement proportionnel à l'angle d'inclinaison " $\theta$ " (paramètre d'ordre primaire).

Pour ce type de transition (premier ordre), l'angle d'inclinaison " $\theta$ " et la polarisation spontanée " $P_S$ " présentent une discontinuité à la température de transition  $T_C$ , alors que dans le cas précédent (transition du second ordre), la transition de la phase  $S_C^*$  vers la phase  $S_A$  était continue.

Sur la figure I-6, nous avons donné d'après la littérature [30], un exemple des variations de l'angle " $\theta$ " et de la polarisation " $P_S$ " en fonction de la température.

D'autres auteurs ont constaté les mêmes variations, en fonction de la température, sur d'autres composés présentant la séquence de phases  $S_C^* - S_A$  avec une transition du premier ordre [31].

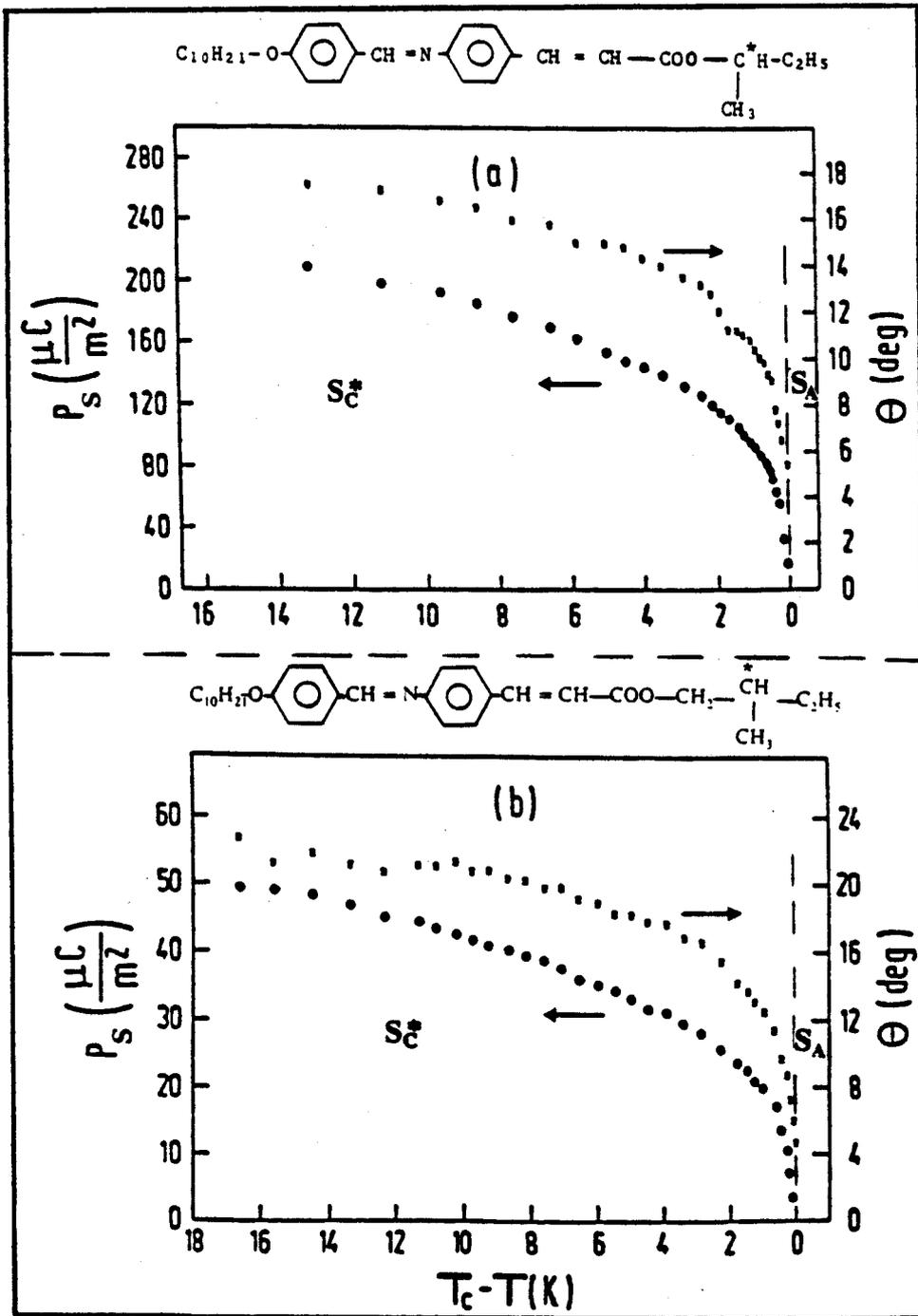
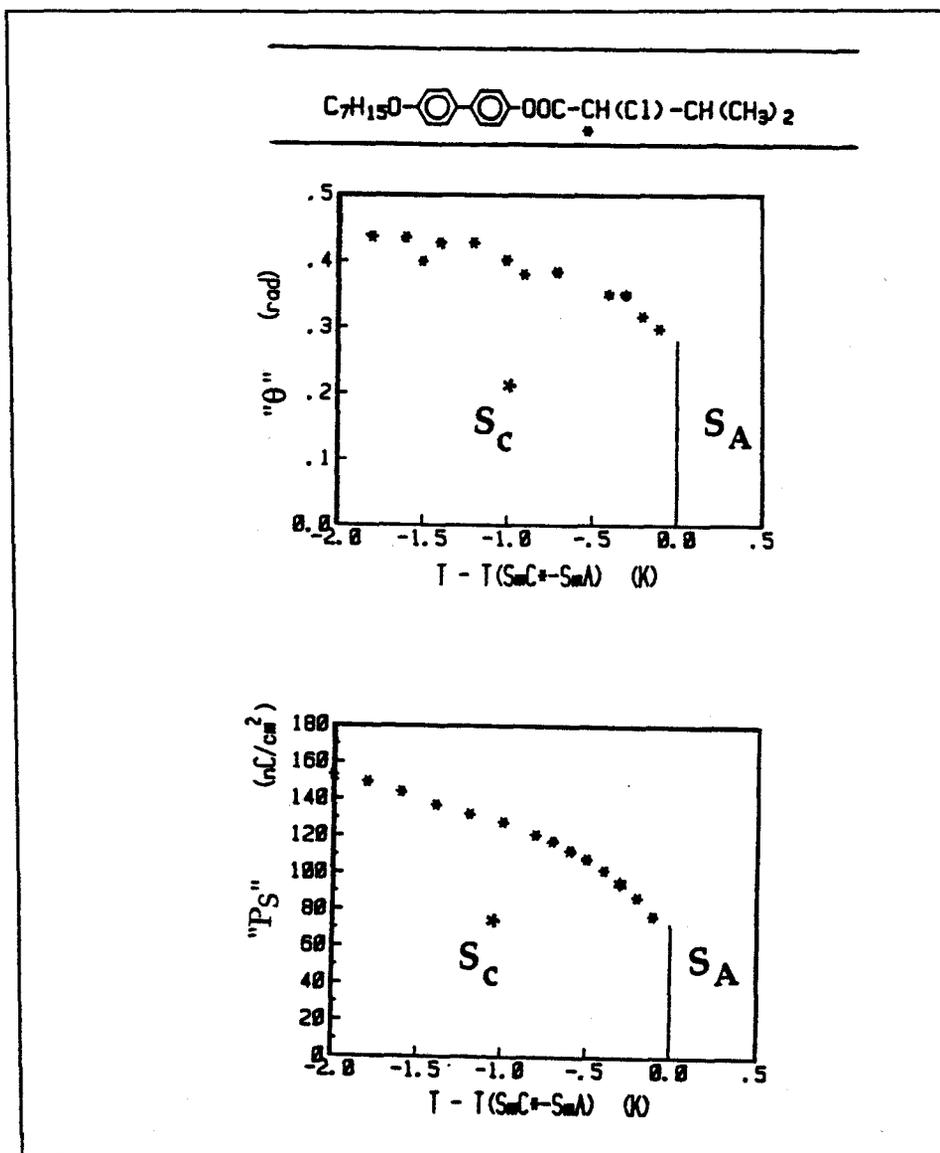


Figure I-5 : Variations de l'angle d'inclinaison " $\theta$ " et de la polarisation spontanée " $P_s$ " en fonction de la température pour deux composés [17]

(a) : DOBA-1-MPC et (b) : DOBAMBC



**Figure I-6 :** Variations de l'angle d'inclinaison " $\theta$ "  
 et de la polarisation spontanée " $P_s$ ", en fonction de la température,  
 pour un composé présentant une transition  $S_C - S_A$  du premier ordre [30]

### **I-3-3. Variations de l'angle "θ" et de la polarisation "P<sub>s</sub>" en fonction de la température pour la séquence de phases S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - N<sup>\*</sup>**

Certains composés présentent au dessus de la phase S<sub>C</sub><sup>\*</sup> une phase N<sup>\*</sup>. Pour cette séquence de phases, l'angle d'inclinaison des molécules "θ" sur les couches smectiques est en général plus important que dans les deux cas précédents. Il peut atteindre 45 à 50 degré, et il varie peu en fonction de la température.

La polarisation spontanée "P<sub>s</sub>" (paramètre d'ordre secondaire) varie de manière semblable à l'inclinaison des molécules "θ" (paramètre d'ordre primaire) ; décroît faiblement quand la température augmente.

Pour ce type de séquence de phases S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - N<sup>\*</sup>, nous nous contentons de donner d'après la littérature, les variations de l'angle d'inclinaison "θ" [32] et de la polarisation spontanée "P<sub>s</sub>" [33] de deux composés (figure I-7).

### **I-3-4. Variations du pas de l'hélice dans la phase S<sub>C</sub><sup>\*</sup>**

Nous nous limitons ici, à donner quelques résultats caractéristiques de la variation en fonction de la température du pas de l'hélice pour deux types de séquence de phases : S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - S<sub>A</sub> du second ordre et S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - N<sup>\*</sup>.

Nous ne donnons pas de résultats concernant la séquence de phases S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - S<sub>A</sub> du premier ordre, parce que nous ne connaissons pas d'exemples publiés de mesures de pas de l'hélice dans la phase S<sub>C</sub><sup>\*</sup> dans ce cas.

#### **I-3-4-a. Pas de l'hélice pour une séquence de phases S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - S<sub>A</sub> avec une transition du second ordre**

Sur la figure I-8, nous donnons les variations du pas de l'hélice en fonction de la température dans la phase S<sub>C</sub><sup>\*</sup> et proche de la transition S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - S<sub>A</sub>, sur un matériau très connu (DOBAMBC) [34].

Loin de la transition S<sub>C</sub><sup>\*</sup> - S<sub>A</sub>, le pas hélicoïdal dans la phase S<sub>C</sub><sup>\*</sup> est de l'ordre de 1,6 μm et varie peu quand la température augmente. Quand on s'approche de la phase S<sub>A</sub>, le pas augmente d'abord doucement jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 3 μm à environ 1° C de la phase S<sub>A</sub>. Enfin, une petite variation de la

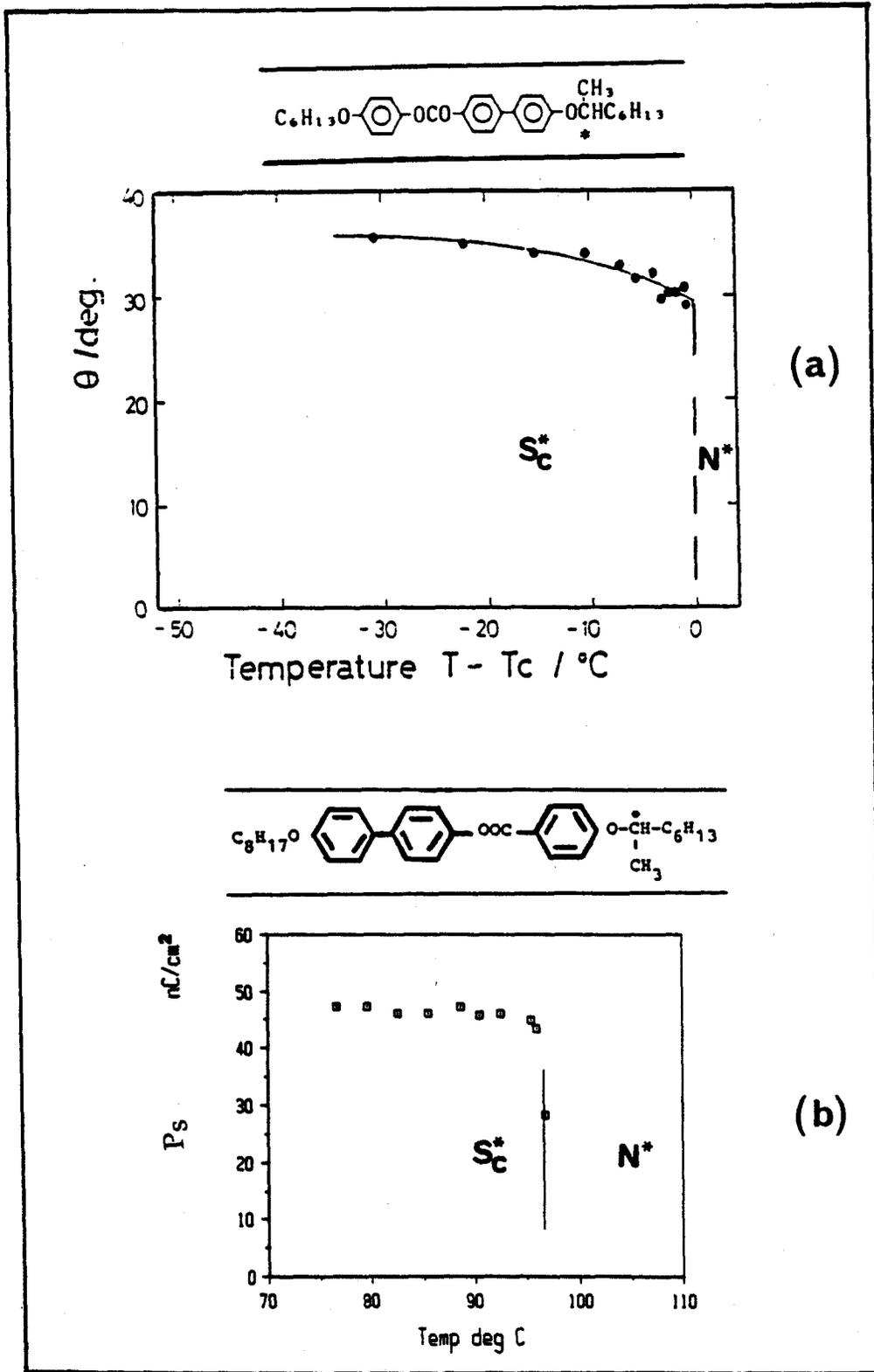


Figure I-7 : Variations en fonction de la température de l'angle d'inclinaison " $\theta$ " (a) [32] et de la polarisation spontanée " $P_s$ " (b) [33] pour deux matériaux différents présentant tous les deux la transition  $S_C^* - N^*$

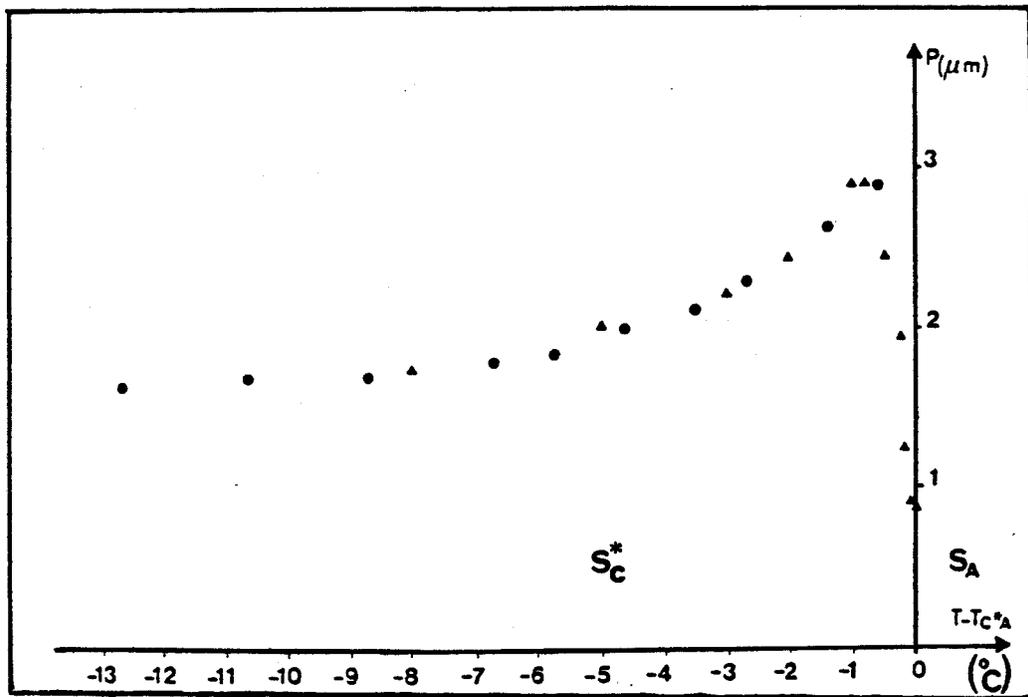


Figure I-8 : Variation en fonction de la température du pas hélicoïdal dans la phase  $S_C^*$  du DOBAMBC [34]

• : Méthode de Grandjean - Cano

▲ : Méthode de la goutte à surface libre

température vers la phase  $S_A$ , induit une chute brusque de ce pas qui atteint une valeur proche de  $1 \mu\text{m}$  à la transition  $S_C^* - S_A$ .

L'anomalie que présente le pas d'hélice près de la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre est facilement observable, mais il est difficile d'y faire des mesures précises du pas en fonction de la température, et d'obtenir la valeur limite à la température de transition  $T_C$ . Nous reviendrons sur ce problème au chapitre suivant.

Plusieurs auteurs ont étudié les variations du pas hélicoïdal dans des composés présentant une transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre ; des variations semblables sont généralement observées, ce qui fait penser qu'il s'agit d'un comportement typique pour de telles transitions [6, 17].

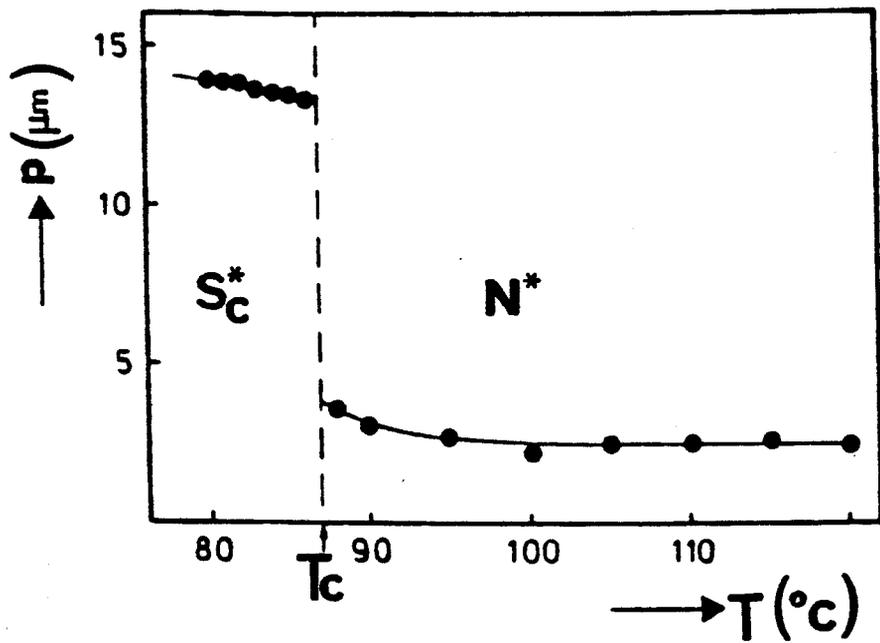
On rencontre aussi des produits présentant une phase  $N^*$  au dessus de la phase  $S_A$  (séquence de phases de type :  $S_C^* - S_A - N^*$ ) [14, 15]. Dans ce cas, la variation du pas hélicoïdal, en fonction de la température, dans la phase  $S_C^*$  est analogue à celle rencontrée pour une séquence de phases  $S_C^* - S_A$ .

Le pas de l'hélice dans la phase cholestérique ( $N^*$ ) décroît quand la température augmente ; et présente une divergence caractéristique à l'approche de la phase  $S_A$  [35].

#### I-3-4-b. Pas de l'hélice pour une séquence de phases $S_C^* - N^*$

Nous donnons sur la figure I-9 un exemple tiré de la littérature, de la variation du pas hélicoïdal pour un mélange constitué de molécules chirales et non-chirales. La séquence de phases que présente ce mélange est  $S_C^* - N^*$  [36].

Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas d'anomalies semblables à celles rencontrées en phase  $S_C^*$  à l'approche de la phase  $S_A$  ou en phase  $N^*$  à l'approche de la phase  $S_A$  : le pas décroît faiblement dans les deux phases, quand la température augmente.



*Figure I-9 ; Variation du pas hélicoïdal en fonction de la température dans les deux phases  $S_C^*$  et  $N^*$  [36]*

## CHAPITRE 2

**Méthodes d'étude des  
caractéristiques et  
thermodynamiques utilisées  
au laboratoire**



## II - INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre nos méthodes d'étude des caractéristiques structurales et thermodynamiques. Certaines d'entre elles ont été mises au point récemment dans notre laboratoire.

### II-1. Mesure du pas hélicoïdal

Nous utilisons, pour mesurer le pas hélicoïdal, deux méthodes : la méthode de Grandjean [37] Cano [38] et la méthode de la goutte à une surface libre [34].

La première est inspirée d'une méthode couramment appliquée pour les phases cholestériques ( $N^*$ ) ; elle se révèle insuffisante près de la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre. C'est pourquoi, nous avons mis au point au laboratoire une méthode nouvelle, celle de "la goutte à une surface libre", qui est basée sur l'étude de certaines propriétés optiques des mésophases torsadées [39].

Nous exposons ci-dessous successivement : les méthodes de mesure de ce pas hélicoïdal d'abord dans les phases  $N^*$ , puis nous étendons cette étude aux phases  $S_C^*$ . Nous parlerons ensuite des inconvénients de la méthode de Grandjean - Cano près d'une transition  $S_C^* - S_A$  et de la nécessité de la mise au point d'une nouvelle méthode : celle de "la goutte à une surface libre" pour approcher la valeur limite du pas dans la phase  $S_C^*$  à la transition  $S_C^* - S_A$ .

#### II-1-1. Mesure du pas d'hélice par la méthode de Grandjean - Cano dans la phase cholestérique ( $N^*$ )

La mesure du pas hélicoïdal par la méthode du coin de Grandjean - Cano dans la phase  $N^*$  peut être décrite de la façon suivante :

L'échantillon présentant la phase  $N^*$ , est introduit par capillarité entre deux lames de verre qui font entre elles un angle très faible (inférieur au degré). Ces lames ont été frottées dans une direction perpendiculaire à l'arête du prisme et soigneusement lavées pour favoriser l'orientation planaire :

- Les molécules sont parallèles aux surfaces des lames,
- et l'axe hélicoïdal est perpendiculaire au plan de la préparation.

Le frottement préalable des surfaces des lames constituant le prisme, oriente les molécules en contact avec ces surfaces ; l'angle de torsion est donc un multiple de  $\pi$ .

$$\Phi = \frac{2\pi}{p} e = k\pi \quad (1)$$

où "p" et "e" sont respectivement le pas de l'hélice  $N^*$  dans le prisme et l'épaisseur en un point donné de la préparation.

L'entier "k", nul près de l'arête du prisme, augmente quand on s'en éloigne. Ce nombre entier k est le plus souvent tel que la torsion  $(2\pi/p).e$  est le plus proche possible de la torsion naturelle  $(2\pi/p_0).e$  où  $p_0$  est le pas hélicoïdal du  $N^*$  sans contrainte (figure II-1).

L'aspect de la préparation est celui d'une succession de marches numérotées par le nombre entier k, séparées par les lignes de Grandjean - Cano (figure II-2) qui sont des défauts linéaires expliqués et décrits par Y. Bouligand [40].

L'épaisseur au milieu de la marche n° k est  $kp_0 / 2$  et, aux deux extrémités de la marche k est  $(k \pm 1/2) p_0/2$  (figure II-1-a et b). La variation de l'épaisseur du k<sup>ième</sup> défaut au  $(k + n)$ <sup>ème</sup> défaut vaut  $n p_0/2$ . Si l'angle du prisme " $\alpha$ " est connu, la mesure de la largeur "dn" de "n" marches, permet de déduire la valeur du pas hélicoïdal  $p_0$  :

$$p_0 = 2 \frac{dn}{n} \operatorname{tg} \alpha \quad (2)$$

Dans les phases cholestériques ( $N^*$ ), les défauts de Grandjean - Cano sont en général bien visibles, leur visibilité est liée aux discontinuités du pas qui entraînent une discontinuité du pouvoir rotatoire\* [35, 38] ; dans les phases  $N^*$  le pouvoir rotatoire est souvent très important et les marches sont bien contrastées.

---

\* Le pouvoir rotatoire dans les phases cholestériques est une fonction de la longueur d'onde " $\lambda$ ", du pas hélicoïdal "p" et de la biréfringence " $\Delta n = n_e - n_0$ ", décrit par l'expression de de Vries [41] :

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

" $n_e$ " et " $n_0$ " sont les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire principaux.

---

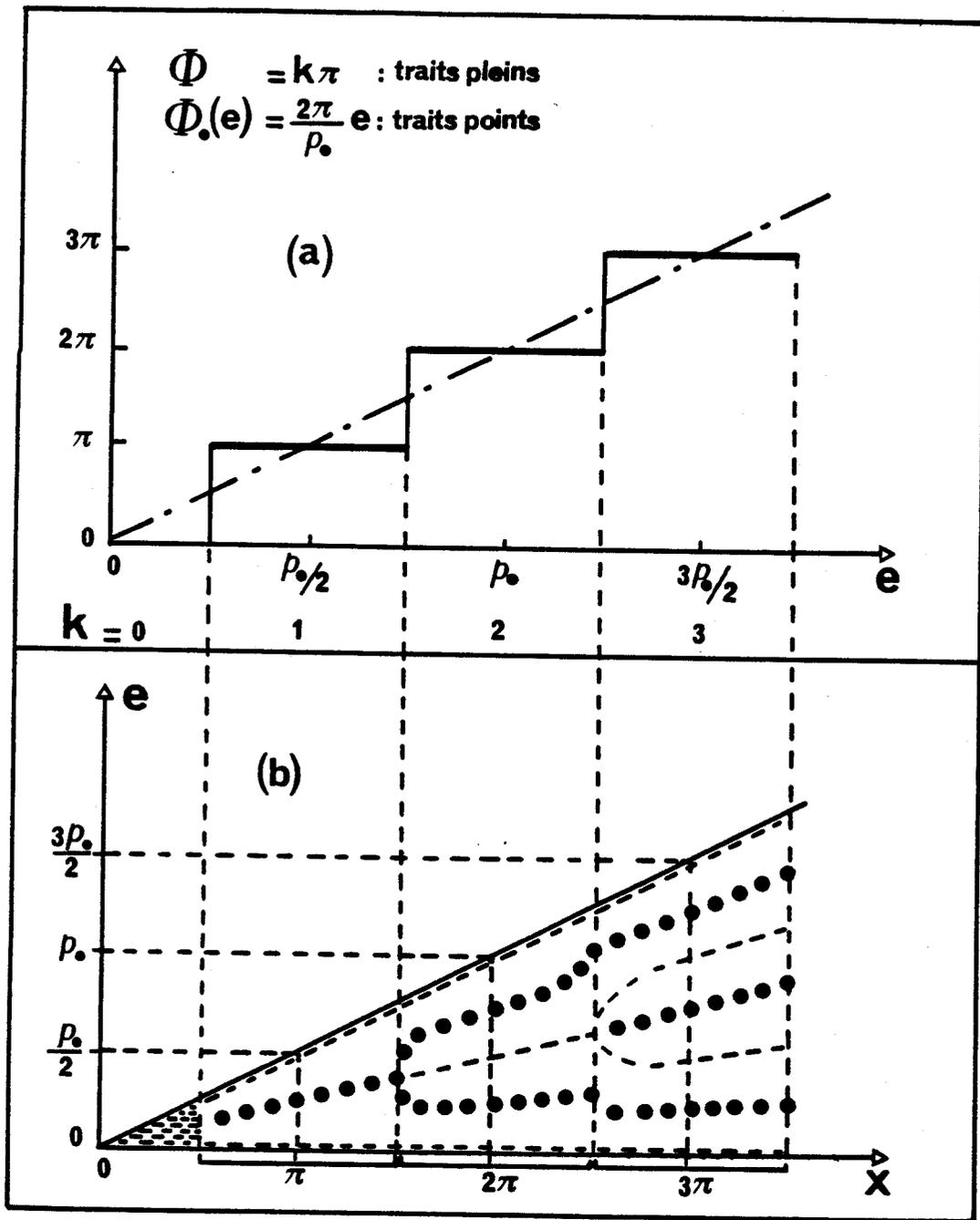


Figure II-1 : Défauts de Grandjean - Cano dans un prisme  $N^*$  :

(a) : Variation en escalier de l'angle de torsion ( $\Phi = k\pi$ ) ;

la droite  $\Phi = \frac{2\pi}{\rho_0} \cdot e$  donne la valeur de la torsion naturelle.

(b) : Représentation schématique des défauts linéaires.

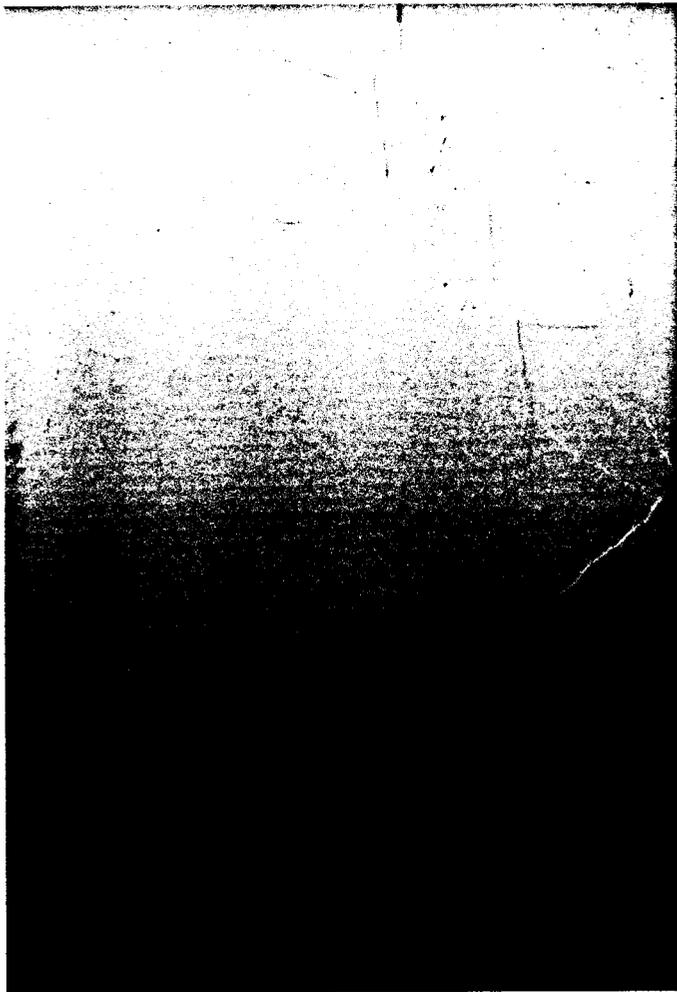
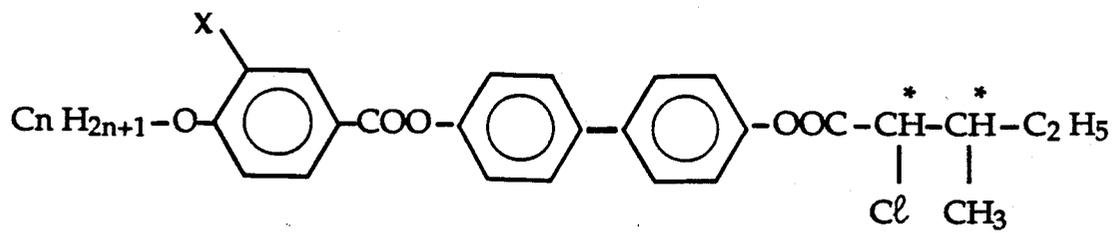


Figure II-2 : Photographie de défauts de Grandjean - Cano  
dans la phase N\* du composé  
 $n = 8 ; X = \text{H}$ .

Il peut, cependant se produire (dans le cas de composés faiblement biréfringents, ou de valeurs du pas proches du minimum du pouvoir rotatoire) que le pouvoir rotatoire soit faible, les marches peu contrastées ; la méthode se trouve alors mise en défaut.

II-1-1-a. Extension de la méthode de Grandjean - Cano aux smectiques C torsés ( $S_C^*$ )

Des défauts de Grandjean - Cano peuvent être obtenus avec les smectiques C chirales ( $S_C^*$ ) [42], comme pour les cholestériques ( $N^*$ ) ; mais cette méthode est délicate parce qu'il est moins aisé d'obtenir la bonne géométrie qui exige que l'axe hélicoïdal soit perpendiculaire au plan de la préparation et que l'orientation du directeur à l'interface, soit à la fois incliné pour respecter l'angle d'inclinaison, et orienté dans une direction unique.

L'orientation perpendiculaire de l'axe hélicoïdal est obtenu à l'aide de surfactant favorisant l'homéotropie des molécules, par exemple : Hexadécyl Triméthyl Ammonium Bromure (H.T.A.B.) en solution alcoolique.

Le dépôt de surfactant se fait après avoir frotté les lames de verre pour obtenir la projection du directeur en contact avec les lames dans une direction unique.

On obtient ainsi une préparation de smectique C torse où la direction moyenne des molécules, c'est-à-dire l'axe hélicoïdal est perpendiculaire aux lames de verre ; une telle orientation est appelée : "pseudo-homéotrope orientée" ou plus récemment "Complanaire orientée".

La projection des molécules en contact avec les surfaces de verre est orientée dans la direction de frottements. Si les directions de frottements des deux lames sont parallèles, la torsion totale est contrainte à une valeur de :

$$\Phi = \begin{cases} 2\ell \pi \\ \text{ou} \\ (2\ell + 1) \pi \end{cases} \quad \text{où } \ell \text{ est un nombre entier (3)}$$

Nous donnons, sur la figure II-3, une représentation schématique de l'orientation des molécules.

Nous faisons remarquer qu'il est impossible d'avoir, comme pour les cholestériques,  $\Phi = k\pi$ , avec k entier alternativement pair ou impair (figure II-3 (a) et (b)).

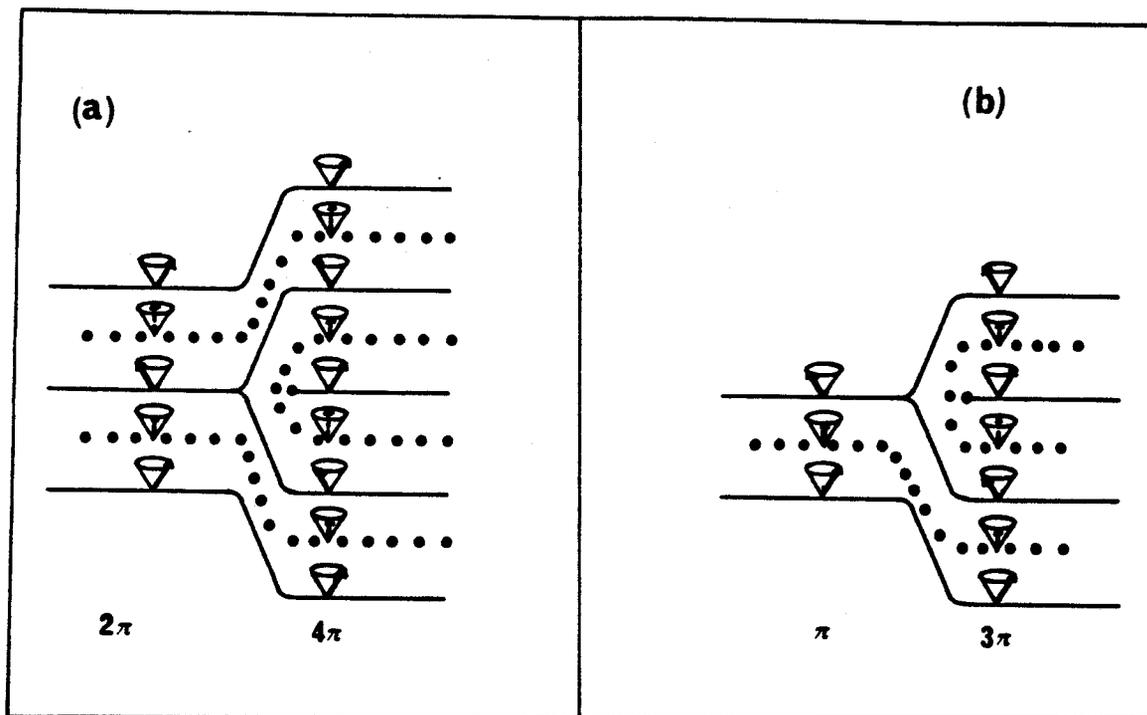


Figure II-3 : Représentation schématique de l'orientation des molécules dans une préparation  $S_C^*$  de géométrie "Complanaire orientée".

L'aspect de telles préparations est celui d'une succession de marches numérotées par le nombre entier  $\ell$  et séparées par les lignes ou fils de Grandjean - Cano (figure II-4).

On peut déterminer la valeur du pas smectique  $C^*$ , en procédant de la même façon que dans la phase  $N^*$  :  $p_0 = \frac{d\ell}{\ell} \text{tg } \alpha$  où "d $\ell$ " est la largeur de  $\ell$  marches.

On remarquera la "disparition" du facteur 2 : l'épaisseur d'une marche est ici le pas entier.

Contrairement aux préparations cholestériques, les préparations complanaires orientées des phases smectiques  $C^*$  sont peu colorées. En effet, le pouvoir rotatoire en phase  $S_C^*$  est beaucoup plus faible qu'en phase  $N^*$  parce que la biréfringence des phases  $S_C^*$ , pour les ondes parallèles aux plans smectiques :  $\delta n = n_e(\theta) - n_0$ , est bien inférieure à la biréfringence :  $\Delta n = n_e - n_0$  en phase  $N^*$  [43]. En phase smectique  $C^*$ , il faut utiliser l'indice extraordinaire pour les ondes qui se propagent selon l'angle " $\theta$ ", qui est l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux couches smectiques :  $n_e(\theta)$ .

La biréfringence dans la phase  $N^*$  :  $\Delta n = n_e - n_0$  devient alors dans la phase  $S_C^*$  :  $\delta n = n_e(\theta) - n_0$ , où  $n_e(\theta)$  est donné en fonction de l'angle " $\theta$ " par la relation suivante :

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_0^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (4)$$

Cependant, même si, les marches de Grandjean - Cano dans ces préparations smectiques  $C$  torsées complanaires orientées, sont peu contrastées, elles sont visibles et permettent dans la majorité des situations de mesurer le pas hélicoïdal.

#### II-1-1-b. Les limites de la méthode de Grandjean - Cano près d'une transition $S_C^* - S_A$ du second ordre

La méthode de Grandjean - Cano est pratiquement toujours applicable loin de la transition  $S_C^* - S_A$ , mais à l'approche d'une telle transition, les marches de Grandjean - Cano perdent leur contraste ; les fils deviennent invisibles, ce qui rend la mesure du pas hélicoïdal délicate, voire impossible.

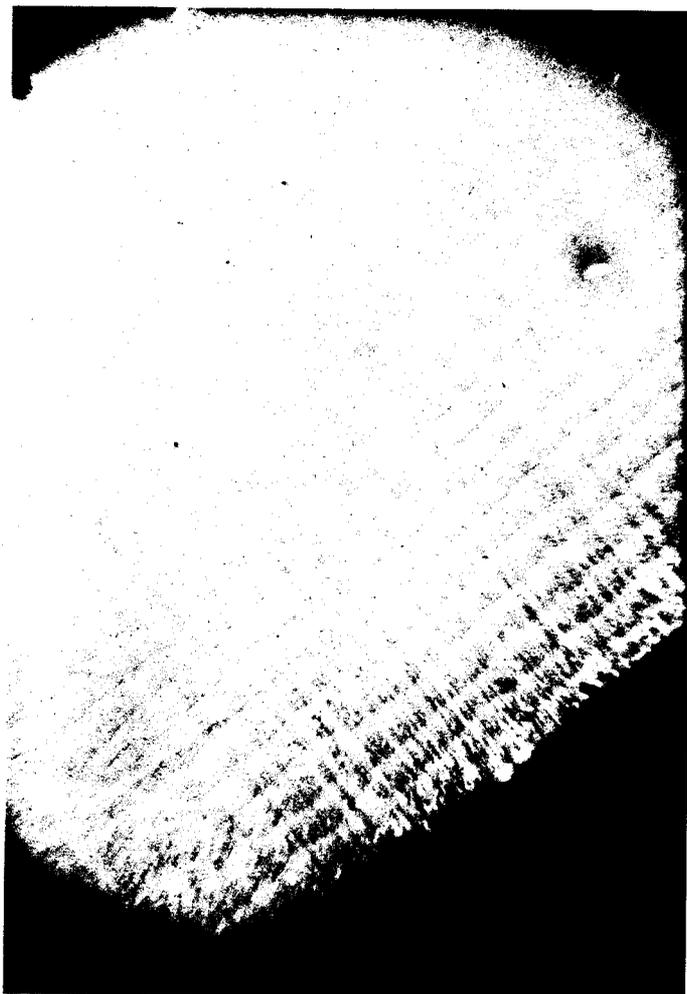
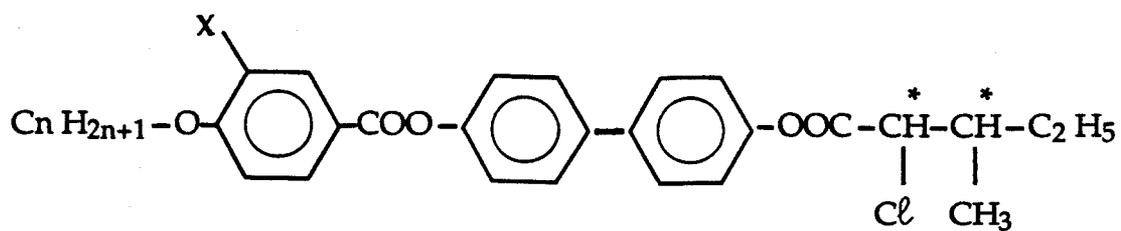


Figure II-4 : Photographie de défauts de Grandjean - Cano dans la phase  $S_C^*$  du composé  $n = 8$  ;  $X = \text{H}$ .

En effet la visibilité des défauts de Grandjean - Cano est liée au contraste de deux marches successives, contraste dû à une discontinuité du pouvoir rotatoire. Comme pour les cholestériques, cette méthode s'avère délicate quand le pouvoir rotatoire est faible :

- Cela peut être le cas quand le pas est de l'ordre de  $\frac{\lambda\sqrt{3}}{n}$  [44], ( $\lambda$  et  $n$  sont respectivement la longueur d'onde et l'indice moyen du milieu  $N^*$  ; le pouvoir rotatoire atteint alors un minimum).

- Mais surtout, c'est toujours le cas à l'approche de la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre ou faiblement du premier ordre, pour les raisons suivantes :

A une transition  $S_C^* - S_A$ , l'angle d'inclinaison  $\theta$  décroît rapidement comme  $(T - T_C)^{1/2}$  ; la biréfringence  $(n_e(\theta) - n_0)$  chute également comme  $\theta^2$ , soit  $T - T_C$  ; le pouvoir rotatoire, qui est proportionnel à  $(n_e(\theta) - n_0)^2$  tend vers zéro comme  $\theta^4$  ou comme  $(T - T_C)^2$ .

L'affaiblissement très important, en  $(T - T_C)^2$  du pouvoir rotatoire fait qu'à l'approche de la transition  $S_C^* - S_A$ , la préparation, entre polariseur et analyseur croisés, devient très sombre voire noire, les défauts de Grandjean - Cano deviennent invisibles, et la détermination du pas smectique  $C^*$  n'est plus possible.

Pour ces raisons, nous avons mis au point une méthode complémentaire, mieux adaptée aux angles d'inclinaison faibles : la "méthode de la goutte à une surface libre" [34].

## **II-1-2. Méthodes de la goutte à une surface libre**

La méthode de la goutte à une surface libre a été mise au point au laboratoire. Elle utilise des phénomènes optiques qui sont observés sur des gouttes aplaties de mésophases torsées, où l'axe de l'hélice est perpendiculaire au plan du porte objet.

Le verre porte objet doit être frotté afin d'orienter les molécules en contact avec les lames, dans une direction unique. La torsion entre la lame inférieure et la surface libre se déroule naturellement parce que la surface libre n'impose que peu de contrainte. L'angle de torsion vaut alors  $\frac{2\pi}{p_0} \cdot e$ , ( $e$  et  $p_0$  étant respectivement l'épaisseur et le pas "naturel" de la phase  $S_C^*$  sans contrainte)

varie continuellement du bord au sommet de la goutte, contrairement au cas du prisme de Grandjean - Cano, où  $\frac{2\pi}{p}$  . e varie en palier de  $\pi$  pour les cholestériques ( $N^*$ ) et  $2\pi$  pour les smectiques  $C$  chirales ( $S_C^*$ ) du fait des orientations imposées aux surfaces.

Nous décrivons d'abord les phénomènes optiques observés sur de telles gouttes ; nous déduisons ensuite une méthode de mesure du pas hélicoïdal dans cette phase chirale ; nous étendons enfin, la méthode aux phases  $S_C^*$  et nous insistons sur les différences avec les phases  $N^*$ . Nous donnons enfin, pour les  $S_C^*$  les avantages de cette méthode par rapport à celle de Grandjean - Cano, surtout pour des matériaux présentant des séquences de phases de type  $S_C^* - S_A$ .

### II.1-2-1. Goutte libre de la phase $N^*$

#### a) Observation optique

Sur les lames de verre frottées très soigneusement nettoyées sont déposées de petites gouttes de cholestériques. Ces gouttes sont étirées pour que l'épaisseur varie très lentement du bord au sommet de la goutte.

L'axe de torsion est sensiblement perpendiculaire à la lame et les molécules en contact avec elle sont orientées dans la direction du frottement.

L'observation au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés, révèle deux types de franges :

- Des franges de pouvoir rotatoire larges alternativement sombres et claires d'égales épaisseurs. Ces franges sont étalées et centrées aux épaisseurs pour lesquelles la rotation du plan de polarisation de la lumière est un multiple de  $\pi$  :  $e = k \pi / \Omega$  et de période  $\pi / \Omega$  généralement faible ( $\Omega$  est le pouvoir rotatoire). Ces dernières franges ont été appelées par G. Friedel [45] les franges fixes : leur localisation ne change pas quand la préparation est tournée entre polariseurs fixes.

- Ces franges larges et fixes sont modulées [46] par des franges beaucoup plus fines et étroites. Ces dernières ont été nommées par G. Friedel [45] : les franges mobiles parce qu'elles se déplacent et se modifient quand on tourne la préparation entre polariseurs fixes.

Leur période est de l'ordre de  $\frac{p}{2}$  quand le polariseur est parallèle ou perpendiculaire à la direction du frottement de la lame de verre et que l'analyseur est croisé [39].

Si maintenant, la préparation est tournée de  $45^\circ$ , chaque frange étroite se dédouble en une frange qui reste en place et une frange qui glisse vers les épaisseurs croissantes. Les nouvelles franges de période  $\frac{p}{4}$  sont situées exactement au milieu des précédentes.

Nous notons enfin, que ce phénomène de dédoublement de franges obtenu pour une rotation de la préparation de  $45^\circ$  est accompagné d'une diminution du Contraste [39].

Ces franges fines mobiles sont dues à des oscillations de l'ellipticité  $\eta_e$  de la lumière émergente, fonction périodique de l'épaisseur de l'échantillon, dont l'amplitude est proche de  $\eta_e \simeq p \frac{\Delta n}{2\lambda}$  quand la direction de polarisation de la lumière incidente est parallèle à une ligne neutre de la face d'entrée [39].

### b) Mesure du pas de l'hélice

La période des variations d'épaisseurs entre deux franges étroites et fines est reliée au pas hélicoïdal "p", à la longueur d'onde " $\lambda$ " et à la biréfringence " $\Delta n$ " par la relation suivante [39] :

$$L = \frac{p}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta n \lambda^2}{2p^2}\right)^2}} \quad \text{où } \Delta n = n_e - n_o \quad (5)$$

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

Si on mesure L et si on connaît  $\Delta n$ , on peut déterminer le pas de l'hélice. Et si en particulier, le pas est petit devant la limite de Manguin [47] ( $\frac{p}{2} \ll \frac{\lambda}{\Delta n}$  [41]), cette période est très proche du demi-pas :  $L \simeq p/2$ .

La mesure absolue de L, donc de  $1/2 \cdot p$  peut se faire de façon directe. La goutte est observée en lumière réfléchie, monochromatique entre polariseurs parallèles. L'observation de la préparation cholestérique au microscope polarisant révèle, au bord de la goutte (épaisseurs faibles), la présence des franges de coin très serrées, localisées à des épaisseurs multiples de  $\frac{\lambda}{2n}$  (où n est l'indice moyen de la phase  $N^*$ ), ce qui fournit un étalonnage des variations d'épaisseurs de la goutte cholestérique. Le demi-pas est alors déterminé à l'aide de franges de coin obtenues en lumière réfléchie, en supposant raisonnablement de manière absolue que l'indice moyen vaut 1,6.

En lumière transmise, la variation du pas en fonction de la température est mesurée à l'aide du déplacement des franges et de la variation de l'interfrange

(ceci suppose que la forme de la goutte reste constante). Si les épaisseurs de goutte ne sont pas étalonnées, ces mesures sont relatives ; elles sont absolues si le pas est connu à une température de référence.

Il arrive souvent, sur le bord d'une goutte que ces franges étroites sombres soient remplacées par quelques lignes de Grandjean - Cano régulièrement espacées. Il est alors facile de vérifier que la période des franges étroites (non dédoublées) vaut sensiblement la valeur de demi-pas de torsion [45].

### II-1-2-2. Goutte libre d'une phase $S_C^*$

Les mêmes phénomènes observés en phase  $N^*$  peuvent aussi être obtenus dans la phase smectique  $C^*$ .

L'orientation des molécules sur la surface de la lame doit être complanaire orienté (pseudo-homéotrope) ; le traitement de la surface de la lame de verre est identique à celui nécessaire à l'obtention de préparation prismatique complanaire : le verre porte objet doit être frotté dans une direction unique, puis revêtu du surfactant favorisant l'homéotropie. L'emploi de surfactant peut se révéler superflu dans le cas de composés polaires qui ont une tendance naturelle à l'homéotropie.

Les phénomènes optiques observés sur les gouttes complanaires orientées de la phase  $S_C^*$  présentent, comparés à la phase  $N^*$ , les différences suivantes :

Du fait que le pouvoir rotatoire des phases  $S_C^*$  est beaucoup plus faible qu'en phase  $N^*$ , les gouttes  $S_C^*$  sont peu colorées par rapport à celles des phases  $N^*$ .

Les franges larges du pouvoir rotatoire sont localisées à des épaisseurs importantes, là où le  $S_C^*$  n'est plus orienté correctement, et sont donc, bien souvent, très difficiles à obtenir ou à observer.

Seules, alors, les franges étroites et mobiles sont visibles sur des gouttes  $S_C^*$ , aux épaisseurs faibles où il n'y a que peu de défauts.

Le pas hélicoïdal dans la phase  $S_C^*$  peut être mesuré en procédant de la même façon qu'en phase  $N^*$  : mesure absolue du demi-pas si la topographie de la goutte est connue à l'aide de franges de coin obtenues en lumière réfléchie ; mesure relative des variations de ces franges en fonction de la température, qui devient absolue si le pas est connu à une température de référence.

Comme pour les cholestériques, il arrive souvent que sur les faibles épaisseurs d'une préparation complanaire de  $S_C^*$ , il existe entre deux franges étroites sombres, des lignes ou fils de Grandjean - Cano. On peut vérifier que la

variation d'épaisseur entre deux franges sombres successives (demi-pas) est la moitié de la distance séparant deux fils de Grandjean - Cano (pas entier).

### II-1-2-3 Avantages de la méthode de la goutte

L'absence des contraintes sur la surface supérieure de la goutte, laisse la torsion se faire naturellement. De ce fait, on peut mesurer les pas hélicoïdaux intrinsèques des phases  $S_C^*$ . Cette méthode est surtout mieux adaptée que celle de Grandjean - Cano aux biréfringences et angles d'inclinaison faibles ; c'est le cas près de la transition  $S_C^* - S_A$ .

En effet, le contraste des franges fines dues à des oscillations de l'ellipticité ( $\eta_e \approx \frac{p \delta n}{2\lambda} \sin^2 \frac{\pi e}{L}$ ) est proportionnel à la biréfringence " $n_e(\theta) - n_0$ ", il varie donc comme  $\theta^2$  et est une fonction linéaire de la température :  $\theta^2 \sim T_C - T$  ; tandis que le contraste des défauts de Grandjean - Cano, lié au pouvoir rotatoire, varie comme  $(n_e(\theta) - n_0)^2$  donc comme  $\theta^4 \sim (T_C - T)^2$ .

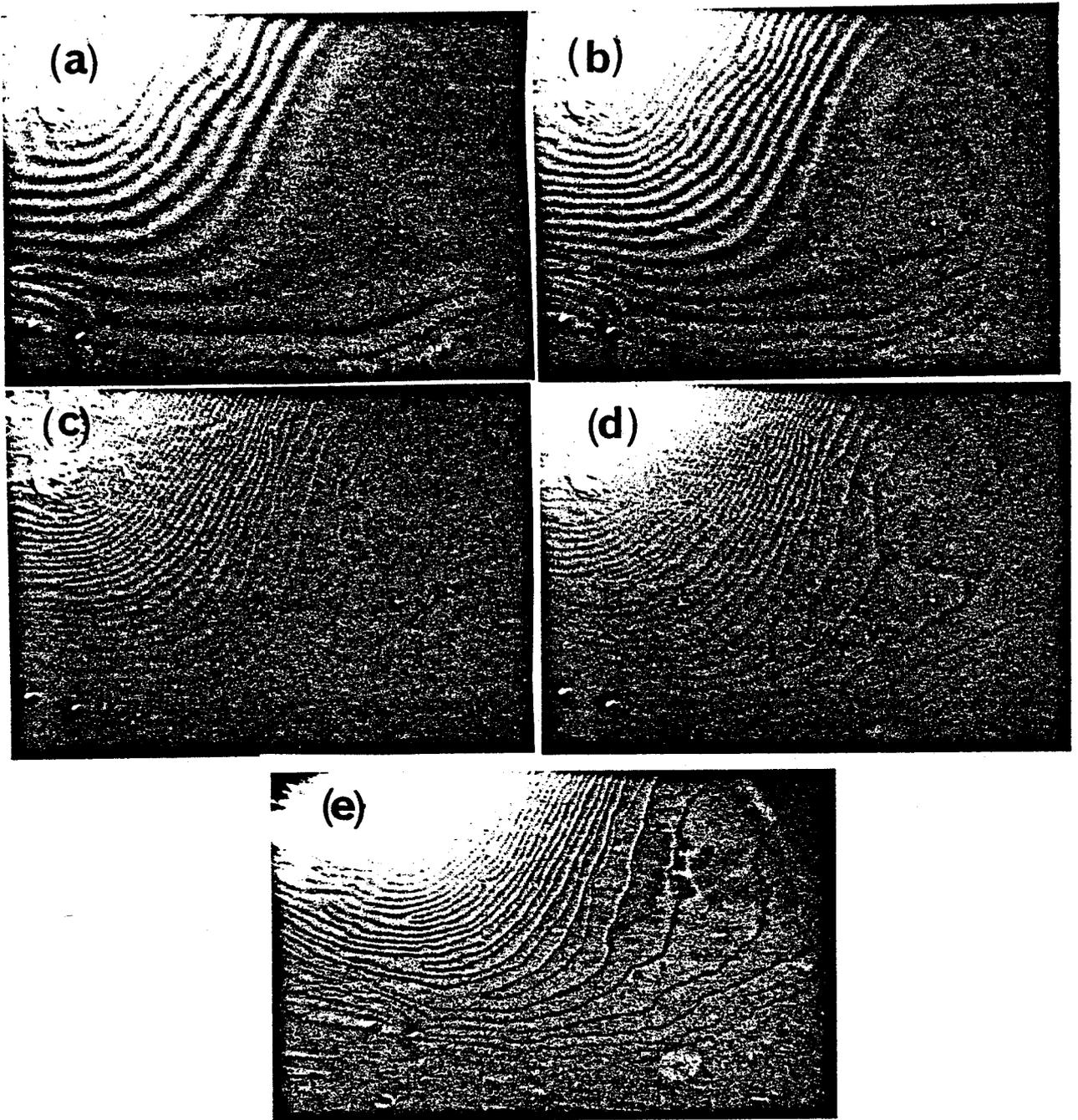
La méthode des gouttes complanaires orientées est donc moins sensible et vulnérable que celle de Grandjean - Cano à l'annulation de la biréfringence par annulation de l'angle d'inclinaison  $\theta$ , ainsi, elle permet d'obtenir et mesurer la diminution rapide du pas en phase  $S_C^*$  près de la phase  $S_A$  ( $T_C - T < 1^\circ \text{ C}$ ) (figure II-5, photos (a), (b) et (c)).

Elle permet, en plus d'obtenir la valeur limite à la température de transition. En effet, les franges fines, après leur resserrement rapide quand la température atteint la température de transition  $T_C$ , subsistent quelques temps en phase  $S_A$  ; elles s'anihilent par paires et disparaissent quelques dizaines de secondes après avoir franchi la transition (photos (d) et (e)).

Il est possible, par analyse d'un enregistrement photographique ou vidéo d'obtenir la valeur du pas hélicoïdal à la transition  $S_C^* - S_A$ .

Deux remarques s'imposent : les franges changent totalement d'aspect au changement de phase (photos (d) et (e)). Les franges "mémoires et fugaces" en phase  $S_A$  ne sont pas visibles entre polariseurs croisés : on le révèle en plaçant avant l'analyseur une lame quart-d'onde, les lignes neutres étant légèrement tournées par rapport au polariseur, l'analyseur étant un peu décroisé.

L'explication du phénomène mémoire de la torsion de la phase  $S_C^*$  en phase  $S_A$  n'est pas donnée. L'étude mérite d'être entreprise, mais la fugacité du phénomène laisse prévoir une analyse optique délicate.



*Figure II-5 : Goutte complanaire orientée du DOBAMBC près de la transition  $S_C^*$  -  $S_A$  : le resserement des franges fines traduit la diminution rapide du pas (a) :  $92,75^\circ\text{C}$  ; (b) :  $92,85^\circ\text{C}$  ; (c) :  $92,95^\circ\text{C}$ . Ces franges subsistent quelques temps en  $S_A$  (d) :  $93^\circ\text{C}$  et permettent d'avoir la valeur limite du pas à  $T_C$  ; elles s'éliminent par paires en  $S_A$  (e) :  $93^\circ\text{C}$  après quelques dizaines de secondes.*

## II-2. Estimations de la biréfringence

La mesure de la biréfringence des cristaux liquides classiques ou ferroélectriques peut être obtenue par examen au microscope polarisant, en lumière monochromatique, de préparations prismatiques d'orientation planaire.

La préparation prismatique ainsi réalisée, présente, entre polariseurs croisés, des franges de biréfringence équidistantes dessinant des lignes d'égales épaisseurs parallèles à l'arête du prisme, chaque fois que l'épaisseur de ce dernier est un multiple de l'épaisseur "onde" ( $k \lambda / n_e - n_0$ ).

La mesure de la distance séparant dans le plan de la préparation  $k$  franges de biréfringence donne accès à la valeur de la biréfringence.

Cette méthode est relativement simple et aisée pour les nématiques (N), les smectiques A ( $S_A$ ) et les smectiques C non chiraux ( $S_C$ ).

Dans le cas des smectiques C chiraux ( $S_C^*$ ), la mesure de la biréfringence nécessite une préparation d'orientation planaire déroulée. Ceci peut être obtenu en réalisant des préparations d'épaisseurs faibles pour permettre le déroulement de l'hélice, ou encore appliquer un champ électrique suffisant si la préparation est d'épaisseurs importantes. Le déroulement de l'hélice est obtenu spontanément sur l'arête du prisme, là où les épaisseurs sont faibles.

Malgré ces difficultés spécifiques aux phases  $S_C^*$ , cette méthode est simple et donne rapidement l'ordre de grandeur de la biréfringence : c'est ce procédé qui a été utilisé pour les  $S_C^*$  que nous avons étudiés.

Cette méthode est peu précise à cause de l'incertitude sur l'angle du prisme, et présente l'inconvénient de ne fournir que la différence des deux indices.

C'est pour cette raison qu'un nouveau procédé plus précis de mesure de ces deux indices principaux  $n_e$  et  $n_0$  et de leur dispersion avec la longueur d'onde, est développé dans le laboratoire [48, 49].

## II-3. Mesure de l'angle d'inclinaison " $\theta$ " et de la polarisation " $P_S$ "

L'angle d'inclinaison des molécules " $\theta$ " par rapport à la normale aux couches smectiques souvent appelé "Paramètre d'ordre primaire", est une caractéristique très importante de la mésophase  $S_C^*$ . Nous avons utilisé trois méthodes pour étudier cet angle pour les composés auxquels nous nous sommes intéressés.

La première méthode est directe, utilisant un champ statique  $\vec{E}$  appliqué sur des échantillons orientés dans la géométrie planaire homogène. Les deux dernières sont indirectes : La première utilise la diffraction des rayons X par les plans smectiques. La deuxième utilise le pouvoir rotatoire de préparations complanaires orientées.

### II-3-1. Mesure de l'angle $\theta$ à l'aide d'un champ statique $\vec{E}$

La méthode de détermination de l'angle  $\theta$ , dans ce cas, peut être effectuée de la façon suivante [6] :

L'échantillon est orienté dans la géométrie planaire homogène (les plans smectiques sont perpendiculaires au plan de lame ; l'axe hélicoïdal est dans ce dernier plan) entre deux électrodes transparentes. On réalise une préparation d'épaisseur suffisamment faible pour que la structure hélicoïdale disparaisse, le smectique  $C^*$  est alors déroulé, et on obtient un état bistable, les molécules n'ayant que deux positions stables  $+\theta$  et  $-\theta$ .

L'application d'un champ électrique  $+\vec{E}/-\vec{E}$  sur les électrodes, oriente le dipôle ferroélectrique parallèlement au champ, ce qui crée un basculement des molécules d'un angle  $2\theta$ .

L'angle  $2\theta$  est mesuré de la façon suivante : L'échantillon dans la phase  $S_C^*$  déroulée, observé entre polariseur et analyseur croisés, est placé de manière à obtenir l'extinction sur l'état stable correspondant à  $+\vec{E}/-\theta$  (figure II-6-a). Dans ce cas de figure les lignes neutres extraordinaires des molécules sont parallèles au polariseur (perpendiculaire à l'analyseur).

Si maintenant le champ électrique statique est inversé ( $-\vec{E}$ ), tout en respectant l'épaisseur des couches, les molécules basculent dans l'autre état stable  $+\theta$  (figure II-6-b).

La préparation est alors claire colorée puisque les lignes neutres ne sont plus parallèles (ou perpendiculaires) au polariseur.

Pour retrouver l'extinction avec le même champ statique que dans la situation de la figure II-6-a, il est nécessaire de tourner la platine du microscope, entre polariseur et analyseur croisés de  $2\theta$  ; ce qui aligne de nouveau la ligne neutre extraordinaire parallèlement au polariseur (figure II-6-c).

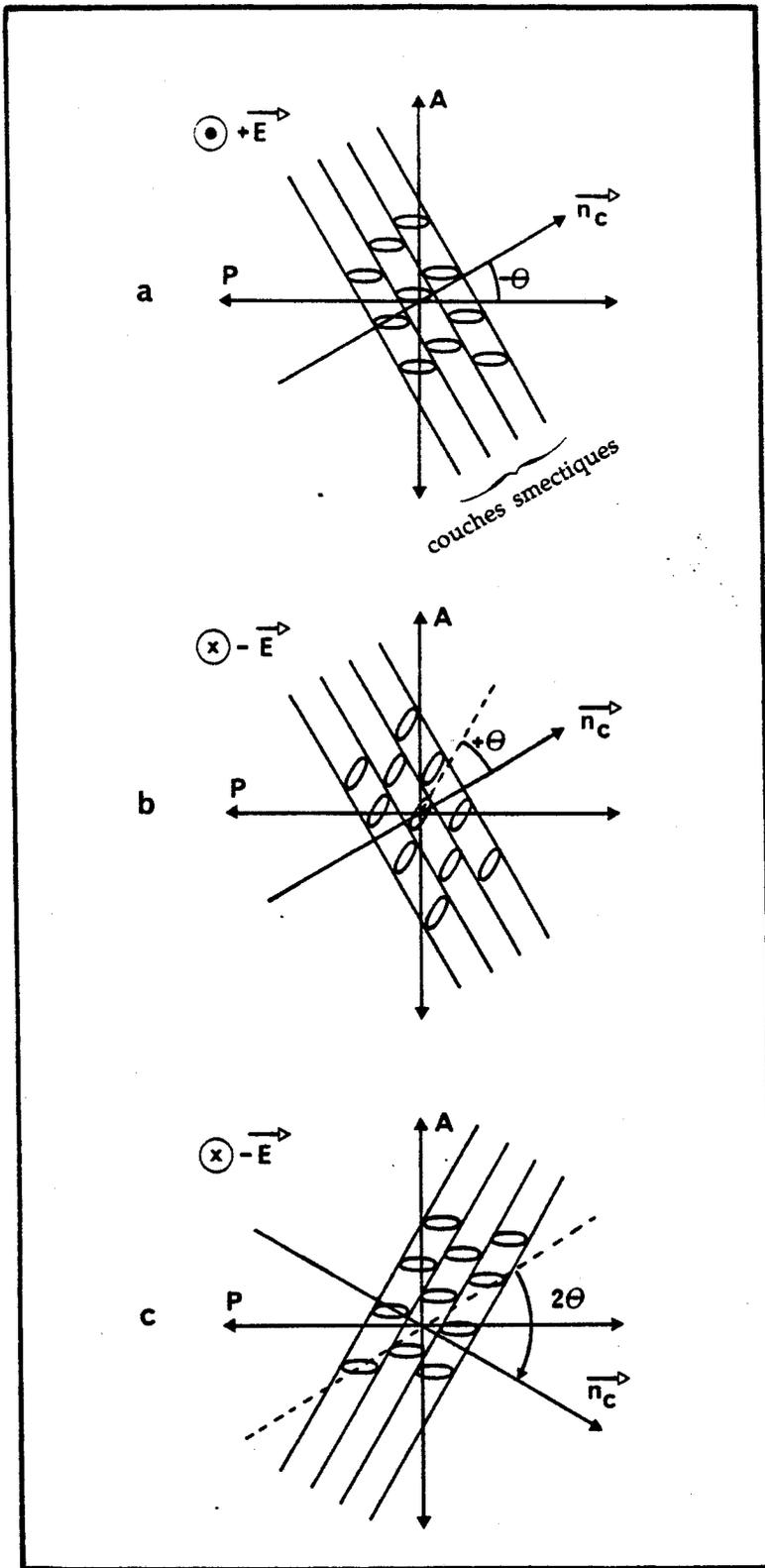


Figure II-6 : Mesure de l'angle d'inclinaison  $\theta$  :

- a- Les molécules sont parallèles au polariseur ( $+\vec{E}/-\theta$ ) ;
- b- La ligne neutre extraordinaire n'est plus parallèle au polariseur ( $-\vec{E}/+\theta$ ) et
- c- La rotation de la platine du microscope rétablit l'extinction.

Les mesures de l'angle d'inclinaison  $\theta$  en fonction de la température sont faites au CRPP à Bordeaux sur les composés auxquels nous nous sommes intéressés. Nous n'avons fait à Lille que quelques contrôles particuliers.

Le dispositif expérimental du CRPP qui permet de mesurer  $\theta$  en fonction de la température, permet également d'obtenir la polarisation spontanée  $P_S$  ( $T^\circ C$ ) par mesure de la charge électrique transférée lors du basculement de la polarisation par un champ [50].

La même procédure expérimentale a été mise en oeuvre pour la première fois par Ph. Martinot - Lagarde en 1977 [51].

### II-3-2. Mesure de l'angle $\theta$ par diffraction des rayons X

La détermination de l'angle  $\theta$  en fonction de la température peut aussi être résolue par diffraction des rayons X [52].

Cette méthode est basée sur la comparaison de l'épaisseur des couches smectiques avec la longueur totale des molécules.

Ainsi, la distance réticulaire "d" des plans réflecteurs peut être relié à  $\theta_m$  par la relation de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta_m \quad (6)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement  $Cu K\alpha$  utilisé ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et  $\theta_m$  est la position angulaire du pic de Bragg des réflexions sur les plans smectiques.

Dans la phase  $S_C^*$ , l'épaisseur des couches smectiques est une fonction croissante de la température. S'il existe en plus une phase  $S_A$  au dessus de la phase  $S_C^*$ , la distance séparant deux plans successifs peut donner accès à la longueur de la molécule du composé étudié.

Connaissant la variation de l'épaisseur des couches smectiques en fonction de la température, on peut déduire l'angle  $\theta$ , pour une séquence de type  $S_C^* - S_A$ , par la relation simple suivante :

$$\cos \theta = \frac{d}{d_A} \quad (7)$$

où "d" est la distance séparant deux plans successifs dans la phase  $S_C^*$  et "d<sub>A</sub>" est la distance inter-couches dans la phase S<sub>A</sub>, peut donc se confondre avec la longueur moléculaire.

L'angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux couches, obtenu par la méthode des rayons X diffère généralement de celui déterminé par la méthode optique ; ceci révèle la différence de nature des inclinaisons mesurées : Par la méthode des rayons X, c'est une mesure des variations moyennes de la distance inter-couches. En optique, il s'agit de l'inclinaison dans le plan de "tilt", d'une direction principale du tenseur diélectrique. On remarquera que celle-ci n'a d'ailleurs pas de valeur intrinsèque : en particulier elle peut dépendre de la fréquence (ou longueur d'onde). Elle peut aussi différer de la direction principale magnétique.

### II-3-3. Mesure de l'angle $\theta$ par le pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire " $\Omega$ " des mésophases torsées est parmi les principales propriétés optiques. Ce sont les travaux de C. Mauguin [47], de Ossen [53] et de H.L. de Vries [41] sur des matériaux cholestériques et nématiques torsadés (N\*) qui ont permis d'expliquer de façon satisfaisante les principales propriétés optiques de ces phases et leurs variations avec la torsion.

D. W. Berreman [54] et O. Parodi [43] ont montré ensuite que les études de Mauguin et de de Vries sont aussi applicables à tous les milieux biréfringents à torsion hélicoïdale ( $S_C^*$  par exemple).

Le pouvoir rotatoire des mésophases torsées mesuré pour de la lumière qui se propage dans la direction de l'axe hélicoïdal est donné par l'expression de de Vries [41], en fonction de la longueur d'onde " $\lambda$ ", du pas hélicoïdal "p" et de la biréfringence " $\delta n$ " :

$$\Omega = -\frac{\pi}{4} \frac{\delta n^2 \cdot p}{\lambda^2 (1 - \lambda^2/n^2 p^2)} \quad (8)$$

Pour les phases cholestériques (N\*) :

- n est l'indice de réfraction moyen du milieu supposé sans torsion et vaut  $n = \frac{n_e + n_0}{2}$ .

•  $\delta n = \Delta n = n_e - n_0$  : est la biréfringence dans la phase  $N^*$  ;  $n_e$  et  $n_0$  étant respectivement l'indice de réfraction extraordinaire et ordinaire du milieu.

Pour les phases smectiques  $C^*$  :

• L'indice de réfraction moyen vaut :  $n = \frac{n_e(\theta) + n_0}{2}$   
 • et  $\delta n = n_e(\theta) - n_0 < \Delta n$  où  $n_e(\theta)$  est l'indice de réfraction extraordinaire pour les ondes se propageant dans la direction de l'axe de l'hélice, celui-ci fait un angle  $\theta$  avec la direction de l'axe optique :

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_0^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}$$

Nous pouvons remarquer que si le pas de l'hélice "p" est très grand devant la longueur d'onde " $\lambda$ " ( $p \gg \lambda$ ), l'expression (8) du pouvoir rotatoire peut être simplifiée :

$$\Omega(N^*) \cong -\frac{\pi \Delta n^2}{4 \lambda^2} \cdot p \tag{9}$$

$$\Omega(S_C^*) \cong -\frac{\pi \delta n^2}{4 \lambda^2} \cdot p$$

Il est possible de mesurer le pouvoir rotatoire  $\Omega$  à l'aide des mêmes préparations prismatiques, qui ont servi pour la mesure du pas de l'hélice (§ II-1). La connaissance de ces deux paramètres à une température donnée, peut donner accès donc à la biréfringence  $\delta n$ , donc à l'angle  $\theta$  si  $n_e$  et  $n_0$  sont connus.

• En phase  $N^*$ , si celle-ci existe, la mesure du pouvoir rotatoire et du pas permet de calculer  $\delta n = \Delta n = n_e - n_0$  aux températures de cette phase ; cette information intéressante donne l'ordre de grandeur de  $n_e - n_0$  en toutes phases.

• En phase  $S_C^*$ , pour déduire l'angle d'inclinaison  $\theta$  à partir de  $\delta n$ , il faut connaître  $n_e$  et  $n_0$  ou au moins leur différence  $\Delta n = n_e - n_0$  (si l'on suppose  $n_0 \sim 1,55$  par exemple). Si l'on arrive à réaliser des préparations prismatiques planaires déroulées, on obtient cette information par mesure de l'épaisseur "onde" ( $\frac{\lambda}{\Delta n}$ ), mesure aisée pour les  $S_C^*$  de grand pas, spontanément déroulées aux épaisseurs de l'ordre de  $\lambda/\Delta n < 5\mu m$ . Si enfin, la phase  $S_A$  existe au-dessus de la phase  $S_C^*$ , il est facile de mesurer  $\Delta n = n_e - n_0$  dans cette phase, par la même méthode que ci-dessus, donc de connaître approximativement la biréfringence  $\delta n$  en  $S_C^*$ .

Le calcul de l'angle d'inclinaison " $\theta$ " en phase  $S_C^*$ , qui utilise le pouvoir rotatoire et une valeur très approximative de  $\Delta n$ , demeure donc peu précise, et nous n'obtenons qu'un ordre de grandeur de cet angle " $\theta$ " à une température donnée.

## **II-4. Analyse thermodynamique**

Pour compléter les méthodes d'analyse de nos nouveaux matériaux, déterminer l'ordre des transitions de phases, la stabilité des phases sous pression, nous avons fait appel aux analyses thermodynamiques : analyse calorimétrique différentielle (A.E.D.) et analyse thermobarométrique (A.T.B.).

Ces analyses sont précédées d'une observation au microscope polarisant qui permet de reconnaître les phases et de détecter facilement les températures de transition.

### **II-4-1. Analyse enthalpique différentielle (A.E.D.)**

La calorimétrie différentielle est faite sur un appareil DSC 7 Perkin Elmer. Elle permet de mesurer les échanges d'énergie lors des transitions de phases et de savoir si, à la pression atmosphérique, les transitions détectées sont nettement du premier ordre, faiblement du premier ordre ou du second ordre. Elle permet en plus, la détection des températures de transition lors des changements de phases.

### **II-4-2. Analyse thermobarométrique (A.T.B.)**

L'analyse thermobarométrique (A.T.B.) a été mise au point dans notre laboratoire à partir de 1978 par J.M. Buisine [55, 56].

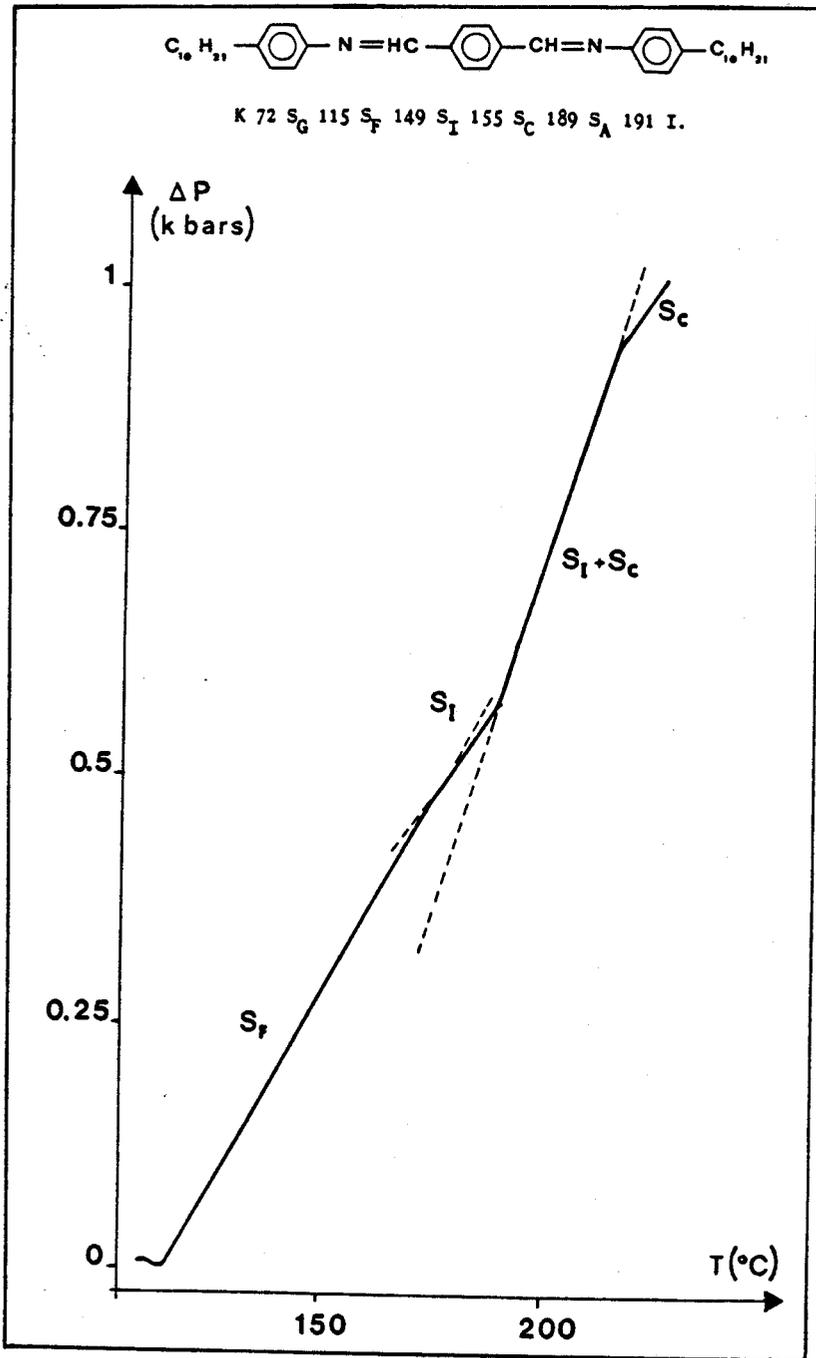
L'enregistrement des variations de la pression en fonction de la température d'un échantillon enfermé dans une enceinte rigide permet de construire le diagramme de phase pression - température dans les gammes : 0 - 1200 bars et 20 - 200° C. L'obtention des variations de la pression dans la gamme de température désirée, fournit le thermobarogramme qui est analysé en terme de transition de phases.

Dans le cas des composés présentant des transitions du premier ordre, la variation de volume molaire de l'échantillon dans la cellule, se transforme dans le cas de l'A.T.B. isochore en une variation brutale de pression.

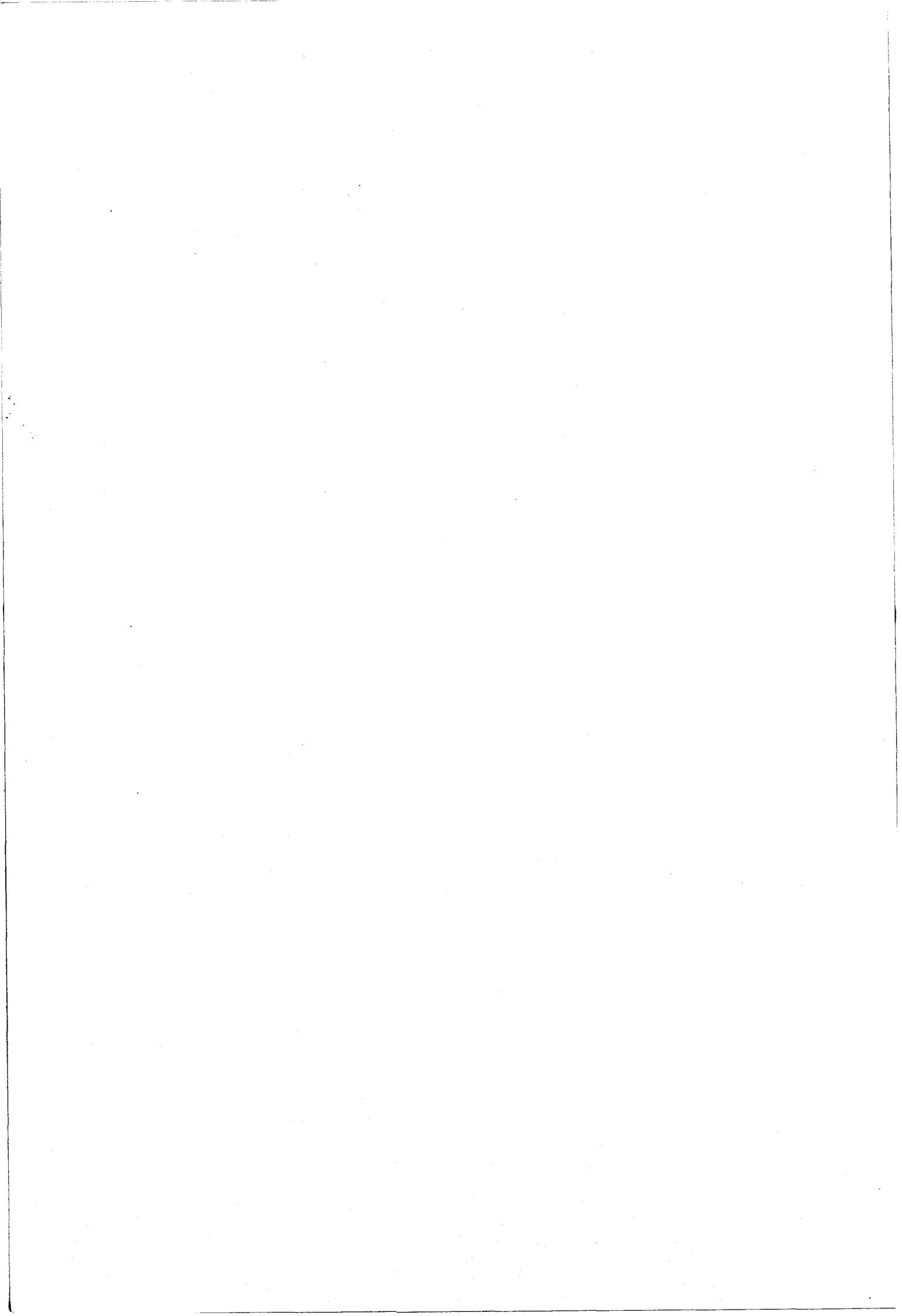
Dans le cas d'une transition très faiblement du premier ordre ou du second ordre, la transition se fait sans être accompagnée d'une variation brutale de pression. On observe seulement un changement net de la pente du thermobarogramme  $P = f(T)$  qui correspond à un changement des propriétés thermodynamiques.

Un exemple de thermobarogramme tiré de la littérature est donné sur la figure II. 7 [57]. Il concerne un composé qui possède plusieurs phases smectiques :

- La transition  $S_F - S_I$  est très faiblement du premier ordre, elle se manifeste par un simple changement de pente dû aux valeurs différentes que prennent les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité isotherme de part et d'autre de la transition.
- La transition  $S_I - S_C$  est plus énergétique et se traduit par un accroissement de pression, caractéristique de transitions du premier ordre.

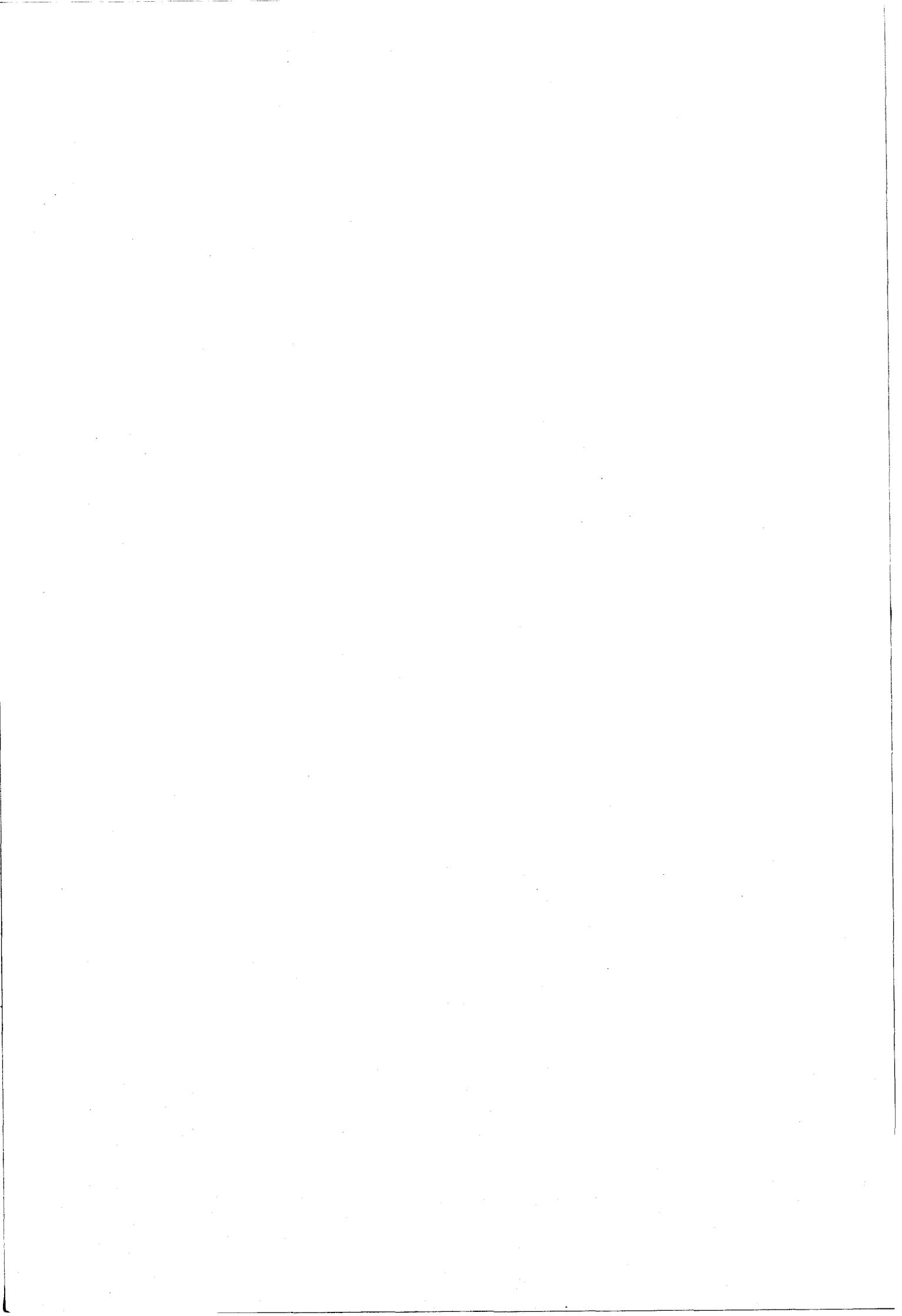


*Figure II-7 : Thermogramme expérimental montrant les transitions S<sub>F</sub> - S<sub>I</sub> et S<sub>I</sub> - S<sub>C</sub> lors du refroidissement [57]*



## CHAPITRE 3

**Propriétés diélectriques, et méthodes  
expérimentales associées**



### III- INTRODUCTION

L'étude des propriétés diélectriques des deux séries de composés, représente une partie importante du travail présenté dans cette thèse. Ces propriétés complexes nécessitent un exposé détaillé, c'est pourquoi nous proposons de leur consacrer un chapitre entier.

Dans ce chapitre, nous allons détailler un modèle théorique basé sur un développement de Landau [16, 58] de la variation de la densité de l'énergie libre autour de la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre. Ce modèle théorique a été développé ensuite par Ph. Martinot - Lagarde [59] et B. Zeks [60], mettant ainsi en évidence quatre modes de relaxation diélectriques de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre.

Nous décrivons enfin, les méthodes expérimentales utilisées pour la mise en évidence des deux mécanismes de relaxation présents dans le système, et nous discutons de leur comportement, en amplitude et en fréquence autour de la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre.

#### III-1. Propriétés diélectriques dans une séquence de phases $S_C^* - S_A$

Depuis quelques années, les études de propriétés diélectriques des cristaux liquides ferroélectriques [3] autour de la transition  $S_C^* - S_A$ , ont suscité un intérêt considérable.

Ce sont les travaux de S.T. Lagerwall et N.A. Clark [9], qui ont montré la potentialité d'application de ces matériaux ferroélectriques dans les dispositifs d'affichages, en raison de leur faible temps de réponse qui est de l'ordre de la microseconde. Leur rapidité dans les mécanismes d'affichages explique l'actuelle activité des équipes de recherche universitaires et industrielles dans ce domaine, pour donner et éclaircir l'aspect théorique et expérimental des propriétés diélectriques de ces matériaux dans les deux phases  $S_C^*$  et  $S_A$  [61, 62, 63].

Afin d'obtenir le maximum d'informations sur la caractérisation diélectrique, la détermination de l'anisotropie diélectrique en fonction de la fréquence et de la température autour de la transition  $S_C^* - S_A$  est alors nécessaire.

L'étude diélectrique expérimentale autour de cette transition peut être faite en régime statique et dynamique [60]. La caractérisation diélectrique fournit les modes d'oscillations en amplitude et en orientation du dipôle ferroélectrique induit par application d'un champ électrique oscillant.

### III-1-1. Modes de vibrations diélectriques

La réponse diélectrique du système est assurée par quatre modes diélectriques [60, 61] :

- Deux modes de polarisation associés aux fluctuations de la polarisation ; leurs fréquences de relaxation sont situées aux grandes fréquences et peuvent atteindre jusqu'à 500 MHz [64].

- Les deux autres modes sont liés aux fluctuations de l'angle d'inclinaison (inclinaison de l'axe optique sur les couches smectiques) ; leurs fréquences de relaxation se situeraient entre quelques dizaines de Hz à  $10^4$  KHz [65, 66]. Nous allons nous intéresser seulement à ces deux derniers modes.

L'un d'eux est dû aux oscillations  $\Delta \vec{P} e^{i\omega t}$  perpendiculaires au moment dipolaire  $\vec{P}_S$  dans sa position d'équilibre (figure III-1). Ce sont des rotations du moment dipolaire autour de sa position d'équilibre qui entraînent des oscillations  $\Delta \varphi e^{i\omega t}$  de l'angle azimutal du directeur  $\vec{n}_0$  (figure III-2) autour de  $\varphi_0$  qui est la position d'équilibre. Ces mouvements sont dûs en fait, à des glissements du directeur moléculaire  $\vec{n}_0$  sur un cône d'angle  $2\theta_0$  ( $\theta_0$  est constant), et n'affectent pas l'épaisseur des couches smectiques.

La fréquence critique de relaxation de ce mode est située aux fréquences faibles, elle est de l'ordre de 10 à 500 Hz [67, 68], il est souvent appelé mécanisme basses fréquences ou encore le mode de Goldstone [69, 70].

L'autre mode de relaxation est dû aux oscillations  $\Delta \vec{P} e^{i\omega t}$  parallèle au moment dipolaire  $\vec{P}_S$  dans sa position d'équilibre. Ces variations périodiques de l'intensité du moment dipolaire de la molécule de part et d'autre de  $\vec{P}_S$  induisent des oscillations  $\Delta \theta e^{i\omega t}$  de l'angle d'inclinaison des molécules autour de  $\theta_0$ , (figure III-3).

Ce mode est donc lié aux variations en phase, des amplitudes de la polarisation et de l'angle d'inclinaison des molécules dans les couches smectiques, il est appelé le mode mou (ou soft mode) souvent masqué par le premier mode celui du Goldstone. La fréquence typique de relaxation de ce mode

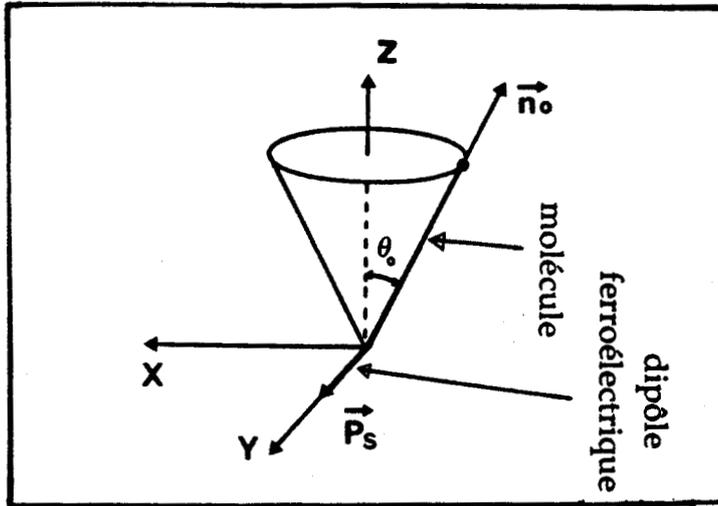


Figure III-1 : Positions d'équilibre de l'angle d'inclinaison " $\theta_0$ " et de la polarisation spontanée " $\vec{P}_S$ " des molécules en absence d'un champ extérieur oscillant.

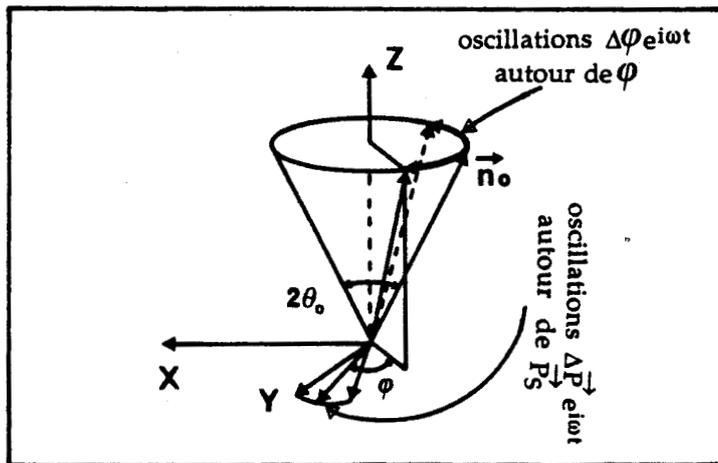


Figure III-2 : Oscillations du directeur moléculaire  $\vec{n}_0$  dans la phase  $S_C^*$  avec l'angle d'inclinaison  $\theta_0$  constant. Le champ oscillant est appliqué perpendiculairement à  $\vec{P}_S$

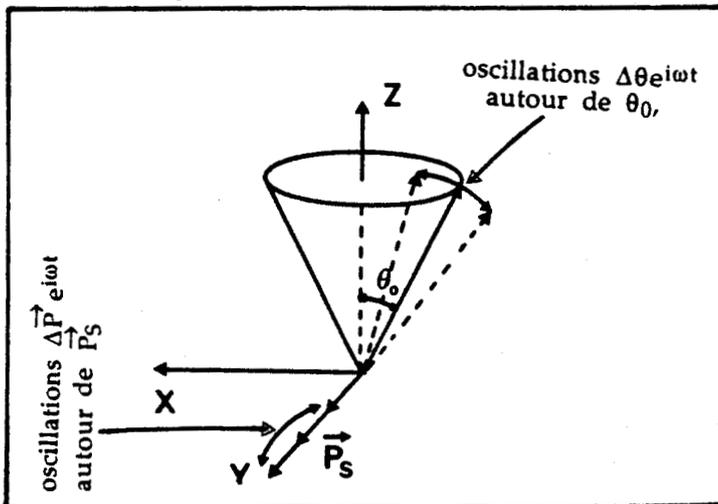


Figure III-3 : Oscillations  $\Delta\vec{P} e^{i\omega t}$  parallèles au moment dipolaire  $\vec{P}_S$  entraînant des oscillations  $\Delta\theta e^{i\omega t}$  de l'angle d'inclinaison des molécules autour de  $\theta_0$

se situerait dans une gamme de fréquence allant de 1KHz à 1MHz, et se nommerait par conséquent, mécanisme hautes fréquences [71, 72].

Pour calculer la réponse diélectrique de ces deux modes de relaxation : l'amplitude du mode de Goldstone ( $\Delta\epsilon_G$ ) et sa fréquence propre de relaxation ( $f_G$ ), l'amplitude du mode mou (soft mode :  $\Delta\epsilon_S$ ) et sa fréquence propre de relaxation ( $f_S$ ) en fonction de la température autour de la transition  $S_C^* - S_A$ , nous détaillons ci-dessous un modèle théorique basé sur un développement de type de Landau de la variation de la densité de l'énergie libre [58, 59, 60].

Cette étude ne concerne que la géométrie plane (enroulée ou déroulée). Nous allons étudier que le cas où le champ électrique est appliqué parallèlement aux plans smectiques, et donc perpendiculairement à l'axe hélicoïdal de la phase ferroélectrique  $S_C^*$  [73, 74].

### III-1-2. Constante diélectrique complexe

Avant d'aborder le problème théorique proprement dit, nous rappelons les principaux paramètres qui serviront par la suite à analyser et comparer les résultats théoriques et expérimentaux du système étudié.

Pour comprendre le type de comportement diélectrique autour de la transition  $S_C^* - S_A$ , nous faisons appel à deux paramètres d'ordres [17, 18] :

- Le premier est le paramètre d'ordre primaire :  $\theta = (\theta_X, \theta_Y)$  qui décrit l'inclinaison du directeur par rapport à la normale aux couches smectiques ;  $\theta_X$  et  $\theta_Y$  peuvent être écrits respectivement  $\theta_X = |\theta| \cos \varphi$  et  $\theta_Y = |\theta| \sin \varphi$  où  $\tilde{\theta} = \theta_X + i\theta_Y = |\theta| e^{i\varphi}$

- Le second est le paramètre d'ordre secondaire  $\vec{P} = (P_X, P_Y)$  ; les composantes  $P_X$  et  $P_Y$  sont évidemment les projections suivant  $oX$  et  $oY$  :  $\tilde{P} = P_X + iP_Y$ .

Les axes  $oX$  et  $oY$  coïncident avec les axes  $ox$  et  $oy$  en  $Z = 0$ . Ce sont des axes "fixes", contrairement à  $ox$  et  $oy$  qui tournent avec la structure.

En l'absence d'un champ électrique, le directeur  $\vec{n}$  et la polarisation  $\vec{P}_S$  sont perpendiculaires et décrivent chacun une hélice d'axe  $oz$ . Le champ électrique alternatif de mesure est appliqué perpendiculairement à cet axe. Comme la préparation a la géométrie plane (l'axe hélicoïdal est dans le plan de la préparation, les couches smectiques sont perpendiculaires au plan des lames) le champ électrique de mesure est parallèle aux couches smectiques.

La susceptibilité diélectrique traduisant la réponse diélectrique peut être donnée par la relation suivante :

$$\Delta \chi_i (T) = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\langle P_i \rangle}{E} \quad (1)$$

où  $\langle P_i \rangle$  est la polarisation moyenne induite par le champ électrique appliqué (parallèle à l'axe  $ox$ ) entre les condensateurs contenant le matériau du cristal liquide ferroélectrique. La polarisation moyenne induite sous champ électrique est la résultante totale des deux contributions qui correspondent aux modes de Goldstone et mou :  $\langle P_i \rangle = \langle P_G \rangle + \langle P_S \rangle$ .

Le comportement de la relaxation diélectrique de chaque mode est caractérisé par une seule fréquence de relaxation (relaxation de Debye).

Nous pouvons écrire la constante diélectrique complexe dans la phase  $S_C^*$  de la façon suivante [75] :

$$\epsilon_C^* (\omega, T) = \frac{\Delta \epsilon_G (T)}{1+i\omega\tau_G} + \frac{\Delta \epsilon_S (T)}{1+i\omega\tau_S} + \epsilon_\infty \quad (2)$$

où  $\tau_G$  et  $\tau_S$  sont respectivement les temps de relaxation du mode de Goldstone et du mode mou :  $\tau_G = 1/2\pi f_G$  et  $\tau_S = 1/2\pi f_S$ .

$\Delta \epsilon_G$  et  $f_G$  sont l'amplitude diélectrique et la fréquence de relaxation diélectrique du mode de Goldstone.

$\Delta \epsilon_S$  et  $f_S$  sont respectivement l'amplitude et la fréquence de relaxation diélectrique du mode mou (ou soft mode).

$T$  est la température du système étudié.

$\omega = 2\pi \cdot f$  est la fréquence angulaire du champ électrique appliqué.

$\epsilon_\infty$  est la permittivité diélectrique pour des fréquences très grandes par rapport aux fréquences de relaxation des mécanismes ferroélectriques ( $f \gg f_G, f_S$ ) d'une part et pour des fréquences très petites par rapport aux fréquences de relaxation des mécanismes des dipôles :  $f \ll f_G, f_S$  (rotation autour du grand axe des molécules) d'autre part [76].

Dans la phase  $S_A$ , la constante diélectrique complexe s'écrit tout simplement :

$$\epsilon^* (\omega, T) = \frac{\Delta \epsilon_{SA} (T)}{1+i\omega\tau_A} + \epsilon_\infty \quad (3)$$

Dans cette expression,  $\Delta\epsilon_{SA}$  représente l'amplitude diélectrique du mode mou dans la phase  $S_A$  ;  $\tau_A = 1/2\pi \cdot f_{SA}$  est le temps de relaxation correspondant à ce mode dans la phase  $S_A$ .  $\epsilon_\infty$  représente la somme des contributions des modes de polarisations et des autres mécanismes de hautes fréquences présents dans le système.

Nous reviendrons sur l'analyse des relations (2) et (3), quand nous développerons le modèle théorique ; ce dernier nous aidera à expliquer qualitativement les amplitudes et les fréquences de relaxation en fonction de la température des deux modes en question autour de la transition  $S_C^* - S_A$ .

Nous caractérisons ensuite, chaque mode dans les deux phases  $S_C^*$  et  $S_A$  et nous les étudierons séparément afin d'obtenir le maximum d'informations des propriétés diélectriques.

### III-1-3. Energie libre mettant en évidence les modes diélectriques

Nous allons maintenant décrire dans ce paragraphe un modèle théorique ancien basé sur un développement de Landau de la variation de la densité de l'énergie libre à la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre [58, 59, 60]. Ce modèle consiste à construire le potentiel thermodynamique (densité de l'énergie libre) à partir des paramètres d'ordres cités ci-dessus.

Nous considérons que les paramètres d'ordres auront les propriétés suivantes (en l'absence du champ électrique :  $\vec{E} = 0$ ).

$$\begin{aligned} \text{Dans la phase } S_C^* : \quad & \theta = \theta_q \\ & \varphi = q_0 \cdot z = \frac{2\pi}{p} \cdot z \\ & \vec{P} = \vec{P}_S \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dans la phase } S_A : \quad & \theta = 0 \\ & \vec{P} = \vec{P}_S = 0 \end{aligned}$$

où  $\theta$  est l'angle d'inclinaison des molécules par rapport à la normale aux couches,  $\varphi$  est l'angle azimutal qui tourne proportionnellement à  $z$ ,  $q_0 = \frac{2\pi}{p}$  est le vecteur d'onde et  $p$  est le pas de l'hélice dans la phase  $S_C^*$ .

$\vec{P}$  est le vecteur polarisation (ou paramètre d'ordre secondaire) ferroélectrique perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules. oz est un axe perpendiculaire aux plans smectiques qui sont parallèles au plan XY.

La projection du directeur de la molécule et de la polarisation sur les deux axes oX et oY, donne :

$$\theta = \theta_X + i\theta_Y \quad \text{et} \quad P = P_X + iP_Y$$

Pour alléger l'écriture des calculs qui suivent, nous avons supprimé le symbole  $\sim$  indiquant que ces quantités sont les nombres complexes associés à l'inclinaison et à la polarisation prenant en compte l'angle azimutal.

Nous allons maintenant donner l'énergie libre dans la phase  $S_C^*$  en fonction des paramètres d'ordres principaux et en fonction des couplages qui existent entre ces derniers, entre le champ électrique appliqué et le moment dipolaire :

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{a}{2} \theta \theta^* + \frac{b}{4} (\theta \theta^*)^2 + i \frac{\Lambda}{2} \left( \theta \frac{\partial \theta^*}{\partial z} - \theta^* \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \\ & + \frac{1}{2} K_{33} \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \theta^*}{\partial z} + \frac{1}{2\chi} P P^* - \frac{\mu}{2} \left( P \frac{\partial \theta^*}{\partial z} + P^* \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \\ & + i \frac{C}{2} (P \theta^* - P^* \theta) - \frac{1}{2} (P + P^*) E \end{aligned} \quad (4)$$

Avant de déterminer les états stables qui régissent les deux phases  $S_A$  et  $S_C^*$ , nous allons examiner rapidement le sens physique de chaque terme constituant l'expression (4) :

- $\theta = \theta_X + i\theta_Y$  est défini précédemment, et joue un rôle très important, fréquemment utilisé pour décrire la transition  $S_C^* - S_A$ .

Le coefficient a dépend linéairement de la température et s'écrit  $a = \alpha(T - T_0)$  avec  $\alpha > 0$ .

- Le terme qui contient le gradient :  $i \frac{\Lambda}{2} \left( \theta \frac{\partial \theta^*}{\partial z} - \theta^* \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)$  variant suivant l'axe oz est dit : l'invariant de Lifshitz qui rend compte de la structure hélicoïdale de la phase  $S_C^*$  suivant l'axe oz.  $\Lambda$  est le coefficient de Lifshitz supposé indépendant de la température.

- Le terme en gradient  $\frac{1}{2} K_{33} \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial \theta^*}{\partial z}$  est le terme de l'énergie élastique du système et  $K_{33}$  est la constante élastique.

- Le terme  $\frac{1}{2\chi} PP^*$  traduit l'énergie diélectrique du système  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique supposée indépendante de la température.

- Le terme en gradient :  $-\frac{\mu}{2} (P \frac{\partial \theta^*}{\partial z} + P^* \frac{\partial \theta}{\partial z})$  rend compte de l'effet flexoélectrique dû à une proportionnalité entre la polarisation, la courbure et la torsion de la molécule.  $\mu$  est le coefficient flexoélectrique.

- $i \frac{C}{2} (P\theta^* - P^*\theta)$  : tient compte du couplage entre le moment dipolaire (la polarisation) et l'inclinaison de l'axe optique ; on l'appelle le terme de couplage piézoélectrique ;  $C$  : est le coefficient piézoélectrique. Nous verrons par la suite que ce terme à une grande importance dans la réponse diélectrique dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$ .

- Le dernier terme est celui de l'énergie électrostatique due au champ électrique extérieur appliqué sur l'échantillon :  $-\frac{1}{2} (P^* + P) \cdot E$ . Ce terme est le résultat du couplage entre la polarisation et le champ électrique extérieur, est à l'origine des relaxations diélectriques.

### III-1-4. Détermination des états stables

#### A. Sans champ électrique

En l'absence du champ électrique, l'expression (4) de l'énergie thermodynamique s'écrit :

$$\Delta F = \frac{a}{2} |\theta|^2 + \frac{b}{4} |\theta|^4 + i \frac{\Lambda}{2} (\theta \frac{\partial \theta^*}{\partial z} - \theta^* \frac{\partial \theta}{\partial z}) + \frac{K_{33}}{2} |\frac{\partial \theta}{\partial z}|^2 + \frac{1}{2\chi} |P|^2 - \frac{\mu}{2} (P \frac{\partial \theta^*}{\partial z} + P^* \frac{\partial \theta}{\partial z}) + \frac{iC}{2} (P\theta^* - P^*\theta) \quad (5)$$

Les états stables de notre système en l'absence du champ électrique sont obtenus à l'aide des conditions d'équilibres suivantes :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial P^*} = 0 \quad (6a)$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \theta^*} = 0 \quad (6b)$$

L'angle d'inclinaison  $\theta$ , ainsi que la polarisation  $P$ , décrivent une hélice autour de l'axe  $oz$  ; nous pouvons les écrire sous cette forme :  $\theta = \theta_q e^{iqz}$  et  $P = P_q e^{iqz}$ . La minimisation de l'énergie libre par rapport à  $P^*$  (condition (6-a)) fournit donc :

$$P_q = i \chi (C + \mu \cdot q) \theta_q \quad (7)$$

L'équation (7) représente la polarisation à l'équilibre ( $E = 0$ ) dans la phase  $S_C^*$ . Elle est proportionnelle à l'angle d'inclinaison du directeur sur les couches smectiques. La direction de la polarisation est perpendiculaire à l'axe  $oz$  et décrit une hélice de pas hélicoïdal :  $p = 2\pi/q_0$ .

Cette polarisation, comme l'angle d'inclinaison, est naturellement nulle dans la phase  $S_A$  :  $\theta = 0$  et  $\vec{P} = 0$  pour  $\vec{E} = 0$ .

Compte tenu de la relation (7) de la polarisation, l'expression (5) de l'énergie libre peut encore s'écrire en fonction de la température, du vecteur d'onde et de l'angle d'inclinaison :

$$F(T, q, \theta_q) = [a + f(q)] \frac{\theta_q^2}{2} + \frac{b}{4} \theta_q^4 \quad (8)$$

où  $f(q)$  est une fonction de second degré en  $q$  et s'écrit :

$$f(q) = (K_{33} - \chi\mu^2) q^2 + 2(\Lambda - \mu\chi C) q - \chi C^2 \quad (9)$$

La minimisation de cette dernière expression par rapport au vecteur d'onde  $q : \frac{\partial f}{\partial q} = 0$ , fournit la valeur de  $q$  à l'équilibre :

$$q_0 = \frac{\chi\mu C - \Lambda}{K_{33} - \chi\mu^2} \quad (10a)$$

La relation (10-a) traduit la structure hélicoïdale de l'axe optique suivant l'axe  $oz$  dans la phase  $S_C^*$ .

Le pas hélicoïdal dans cette approximation est indépendant de la température, et vaut, en posant  $K = K_{33} - \chi\mu^2$  :

$$p = \frac{2\pi}{q_0} = 2\pi \frac{K}{\chi\mu C - \Lambda} \quad (10b)$$

En substituant l'expression (10a) du vecteur d'onde  $q_0$  dans la relation (8), en tenant compte de l'équation (9), on obtient alors :

$$F(T, q, \theta_q) = (a - \chi C^2 - Kq^2) \frac{\theta_q^2}{2} + b \frac{\theta_q^4}{4} \quad (11)$$

Finalement, la minimisation de cette énergie par rapport à l'angle d'inclinaison  $\theta_q$  fournit deux solutions de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$  :

- $\theta_q = 0$ , cette solution caractérise la phase  $S_A$ , pour laquelle l'axe optique est confondu avec la normale aux couches smectiques.

- La deuxième solution donne accès à cet angle dans la phase  $S_C^*$  :

$$\theta_q = \sqrt{-\frac{a_c}{b}} \quad (12)$$

où  $a_c = a - \chi C^2 - Kq_0^2 = \alpha (T - T_C)$  (13)

avec  $T_C = T_0 + \frac{1}{\alpha} (\chi C^2 + Kq_0^2)$  (14)

### **B. Application d'un champ électrique statique**

L'application d'un champ électrique statique sur l'échantillon parallèlement aux plans smectiques (perpendiculairement à l'axe de l'hélice) perturbe la structure hélicoïdale.

Ce champ induit une polarisation moyenne dans les couches smectiques ( $\langle P_i \rangle \neq 0$ ), il a pour effet, s'il est très intense, d'orienter le directeur perpendiculairement à cette polarisation. Pour déterminer les termes hors équilibre de l'angle d'inclinaison et de la polarisation induits sous champ, nous n'allons considérer que les termes linéaires par rapport au champ électrique.

Martinot Lagarde avait proposé une solution, en rajoutant un terme correctif de perturbation dû à l'application du champ électrique [59] :

$$\theta'(z) = \theta_q e^{iqz} + \delta\theta \quad (15a)$$

$$P'(z) = P_q e^{iqz} + \delta P \quad (15b)$$

où  $\theta_q$  et  $P_q$  sont donnés par les équations (12) et (7) en l'absence du champ électrique et :

$$\delta\theta = \theta_0 + \theta_{2q} e^{2iqz} \quad (16a)$$

$$\delta P = P_0 + P_{2q} e^{2iqz} \quad (16b)$$

Les expressions (16a) et (16b) sont respectivement les termes de l'angle et de la polarisation induits par l'application du champ électrique.

Pour rester dans le domaine linéaire, nous allons considérer des champs faibles, ce qui permet de négliger les termes d'ordres supérieurs en  $\theta_0$ ,  $\theta_{2q}$ ,  $P_0$  et  $P_{2q}$ , et donc de limiter l'expression de l'énergie libre.

La contribution du terme flexoélectrique à la polarisation spontanée électrique de la phase  $S_C^*$  ne joue aucun rôle dans la constante diélectrique statique ( $\mu = 0$ ) [62]. Nous pouvons aussi écrire l'énergie libre totale en deux termes :  $F = F(E = 0) + \Delta F$ , où  $F(E = 0)$  est donné par l'expression (11) en l'absence du champ électrique.  $\Delta F$  est la nouvelle contribution à l'énergie libre apportée par l'application du champ électrique et s'écrit après développement (en tenant compte des équations (15) et (16)) :

$$\begin{aligned} \Delta F = & \frac{\theta_0^2}{2} (a + 2b \theta_q^2) + \frac{\theta_{2q}^2}{2} (a + 2b \theta_q^2) + b \theta_q^2 \theta_0 \theta_{2q} \\ & + \frac{1}{2\chi} (P_0^2 + P_{2q}^2) - C(P_0 \theta_0 + P_{2q} \theta_{2q}) - E P_0 \end{aligned} \quad (17)$$

### B-1- Dans la phase SA

Dans la phase SA, seules les contributions de l'angle d'inclinaison induit " $\theta_0$ " et de la polarisation induite " $P_0$ " rentrent en jeu. En prenant  $\theta_q = 0$ , l'énergie libre donnée dans l'expression (17) se transforme dans cette phase ( $T > T_C$ ) en :

$$\Delta F_0 = a \frac{\theta_0^2}{2} + \frac{P_0^2}{2\chi} - C P_0 \theta_0 - E P_0 \quad (18)$$

En présence du champ électrique suivant la direction ox, l'équilibre est donné par :

$$\frac{\partial \Delta F_0}{\partial \theta_0} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial \Delta F_0}{\partial P_0} = 0$$

Ces deux conditions fournissent les états stables suivants :

$$\theta_0 = \frac{\chi C}{a - \chi C^2} \cdot E = \frac{\chi C}{\alpha(T - T_C) + K q_0^2} \cdot E \quad (20)$$

et

$$P_0 = \chi (E + C \theta_0) \quad (21)$$

L'expression (21) n'est rien d'autre que la polarisation totale induite qui met en évidence deux effets : le premier est un effet diélectrique ( $\chi E$ ), le deuxième terme est dû à l'effet électroclinique ( $\chi C \theta_0$ ) dans la phase SA [77, 78]. Pour des champs électriques faibles et donc des angles d'inclinaison faibles, l'angle d'inclinaison induit dans la phase SA est proportionnel au champ électrique appliqué.

En introduisant le coefficient électroclinique " $e_C$ ", l'angle d'inclinaison induit (relation (20)) peut s'écrire :  $\theta_0 = e_C \cdot E$

avec

$$e_C = \frac{\partial \theta_0(E)}{\partial E} = \frac{\chi C}{\alpha(T - T_C) + K q_0^2} \quad (22)$$

La polarisation induite est aussi proportionnelle au champ électrique extérieur :

$$P_0 = \left( \chi + \frac{\chi^2 C^2}{\alpha(T - T_C) + K q_0^2} \right) E \quad (23)$$

La relation (23) est la somme de deux contributions, le premier terme est dû à la contribution diélectrique ( $\chi E$ ), le deuxième terme est dû à la contribution électroclinique :  $(\chi^2 C^2 / \alpha (T - T_C) + K q_0^2)$ . E, dans la phase  $S_A$  [77, 78]. La polarisation électroclinique induite par le champ électrique est quadratique en  $\chi C$  et a le même signe que E.

Le coefficient électroclinique  $e_C$  (équation (22)) est inversement proportionnel à la température ; pour une transition  $S_C^* - S_A$ , ce coefficient augmente quand la température diminue, puis atteint sa valeur maximale à la température  $T_C$  de transition.

La relation de la polarisation induite sous champ électrique uniforme peut nous fournir, enfin l'amplitude de la constante diélectrique dans la phase  $S_A$  paraélectrique (en ne tenant pas compte du terme diélectrique) :

$$\Delta\epsilon_{SA} = 4\pi \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2 + \alpha(T - T_C)} \quad (24)$$

L'amplitude de ce mécanisme H.F. (mode mou) a le même comportement que celui du coefficient électroclinique dans la phase  $S_A$  ( $T > T_C$ ) et à la température de transition  $T = T_C$ .

### B-2- Dans la phase $S_C^*$

La minimisation de l'énergie libre (expression (17)) par rapport à  $\theta_0$ ,  $P_0$ ,  $\theta_{2q}$  et  $P_{2q}$  fournit un système de quatre équations. La combinaison de ces dernières donne :

$$\left| \begin{array}{l} \theta_0 (a + 2b \theta_q^2 - \chi C^2) + b \theta_q^2 \theta_{2q} = \chi C E \\ \theta_{2q} (a + 2b \theta_q^2 - \chi C^2) + b \theta_q^2 \theta_0 = 0 \end{array} \right. \quad (25)$$

En posant  $\theta^+ = \theta_0 + \theta_{2q}$  et  $\theta^- = \theta_0 - \theta_{2q}$ , le système d'équations (25) devient :

$$\left| \begin{array}{l} \theta^+ (a + 3b \theta_q^2 - \chi C^2) = \chi C E \\ \theta^- (a + b \theta_q^2 - \chi C^2) = \chi C E \end{array} \right. \quad (26)$$

En tenant compte des expressions (12) et (13), on peut écrire les modes propres  $\theta^+$  et  $\theta^-$  en fonction du champ électrique appliqué :

$$\left| \begin{array}{l} \theta^+ = \frac{\chi C}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \cdot E \end{array} \right. \quad (27)$$

$$\left| \begin{array}{l} \theta^- = \frac{\chi C}{Kq_0^2} \cdot E \end{array} \right. \quad (28)$$

Nous identifions l'expression (27) de  $\theta^+$  au mode mou (soft mode). Si le terme en  $Kq_0^2$  est très faible devant  $2\alpha(T_C - T)$  ( $Kq_0^2 \ll 2\alpha (T_C - T)$ ), l'amplitude de ce mode dans la phase  $S_C^*$  est deux fois plus petite que celle obtenue dans la phase  $S_A$  (expression (20)). Nous identifions, enfin le mode propre représenté par  $\theta^-$  (expression (28)) au mode de Goldstone.

L'attribution de  $\theta^+$  et  $\theta^-$  aux modes mou et Goldstone est expliqué en appendice à la fin de ce chapitre.

La détermination des deux modes propres (équations (27) et (28)) en fonction du champ électrique peut donner accès à la détermination de la polarisation induite dans la phase  $S_C^*$  ferroélectrique. En effet, la minimisation de l'énergie libre (équation (17)) par rapport à  $P_0$  fournit :

$$P_0 = \chi E \left(1 + C \frac{\theta_0}{E}\right) \quad (29)$$

La contribution totale donnée par le mode mou et le mode de Goldstone (en tenant compte des expressions (27) et (28)) s'écrit :

$$\theta^+ + \theta^- = 2\theta_0 = \left( \frac{\chi C}{Kq_0^2} + \frac{\chi C}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \right) \cdot E \quad (30)$$

En substituant cette dernière expression à celle donnée par la relation (29) nous aboutissons, enfin à la polarisation totale induite :

$$P_0 = \left[ \chi + \frac{1}{2} \left( \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2} + \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \right) \right] \cdot E \quad (31)$$

La contribution totale de la constante diélectrique dans la phase  $S_C^*$  est donc immédiat :

$$\Delta \epsilon_C^* = \Delta \epsilon_G + \Delta \epsilon_S = 2\pi \left( \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2} + \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \right) \quad (32)$$

où  $\Delta \epsilon_G$  et  $\Delta \epsilon_S$  sont respectivement les amplitudes diélectriques du mode de Goldstone (mécanisme basses fréquences) et du mode mou (mécanismes hautes fréquences).

A la température de transition  $T_C$ , de la phase  $S_C^*$  vers la phase  $S_A$ , les deux contributions du mode de Goldstone et du mode mou sont égales. L'expression (24) de l'amplitude du mode mou dans la phase  $S_A$  et l'expression (32) de l'amplitude totale du mode de Goldstone et du mode mou dans la phase  $S_C^*$  fournissent alors l'amplitude maximale à la température  $T_C$  de transition :

$$\Delta \epsilon_C^* (T_C) = \Delta \epsilon_{SA} (T_C) = 4\pi \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2} \quad (33)$$

### III-1-5. Réponse dynamique du système

#### A. Dans la phase $S_A$

La réponse dynamique dans la phase  $S_A$  sera étudiée en superposant deux champs électriques :

- Le premier est le champ électrique continu appliqué à l'échantillon, parallèlement aux plans smectiques :  $E_0$
- Le deuxième est le champ électrique de mesure qui permettra d'étudier la phase  $S_A$  en régime sinusoïdal :

$$E_m = \delta E_0 e^{i\omega t}$$

La contribution totale apportée par l'application des champs électriques sur l'échantillon s'écrit donc :

$$E_T = E_0 + E_m = E_0 + \delta E_0 e^{i\omega t} \quad (34)$$

Nous écrivons les deux paramètres d'ordres régissant cette phase  $S_A$ , sous les champs électriques statique et de mesure sous la forme :

$$\theta = \theta_0 + \delta\theta \quad (35a)$$

$$P = P_0 + \delta P \quad (35b)$$

En substituant les deux expressions (35a) et (35b) dans la relation (18) de l'énergie libre dans la phase  $S_A$ , nous obtenons l'énergie libre totale sous  $E_0$  et  $E_m$ .

$$\Delta F_T = \Delta F_0 + \Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_E \quad (36)$$

où

$$\Delta F_0 = \frac{a}{2} \theta_0^2 + \frac{P_0^2}{2\chi} - C P_0 \theta_0 - E_0 P_0 \quad (37a)$$

$$\Delta F_1 = (a \theta_0 - C P_0) \delta\theta + \left(\frac{P_0}{\chi} - C \theta_0 - E_0\right) \delta P \quad (37b)$$

$$\Delta F_2 = \frac{a}{2} \delta\theta^2 + \frac{\delta P^2}{2\chi} - C \delta\theta \delta P \quad (37c)$$

$$\Delta F_E = -\delta E_0 e^{i\omega t} (P_0 + \delta P) \quad (37d)$$

Les valeurs d'équilibres de l'angle d'inclinaison induit  $\theta_0$  et de la polarisation induite  $P_0$  du système, en présence du champ électrique continu, sont obtenues en minimisant l'expression de l'énergie libre donnée par l'expression (37a) par rapport à  $\theta_0$  et  $P_0$  respectivement :

$$\left| \begin{array}{l} a \theta_0 - C P_0 = 0 \\ \frac{P_0}{\chi} - C \theta_0 - E_0 = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (38a) \\ (38b) \end{array}$$

Ce système, des deux équations, implique que  $\Delta F_1 \equiv 0$  (équation (37b)).

La densité d'énergie libre due à l'application du champ électrique de mesure  $\delta E_0 e^{i\omega t}$ , est obtenue seulement par la somme des deux expressions données par (37c) et (37d), d'où

$$\Delta F_2 + \Delta F_E = \frac{a}{2} \delta\theta^2 + \frac{\delta P^2}{2\chi} - C \delta\theta \delta P - \delta E_0 e^{i\omega t} (P_0 + \delta P) \quad (39)$$

Pour étudier la réponse dynamique du système, dans la phase  $S_A$ , nous allons maintenant faire appel aux équations de Landau - Khalatnikov qui s'écrivent :

$$\left| \begin{array}{l} \gamma_{SA} \frac{\partial}{\partial t} \delta\theta = - \frac{\partial}{\partial \delta\theta} (\Delta F_2 + \Delta F_E) \\ 0 = - \frac{\partial}{\partial \delta P} (\Delta F_2 + \Delta F_E) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (40a) \\ (40b) \end{array}$$

où  $\gamma_{SA}$  est la viscosité rotationnelle du mode mou (soft mode) dans la phase  $S_A$ . Dans l'équation (40b), nous avons supposé que le couple visqueux lié à la polarisation est négligeable par rapport à celui introduit par le couple dû à l'angle d'inclinaison ( $\gamma_{PA} = 0$ ).

En posant l'angle et la polarisation induits par le champ électrique de mesure sous une forme de type :

$$\delta\theta = \delta\theta_0 e^{i\omega t} \quad \text{et} \quad \delta P = \delta P_0 e^{i\omega t};$$

les conditions données par les équations de Landau - Khalatnikov ((40a) et (40b)) fournissent le système de deux équations suivantes :

$$(a + i \omega \gamma_{SA}) \delta \theta_0 - C \delta P_0 = 0 \quad (41a)$$

$$- C \delta \theta_0 + \frac{1}{\chi} \delta P_0 = \delta E_0 \quad (41b)$$

La première équation de ces dernières nous permet d'obtenir :

$$\delta \theta_0 = \frac{C}{a + i \omega \gamma_{SA}} \delta P_0 \quad (42)$$

qui donne, en fait, la relation entre l'angle induit et la polarisation induite par le champ électrique de mesure dans l'échantillon. En substituant l'expression (42) de l'angle induit dans la relation (41b), nous trouvons la relation qui lie la polarisation induite et le champ électrique de mesure :

$$\delta P_0 = \left[ \frac{\chi^2 C^2}{a - \chi C^2 + i \omega \gamma_{SA}} + \chi \right] \delta E_0 \quad (43)$$

L'expression (43) de la polarisation induite peut aussi s'écrire :

$$\frac{\delta P_0}{\delta E_0} = \frac{\chi^2 C^2}{a - \chi C^2} \left[ \frac{1}{1 + i \omega \frac{\gamma_{SA}}{a - \chi C^2}} \right] + \chi \quad (44)$$

En identifiant cette expression à l'expression (3) (§ III-1-2), nous pouvons tirer respectivement l'amplitude de la constante diélectrique ( $\Delta \epsilon_{SA}$ ) et le temps de relaxation ( $\tau_A$ ) du mode mou dans la phase  $S_A$  :

$$\Delta \epsilon_{SA} = 4\pi \frac{\chi^2 C^2}{a - \chi C^2} = 4\pi \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2 + \alpha(T - T_C)} \quad (45)$$

$$\tau_A = \frac{\gamma_{SA}}{a - \chi C^2} = \frac{\gamma_{SA}}{Kq_0^2 + \alpha(T - T_C)} \quad (46)$$

Compte tenu de :  $\tau_A = 1/2 \pi \cdot f_{SA}$  et à partir de l'expression (46), nous pouvons, enfin obtenir la fréquence critique de relaxation de ce mécanisme dans la phase  $S_A$  :

$$f_{SA} = \frac{1}{2\pi \gamma_{SA}} [\alpha(T - T_C) + Kq_0^2] \quad (47)$$

Nous remarquons que l'expression (47) donnant la fréquence de relaxation diélectrique du mode mou est une fonction linéaire de la température. Pour la séquence de type  $S_C^* - S_A$ , et à la température de transition  $T_C$  de la phase  $S_A$  vers la phase  $S_C^*$ , la fréquence de relaxation de l'effet électroclinique passe par un minimum, quant à son amplitude elle atteint sa valeur maximale (expression (33)).

Le produit de l'amplitude et de la fréquence de relaxation diélectrique (relations (45) et (47) permet d'exprimer la viscosité du mode mou dans la phase  $S_A$  :

$$\gamma_{SA} = 2 \cdot \frac{\chi^2 C^2}{f_{SA} \Delta \epsilon_{SA}} \quad (48)$$

Nous constatons d'après cette dernière équation, que si nous connaissons les deux constantes  $\chi$  et  $C$ , soient respectivement la constante diélectrique du système correspondant aux très grandes fréquences et le coefficient piézoélectrique d'une part, l'amplitude et la fréquence de relaxation du mode mou dans la phase  $S_A$  (expérimentalement) d'autre part, nous pouvons évaluer la viscosité rotationnelle de ce mode de relaxation [79].

Notre dispositif expérimental nous permet de déterminer  $\Delta \epsilon_{SA}$  et  $f_{SA}$ , mais le terme en  $\chi C$  reste inconnu, ce qui nous empêche donc d'évaluer la viscosité rotationnelle du mode mou dans la phase  $S_A$ .

Gouda et Col ont évalué la viscosité rotationnelle  $\gamma_{SA}$  en fonction de la température, en déterminant expérimentalement le coefficient électroclinique ( $e_C = \frac{\theta_0}{E}$ ) et l'amplitude du mode dans la phase  $S_A$  ( $\Delta \epsilon_{SA}$ ) [79].

Loin de  $T_C$  et dans la phase  $S_A$ ,  $\gamma_{SA}$  varie lentement quand la température diminue vers la phase  $S_C^*$ . A l'approche de  $T_C$ , cette viscosité subit une augmentation brusque.

**B. Dans la phase  $S_C^*$**

La réponse dynamique dans la phase  $S_C^*$  ferroélectrique sera étudiée en régime alternatif. Nous prenons pour le champ électrique extérieur de mesure appliqué à l'échantillon une forme de type :  $E_m = \delta E_0 e^{i\omega t}$ . Pour respecter une réponse dynamique linéaire, nous allons supposer l'amplitude du champ électrique  $\delta E_0$  de mesure très petite.

La nouvelle énergie libre du système, peut s'écrire, en tenant compte de l'expression (17) comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta F' = & \frac{\delta\theta'}{2} (a + 2b\theta_q^2) + \frac{\delta\theta'^2}{2} (a + 2b\theta_q^2) + b\theta_q^2 \delta\theta' \delta\theta_{2q}' \\ & + \frac{1}{2\chi} (\delta P'^2 + \delta P_{2q}'^2) - C (\delta P' \delta\theta' + \delta P_{2q}' \delta\theta_{2q}') \\ & - \delta E_0 (\delta P' + \delta P_{2q}') e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (49)$$

Nous écrivons les perturbations apportées par le champ électrique de mesure, de l'angle et la polarisation induits sous la forme suivante :  $\delta\theta' = \delta\theta e^{i\omega t}$ ;  $\delta P' = \delta P e^{i\omega t}$ ;  $\delta\theta_{2q}' = \delta\theta_{2q} e^{i\omega t}$  et  $\delta P_{2q}' = \delta P_{2q} e^{i\omega t}$ .

Comme dans la phase  $S_A$ , nous allons appliquer les équations dynamiques de Landau - Khalatnikov :

$$\gamma_i \frac{\partial}{\partial t} \delta\theta' = - \frac{\partial \Delta F'}{\partial \delta\theta} \quad (50a)$$

$$0 = - \frac{\partial \Delta F'}{\partial \delta P'} \quad (50b)$$

$$\gamma_i \frac{\partial}{\partial t} \delta\theta_{2q}' = - \frac{\partial \Delta F'}{\partial \delta\theta_{2q}'} \quad (50c)$$

$$0 = - \frac{\partial \Delta F'}{\partial \delta P_{2q}'} \quad (50d)$$

où  $\gamma_i$  est la viscosité rotationnelle dans la phase  $S_C^*$  qui peut être liée au mode mou ( $\gamma_i = \gamma_S$ ) ou au mode de Goldstone ( $\gamma_i = \gamma_G$ ).

En appliquant ces quatre conditions sur l'expression (49) de l'énergie libre, nous obtenons un système de quatre équations ; leur combinaison fournit deux relations très importantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\delta\theta + \delta\theta_{2q}) [a + 3b \theta_q^2 - \chi C^2 + i \omega \gamma_1] = \chi C \delta E \\ (\delta\theta - \delta\theta_{2q}) [a + b \theta_q^2 - \chi C^2 + i \omega \gamma_1] = \chi C \delta E \end{array} \right. \quad (51a)$$

$$\quad \quad \quad (51b)$$

$\theta_q$  est l'angle d'inclinaison des molécules sur les couches smectiques en l'absence du champ électrique, il est donné par l'équation (12).

En posant  $\delta\theta^+ = \delta\theta + \delta\theta_{2q}$  et  $\delta\theta^- = \delta\theta - \delta\theta_{2q}$  et en tenant compte des relations (12) et (13), nous obtenons les deux modes propres induits sous champ :

$$\delta\theta^+ = \frac{\chi C}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \left\{ \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_S}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)}} \right\} \delta E \quad (52)$$

$$\delta\theta^- = \frac{\chi C}{Kq_0^2} \left\{ \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_G}{Kq_0^2}} \right\} \delta E \quad (53)$$

Nous identifions l'expression (52) de  $\delta\theta^+$  au mode mou (ou soft mode) dans la phase  $S_C^*$  en régime dynamique.  $\delta\theta^-$  est le mode propre correspondant au mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$  en régime dynamique (expression (53)).

Nous remarquons que pour un régime statique ( $\omega = 0$ ), nous retrouvons les relations (27) et (28) représentant respectivement le mode mou et le mode de Goldstone en régime statique.

La contribution totale du mode mou et du mode de Goldstone est obtenue en sommant les deux expressions (52) et (53) :

$$\delta\theta = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\chi C}{Kq_0^2} \left[ \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_G}{Kq_0^2}} \right] + \frac{\chi C}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \left[ \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_S}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)}} \right] \right\} \delta E \quad (54)$$

qui donne l'amplitude de l'angle induit en fonction du champ électrique appliqué.

La polarisation induite peut aussi s'écrire en fonction du champ électrique, en tenant compte de :  $\delta P = \chi(1 + C \frac{\delta\theta}{\delta E}) \delta E$ , d'où :

$$\delta P = \left[ \chi + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2} \left[ \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_G}{Kq_0^2}} \right] + \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \left[ \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_S}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)}} \right] \right\} \right] \delta E \quad (55)$$

La relation (55) traduit la polarisation totale induite des deux contributions qui correspondent au mode de Goldstone et au mode mou sous le champ électrique :

$$\delta P = \delta P_G + \delta P_S \quad (56)$$

où

$$\delta P_G = \frac{1}{2} \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2} \left( \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_G}{Kq_0^2}} \right) \delta E \quad (57)$$

et

$$\delta P_S = \frac{1}{2} \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \left( \frac{1}{1 + i \frac{\omega \gamma_S}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)}} \right) \delta E \quad (58)$$

En comparant ces deux équations à l'expression (2) (§ III-1-2) de la constante diélectrique complexe dans la phase  $S_C^*$ , nous déduisons alors respectivement :

$$\Delta \epsilon_G = 2\pi \cdot \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2} \quad (59)$$

$$\tau_G = \frac{\gamma_G}{Kq_0^2} \quad (60)$$

$$\Delta \varepsilon_S = 2\pi \cdot \frac{\chi^2 C^2}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \quad (61)$$

$$\tau_S = \frac{\gamma_S}{Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)} \quad (62)$$

Les relations (59) et (60) représentent respectivement l'amplitude du mode de Goldstone et le temps de relaxation de ce mode. Les expressions (61) et (62) sont respectivement l'amplitude et le temps de réponse du mode mou dans la phase  $S_C^*$ .

Compte tenu de  $\tau_G = \frac{1}{2\pi f_G}$  et de  $\tau_S = \frac{1}{2\pi f_S}$ , nous pouvons déduire respectivement les fréquences de relaxation diélectrique du mode de Goldstone ( $f_G$ ) et du mode mou ( $f_S$ ), à partir des relations (60) et (62) :

$$f_G = \frac{K}{2\pi \gamma_G} q_0^2 \quad (63)$$

et 
$$f_S = \frac{1}{2\pi \gamma_S} [Kq_0^2 + 2\alpha (T_C - T)] \quad (64)$$

La relation (64) donnant la fréquence de relaxation diélectrique du mode mou en phase  $S_C^*$ , est une fonction linéaire de la température. Sa pente est deux fois plus importante que celle obtenue en phase  $S_A$  (expression (47)).

En négligeant le terme flexoélectrique, et compte tenu de l'expression (8) ( $P \sim \chi C \theta$ ), la combinaison des expressions (59) et (63) peut donner le produit de l'amplitude et de la fréquence de relaxation diélectrique du mode de Goldstone en phase  $S_C^*$  :

$$\Delta \varepsilon_G \cdot f_G = \frac{1}{\gamma_G} \left(\frac{P}{\theta}\right)^2 \quad (65)$$

cette expression montre qu'il est possible de déterminer la valeur expérimentale de la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone  $\gamma_G$ , en mesurant expérimentalement les quatre quantités :  $\Delta \varepsilon_G$ ,  $f_G$ ,  $\theta$  et  $P$ .

Nous pouvons aussi écrire la relation (59) de l'amplitude du mode de Goldstone en fonction de  $K$ ,  $P$ ,  $\theta$  et  $q_0 = 2\pi/p$  :

$$\Delta \varepsilon_G = \frac{2\pi}{K} \left( \frac{P}{q_0 \theta} \right)^2 \quad (66)$$

A partir des expressions de l'amplitude du mode mou (expression (61)) et de la fréquence de relaxation de ce mode (expression (64)) nous pouvons calculer la viscosité rotationnelle du mode mou  $\gamma_S$  dans la phase  $S_C^*$  :

$$\Delta \varepsilon_S \cdot f_S = \frac{1}{\gamma_S} \left( \frac{P}{\theta} \right)^2 \quad (67)$$

### C. Comparaison des deux modes

Dans la phase  $S_C^*$ , le mode de Goldstone (mécanisme B.F.) a une amplitude très importante comparée à celle obtenue dans le mode mou (mécanisme H.F.). En effet, c'est essentiellement la déformation de l'hélice qui limite l'amplitude des oscillations du dipôle ferroélectrique en rotation (coefficient  $Kq^2$  dans l'expression (59)), et l'élasticité associée est relativement faible (il n'est pas très difficile de déformer l'hélice). A l'inverse pour le mode mou (soft mode), les oscillations du dipôle en module sont associées à des oscillations de l'angle d'inclinaison  $\theta$  ; c'est la modification de cet angle qui limite l'amplitude des oscillations. L'élasticité associée (coefficient  $\alpha(T_C - T)$  dans l'expression (61)) est beaucoup plus grande que précédemment : en effet, les modifications de l'angle d'inclinaison  $\theta$ , tendent à faire varier l'épaisseur des couches et nécessitent une énergie importante.

C'est pour la même raison que le mode mou (soft mode) est un mécanisme hautes fréquences (H.F.) comparé au mode de Goldstone qui est un mécanisme basses fréquences (B.F.) : le rappel élastique du mode mou est beaucoup plus ferme que celui du mode de Goldstone : rapport des fréquences de relaxation des deux modes ( $f_G/f_S$ ) est moins élevé que celui des amplitudes ( $\Delta \varepsilon_G/\Delta \varepsilon_S$ ) car la viscosité rotationnelle liée au mode mou  $\gamma_S$  est souvent supérieure à celle liée au mode de Goldstone  $\gamma_G$ .

A une transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre, l'amplitude du mode mou croît vers des valeurs comparables à celles du mode de Goldstone ; ceci s'explique par la diminution de l'angle d'inclinaison  $\theta$  ; les oscillations de l'angle  $\theta$  modifient alors l'épaisseur des couches smectiques.

Les amplitudes et les fréquences de relaxation du mode de Goldstone et du mode mou d'un composé ayant une transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre sont données pour exemple en figure III-4.

On remarquera les nettes différences des amplitudes et des fréquences des deux modes, le pic que présente le mode mou à la température  $T_C$  de transition, et les variations linéaires des fréquences de relaxation et de l'inverse de l'amplitude du mode mou de part et d'autre de  $T_C$ . Ce composé a été étudié au C.H.S. et publié par C. Legrand [80].

Des études semblables ont été réalisées par de nombreux auteurs [17, 65, 81, 82] dans le cas de transitions  $S_C^* - S_A$  du second ordre.

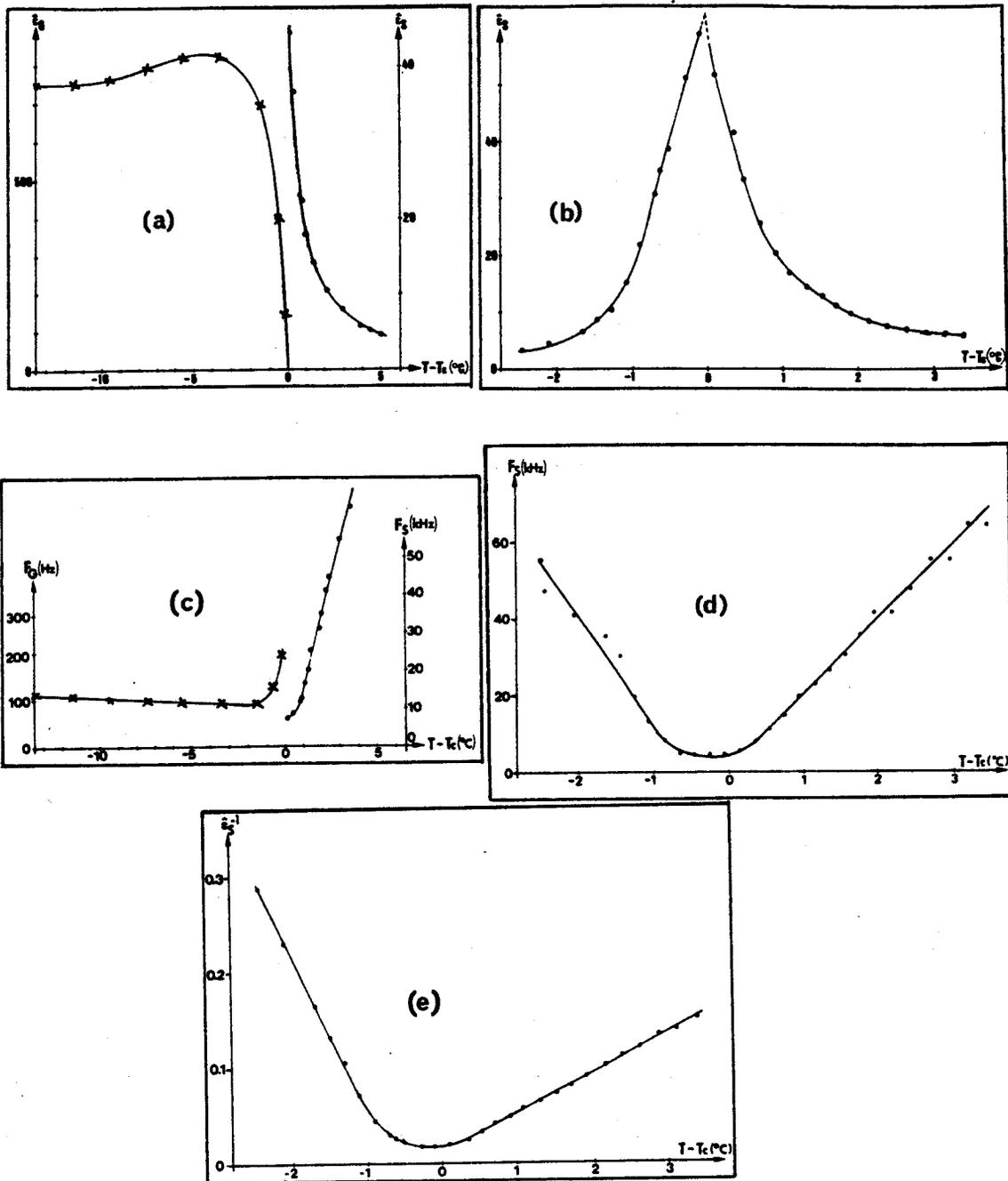


Figure III-4: Variations en fonction de la température de l'amplitude du mode de Goldstone (\*) et du mode mou (•) {(a) et (b)} ; fréquences de relaxation du mode de Goldstone (\*) et du mode mou (•) {(c) et (d)} autour de la transition  $S_C^* - S_A$ . Variation de l'inverse de l'amplitude du mode mou de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$  {(e)}, [80].

## **III-2. Méthodes expérimentales**

Le dispositif de mesure des permittivités diélectriques a été décrit en détail dans le mémoire de la thèse de A. Mkadmi au Centre Hyperfréquence et semiconducteur (C.H.S.) [83]. Nous le décrivons ici succinctement.

L'échantillon doit être orienté dans des géométries bien particulières : géométrie plane enroulée et géométrie plane déroulée ; nous décrivons les principales étapes qui précèdent la caractérisation diélectrique des cristaux liquides ferroélectriques en particulier le dispositif de mesure utilisé pour cet effet.

### **III-2-1. Dispositif de mesure**

La réalisation et la conception d'une nouvelle cellule a permis de faire des mesures de relaxations diélectriques sur une large gamme de fréquences allant du continu à  $10^6$  Hz. Cette cellule de mesure est transparente et constituée par des lames de verre dont l'une des faces est conductrice par un dépôt d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain (I.T.O.). La partie où se croisent les lames de verre forme la partie active de la cellule, équivalente à un condensateur plan dont les dimensions sont connues.

Le réglage de l'épaisseur de la cellule de mesure est réalisé à l'aide d'une vis micrométrique UZ 80 MS 01 + GS, permettant un déplacement vertical de la lame supérieure constituant le condensateur plan de quelques microns à quelques centaines de microns. Les déplacements effectués peuvent être obtenus par un capteur relié au compteur CV. 18.

La détermination de l'épaisseur de la cellule de mesure peut être évaluée facilement, à partir de la mesure de la cellule à vide ( $e = \epsilon_0 \cdot S/Ca$ ) "Ca" est la capacité active de la cellule, S est la surface de la partie active des lames constituant le condensateur, et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85$  pF/m).

Les propriétés électriques du condensateur plan étant connues, l'échantillon à étudier est inséré ensuite par capillarité entre les deux lames de verre déjà traitées par un surfactant (P.V.A.) permettant l'obtention de géométries planes.

La cellule de mesure, est ensuite isolée thermiquement à l'aide de filtres anti-caloriques de façon à éviter les fuites de chaleur et réduire par conséquent le gradient de température dans l'échantillon.

La cellule transparente de mesure permet également le contrôle de l'orientation de l'échantillon dans la géométrie souhaitée à l'aide d'un microscope polarisant.

Cette façon de faire, permet non seulement de réaliser des mesures diélectriques, mais aussi de contrôler simultanément nos orientations, dans chaque phase qui présente le composé à caractériser, et enfin de déterminer les températures de transition des phases à partir des observations de texture au microscope polarisant entre polariseur et analyseur croisés.

Le dispositif de mise en température des échantillons dans la gamme de température désirée s'effectue à l'aide d'un régulateur programmeur "EUROTHERM 822", pilotable par un régulateur HP 9826 A permettant une automatisation complète de l'ensemble du dispositif.

Le chauffage de la cellule est réalisée par des résistances chauffantes branchées sur les deux côtés du corps de la cellule. Le capteur pour la mesure de température est une sonde à résistance au platine (Pt 100) placée le plus près possible de l'échantillon à étudier.

Le dispositif utilisé pour la caractérisation diélectrique dans la gamme de fréquence 5 Hz - 1 GHz est constitué de deux analyseurs d'impédances commerciaux : HP 4192 A - HP 4191 A, fonctionnant respectivement dans la bande de fréquence 5Hz - 13 MHz et 1 MHz - 1 GHz.

La cellule de mesure où est inséré le matériau, est reliée successivement à chaque analyseur à l'aide d'un commutateur.

L'ensemble est commandé par un calculateur HP 9826 A permettant une automatisation complète de l'ensemble du dispositif. Il pilote, en effet, les analyseurs d'impédance, traite les informations transmises par ces derniers pour en déduire la permittivité complexe et enfin permet le tracé des spectres d'absorption, de dispersion et des diagrammes de Cole - Cole sur une table traçante.

### **III-2-2. Etude expérimentale sans champ statique**

La caractérisation diélectrique des cristaux liquides ferroélectriques nécessite l'obtention d'orientations d'échantillons dans des géométries bien précises.

Ces géométries peuvent être obtenues, soit par un traitement des surfaces par un surfactant, soit par l'application d'un champ électrique extérieur.

Dans notre étude diélectrique, nous nous sommes intéressés essentiellement à l'alignement des molécules par un surfactant au niveau des surfaces de la cellule de mesure contenant l'échantillon à caractériser.

L'orientation planaire est obtenue de la façon suivante : un surfactant commercial le P.V.A. (Poly vinyl alcool) est déposé sur les lames de verre à la tournette (4000 tours/mn). Pour fixer ce surfactant sur les surfaces des lames et le conserver pendant la durée des expériences, nous procédons, ensuite à un séchage dans une étuve pendant une heure à une température à peu près égale à 160° C. Les lames de verre, sont enfin frottées sur un tissu abrasif propre. Le frottement ou le polissage unidirectionnel soigneux des lames de verre en contact avec un cristal liquide, induit un alignement de l'axe optique de celui-ci, sensiblement parallèle à la direction de frottement.

Pour une séquence de phases  $S_C^*$  -  $S_A$  - I, la cellule est portée à la température de la phase isotrope (I). Le produit est introduit par capillarité entre les deux lames de verre. La température est maintenue ainsi pendant quelques minutes, afin que toute la préparation soit dans la phase Isotrope. L'échantillon est ensuite lentement refroidi ( $\sim 1^\circ \text{ C/mn}$ ) jusqu'à la température de la phase  $S_A$  ; la présence des coniques focales très allongées occupant toute la surface de la préparation prouve la bonne qualité de la géométrie planaire : les couches smectiques sont alors perpendiculaires au plan des lames de verre et l'axe optique des molécules est dans le plan de la préparation [5, 9, 84, 85] (figure III-5).

Si on continue à baisser lentement la température, on transite vers la phase smectique C chirale ( $S_C^*$ ) qui se caractérise par l'apparition des stries de "chiralisation" perpendiculaires à la direction des coniques focales et régulièrement espacées entre elles. Dans cette phase d'orientation pseudo-planaire, les plans des couches smectiques sont perpendiculaires aux plans des lames, l'axe de l'hélice est dans le plan de la préparation, donc parallèle au plan des lames de verre. L'axe optique des molécules tourne autour de l'axe de l'hélice et adopte une structure en hélice (figure III-6).

Pour favoriser l'orientation des molécules dans la géométrie planaire enroulée, l'épaisseur de la cellule doit être suffisante pour permettre la formation de l'hélice.

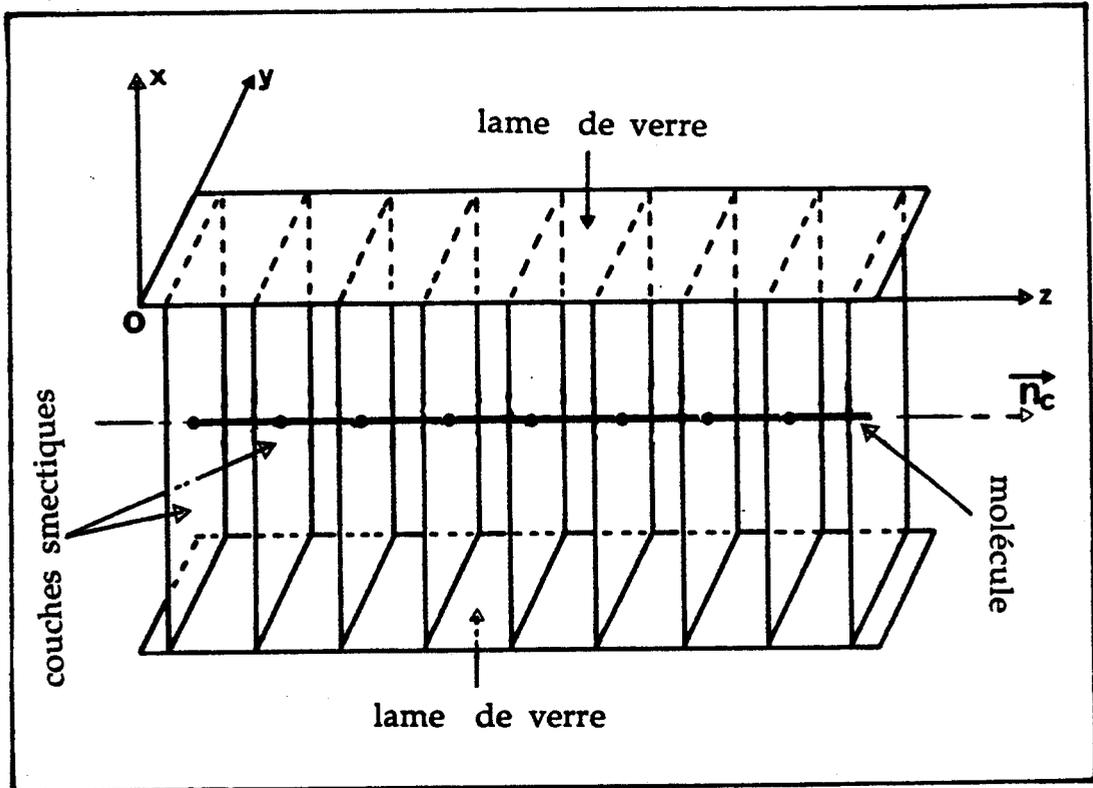


Figure III-5 : Géométrie planaire de la phase  $S_A$ .

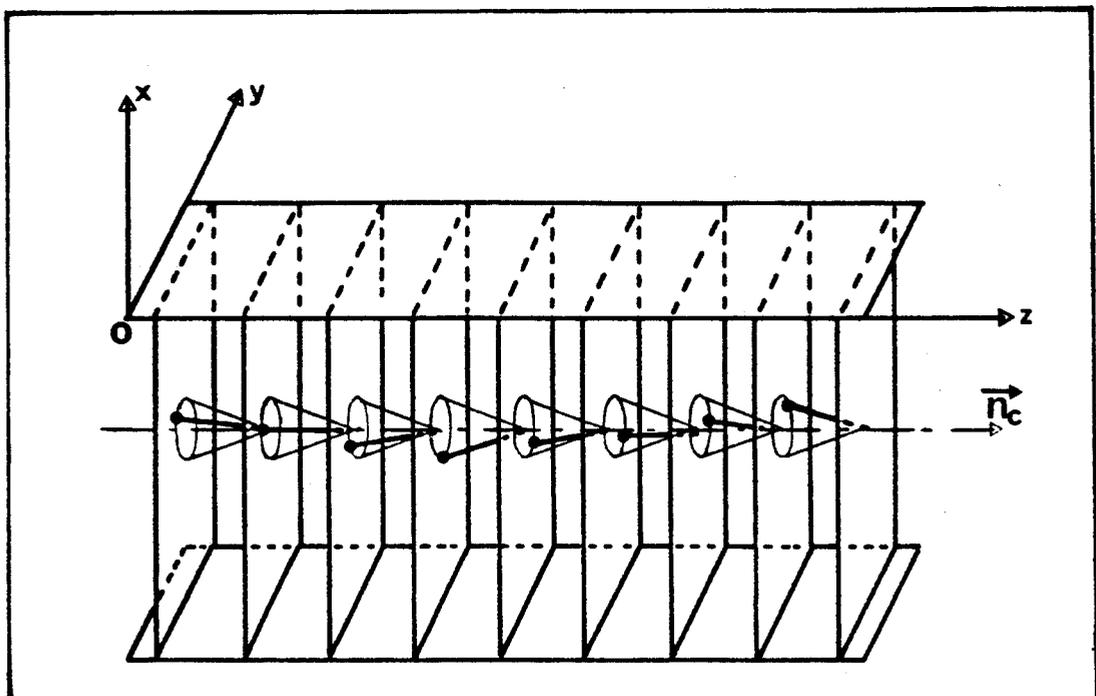


Figure III-6 : Géométrie pseudo-planaire de la phase  $S_C^*$ .

Pour les composés présentant la séquence de phases  $S_C^* - N^* - I$ , nous procédons de la même façon que précédemment pour obtenir des préparations bien orientées.

Généralement, l'obtention d'échantillons orientés dans la géométrie planaire enroulée de la phase  $S_C^*$ , pour ce type de transition, se révèle très délicate. L'amélioration de l'orientation des molécules sur les surfaces dans la phase  $S_C^*$  dans cette séquence est obtenue par application d'un champ électrique continu qu'on supprime aussitôt que la préparation est déroulée. La suppression du champ électrique se traduit par un retour à la situation initiale, où la préparation est de texture planaire enroulée, mais cette fois-ci, mieux orientée.

L'orientation de l'échantillon dans la géométrie planaire enroulée, nous permet de mettre en évidence les modes suivants : loin de la température  $T_C$  de transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre ; seul le mode de Goldstone (mode B.F.) existe, étant donné que le mode mou y a une amplitude négligeable et est située à de très hautes fréquences. A l'approche de  $T_C$  les deux modes apparaissent simultanément et finissent même par se confondre parce que l'amplitude du mode B.F. de Goldstone diminue et que l'amplitude du mode mou (mode H.F.) augmente ; et inversement, la fréquence du mode B.F. augmente alors que celle du mode H.F. diminue. Le mode de Goldstone B.F. disparaît totalement en phase  $S_A$  où le seul mécanisme qui subsiste est le mode mou.

### III-2-3. Etude expérimentale sous champ statique

La même cellule contenant le cristal liquide ferroélectrique qui a servi pour l'étude des caractéristiques diélectriques du mécanisme B.F. dans la phase  $S_C^*$  et H.T. dans la phase  $S_A$ , est utilisée pour caractériser le mode H.F. dans les deux phases.

#### A. Mode mou dans la phase $S_C^*$

La mise en évidence du mode mou dans la phase  $S_C^*$ , nécessite l'élimination des variations d'orientation du vecteur de polarisation. Ceci peut être réalisé, en superposant au champ oscillant, un champ statique suffisant (Bias) supérieur au champ critique, ce qui a pour effet un déroulement de l'hélice dans la phase  $S_C^*$  [6, 71, 73, 86, 87]. Le déroulement de cette hélice et le blocage de l'orientation des dipôles se traduit par l'extinction complète du mode de Goldstone (mécanisme B.F.). Le seul mécanisme H.F. (soft mode) est ainsi visualisé.

Sur les figures III-7a et III-7b, nous présentons l'effet d'une tension de polarisation continue suffisante sur un échantillon  $S_C^*$  orienté dans la géométrie planaire : la préparation est de géométrie planaire enroulée, lorsqu'aucune tension continue n'est appliquée sur la cellule (figure III-7a) ; l'application d'une tension continue suffisante sur la préparation fait disparaître les stries de chiralisation (caractéristiques de la structure en hélice dans la phase  $S_C^*$ ), on obtient ainsi une préparation de géométrie planaire déroulée (figure III-7b). Ce processus est réversible : si la tension de polarisation continue est coupée, ces stries réapparaissent (Tension continue = 0 volt).

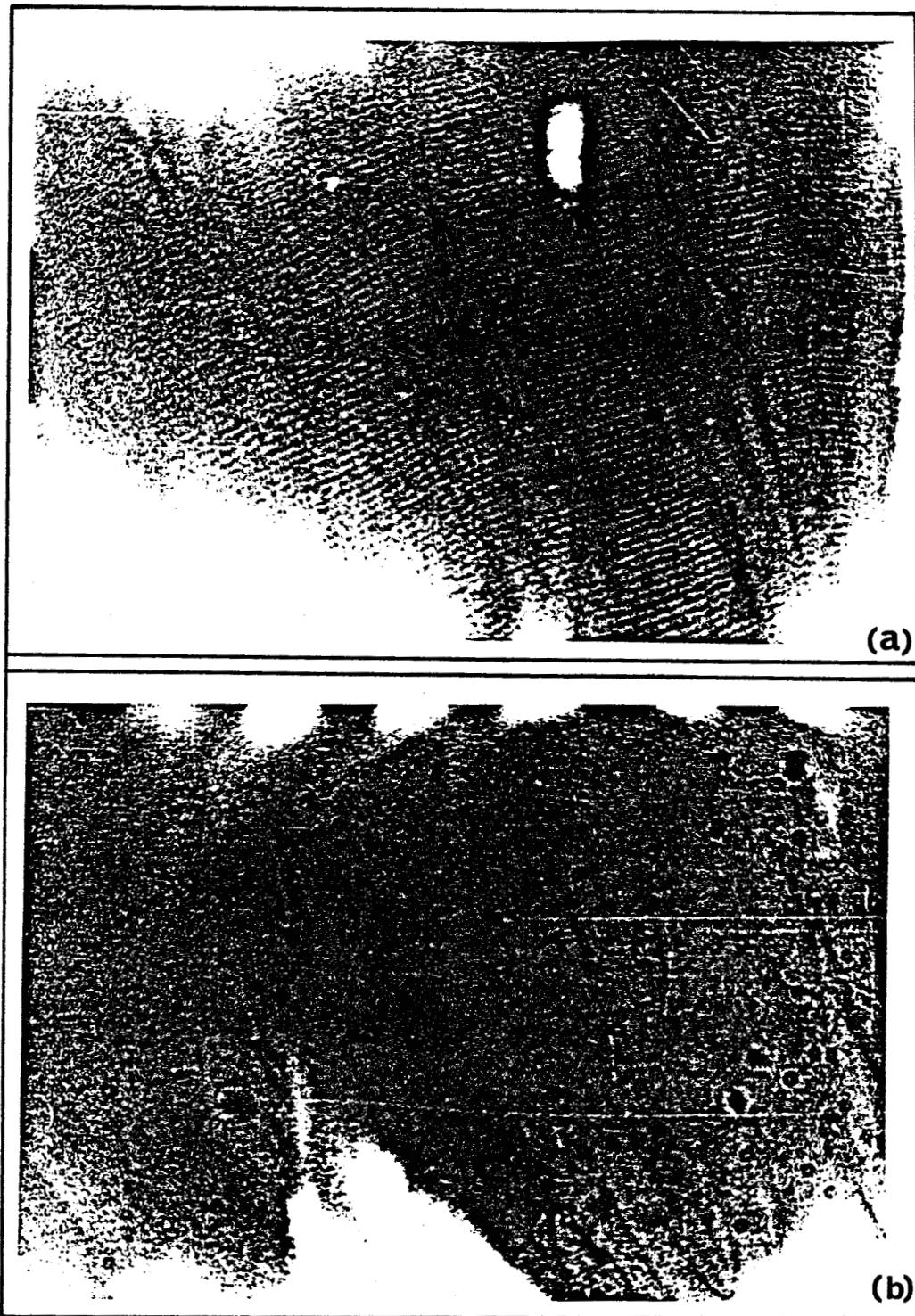
### **B. Mécanisme H.F. ou mode mou dans la phase $S_A$**

Le mécanisme de relaxation hautes fréquences (mode mou) qui existe dans la phase  $S_C^*$  ferroélectrique est aussi observé dans la phase  $S_A$  paraélectrique. Si sa fréquence critique de relaxation est de quelques KHz dans la phase  $S_C^*$ , elle peut atteindre des centaines de KHz dans la phase  $S_A$  [79, 84, 88]. L'amplitude de ce mécanisme, d'après l'expression (24), diminue lorsqu'on s'éloigne de la température  $T_C$  de transition tandis que sa fréquence augmente linéairement avec une pente en principe deux fois plus faible qu'en phase  $S_C^*$  [79, 89].

#### **III-2-4. Remarque**

L'étude des caractéristiques diélectriques du mécanisme H.F. (mode mou), dans la phase  $S_A$  est donc réalisée par deux procédures : sans champ statique (sans bias § III-2-2), avec un champ statique (avec bias § III-2-3).

Les résultats des deux études seront différents : sans tension de polarisation continue (Tension continue, les molécules oscillent autour de leur position d'équilibre  $\theta = 0$  ; avec une tension de polarisation continue suffisante, on provoque un effet électroclinique [77, 78], donc un angle  $\theta_0$  (dû à la tension de polarisation continue) autour duquel le directeur oscille sous l'effet du champ alternatif. L'amplitude de ce mécanisme sera donc inférieure au précédent et sa fréquence critique de relaxation supérieure.



*Figure III-7 : Stries de chiralisation en absence d'une tension continue (a) ;  
Disparition des stries de chiralisation sous l'action d'une tension  
de polarisation continue suffisante (b).*

*Echantillon  $n = 10$  ;  $X = H$*

## APPENDICE

Nous allons dans cet appendice expliquer les raisons pour lesquelles, nous avons identifié (§ III-1-4 (B-2) les modes propres  $\theta^+$  et  $\theta^-$  respectivement au mode mou et au mode de Goldstone.

Sur la figure (1- (a)), nous avons représenté la projection de la polarisation spontanée  $P_S$  dans le plan origine  $z = 0$  ( $Oz$  est l'axe de l'hélice, perpendiculaire aux couches smectiques) pour un pas d'hélice, quand le champ électrique  $\vec{E}$  est nul. Dans cette configuration, nous allons considérer quatre situations principales :

- $P_S (z = 0)$  est orientée selon  $ox^+$  ; numéroté 1 sur la figure (1)
- $P_S (z = p/4)$  est orientée selon  $oy^-$  ; numéroté 2 sur la figure (1)
- $P_S (z = p/2)$  est suivant l'axe  $ox^-$  ; numéroté 3 sur la figure (1)
- $P_S (z = 3p/4)$  est suivant l'axe  $oy^+$  ; numéroté 4 sur la figure (1)

La figure (1- (b)) donne la présentation de la projection de la polarisation spontanée  $P_S$  sur le plan origine ( $z = 0$ ), en présence d'un champ électrique  $\vec{E}$ . Ce dernier est orienté parallèlement aux plans smectiques, donc suivant l'axe  $ox$ . Dans ce cas, nous constatons que la polarisation spontanée se trouve augmentée (1') et diminuée (3') en amplitude pour  $z = 0$  et  $p/2$  ; subit une rotation négative (2') pour  $p/4$  et positive (4') pour  $z = 3p/4$ .

A champ électrique nul, on peut déduire que la fonction  $\theta$  de  $z$  décrit une hélice, et vaut :  $\theta_q e^{iqz}$ .

A champ électrique non nul, en première approximation, les variations d'amplitudes et de rotations de la polarisation  $P_S$  constatées ci-dessus justifient une fonction  $\theta(z)$  de la forme :

$$\theta = \theta_q e^{iqz} (1 + \alpha \cos qz) e^{-i\Delta\phi \sin qz} \quad (1)$$

où  $(1 + \alpha \cos qz)$  est un terme de modulation d'amplitude de l'angle d'inclinaison  $\theta$  et de la polarisation spontanée  $P_S$  : par définition ce terme traduit le mode mou ou soft mode. Le terme en  $e^{-i\Delta\phi \sin qz}$  représente le terme de

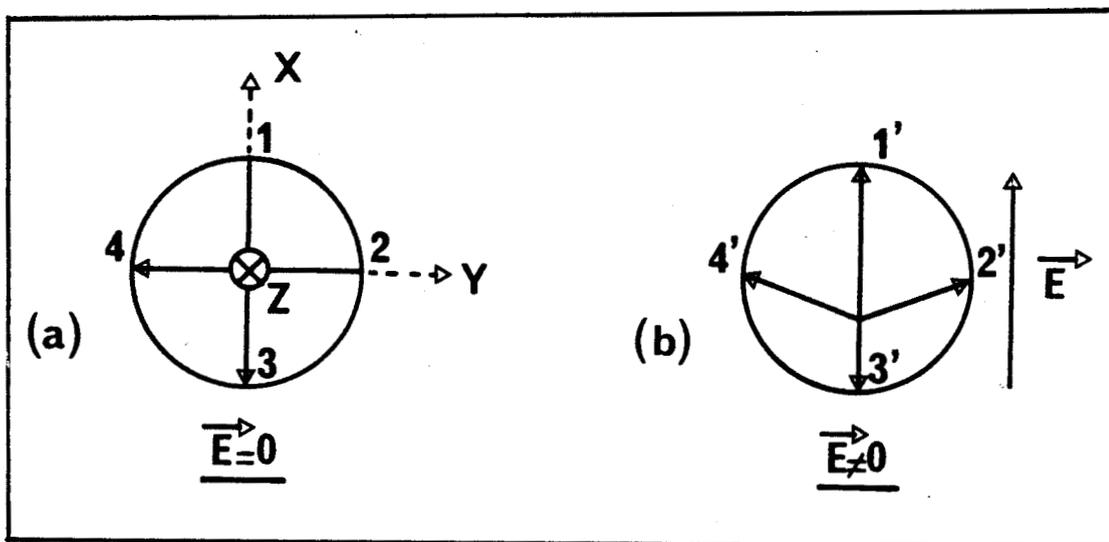


Figure 1 : Effet d'un champ sur la polarisation spontanée dans les différentes couches ; a :  $\vec{E} = 0$  et b :  $\vec{E} \neq 0$ .

Les dipôles ferroélectriques (1, 3) et (2, 4) dans le cas  $\vec{E} = 0$  sont modifiés respectivement en module (1', 3') et en orientation (2', 4') quand  $\vec{E} \neq 0$ .

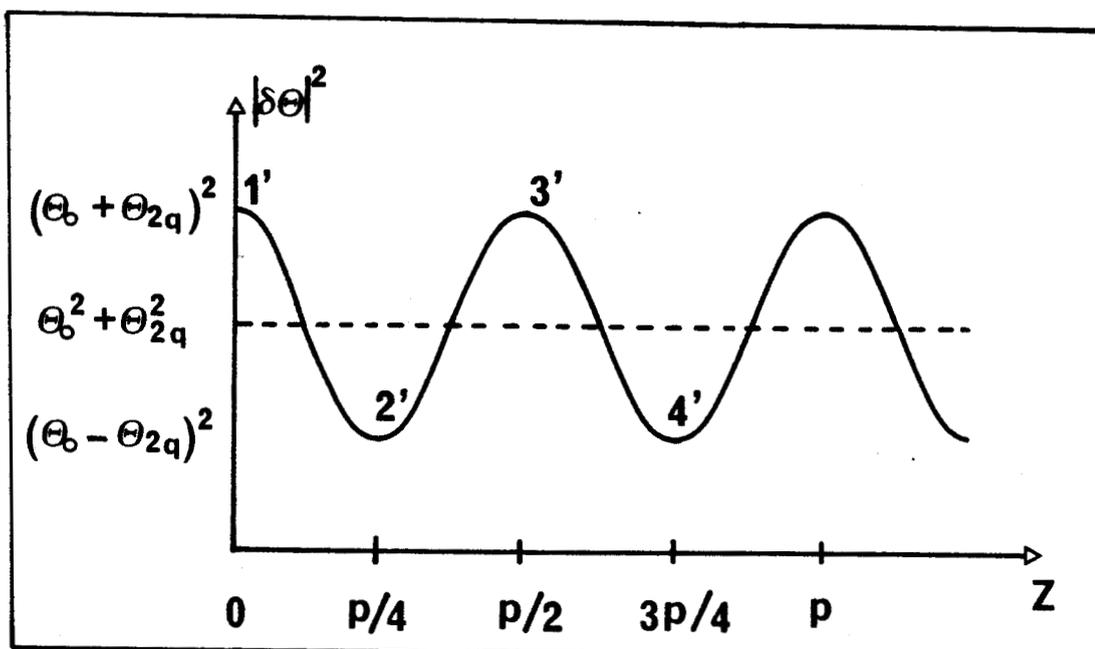


Figure 2 : Variation de l'amplitude de l'angle induit en fonction de z. La modification de l'angle  $\theta$  est maximum pour 1' et 3' ( $\theta^+ = \theta_0 + \theta_{2q}$ ), minimum pour 2' et 4' ( $\theta^- = \theta_0 - \theta_{2q}$ ).

Le vecteur d'onde de la déformation est  $2q$  ; on retrouve bien les déformations des deux modes donnés en début du paragraphe.

modulation de la phase de  $\theta$  qui correspond à la rotation de  $P_s$  : par définition c'est le mode de Goldstone.

Nous développons dans un premier temps la relation ci-dessus (en tenant compte de  $e^{ix} = 1 + ix + \dots$ ) :

$$\theta = \theta_q e^{iqz} \left(1 + \alpha \frac{e^{iqz} + e^{-iqz}}{2}\right) \left(1 - i \Delta\varphi \frac{e^{iqz} - e^{-iqz}}{2i}\right) \quad (2)$$

En négligeant les termes supérieurs en  $qz$ , l'expression (2) s'écrit encore :

$$\theta = \theta_q e^{iqz} \left(1 + \alpha \frac{e^{iqz} + e^{-iqz}}{2} - \Delta\varphi \frac{e^{iqz} - e^{-iqz}}{2}\right) \quad (3)$$

L'expression (3) traduit la contribution totale apportée par l'application du champ électrique parallèlement aux plans smectiques (perpendiculairement à l'axe  $oz$ ).

Après développement, la dernière relation prend la forme suivante :

$$\theta = \theta_q e^{iqz} + \frac{\theta_q}{2} (\alpha + \Delta\varphi) + \frac{\theta_q}{2} (\alpha - \Delta\varphi) e^{2iqz} \quad (4)$$

On reconnaît dans l'expression (4), le terme dû à l'hélice  $\theta_q e^{iqz}$  en absence du champ électrique ( $\alpha = \Delta\varphi = 0$ ) ; les deux derniers termes rendent compte de la présence du champ électrique ( $\alpha \neq 0$  et  $\Delta\varphi \neq 0$ ).

En identifiant cette expression, aux équations (15) et (16) introduites au début du chapitre, nous aboutissons aux deux relations suivantes :

$$\theta_0 = \frac{\theta_q}{2} (\alpha + \Delta\varphi) \quad (5a)$$

$$\theta_{2q} = \frac{\theta_q}{2} (\alpha - \Delta\varphi) \quad (5b)$$

ou encore

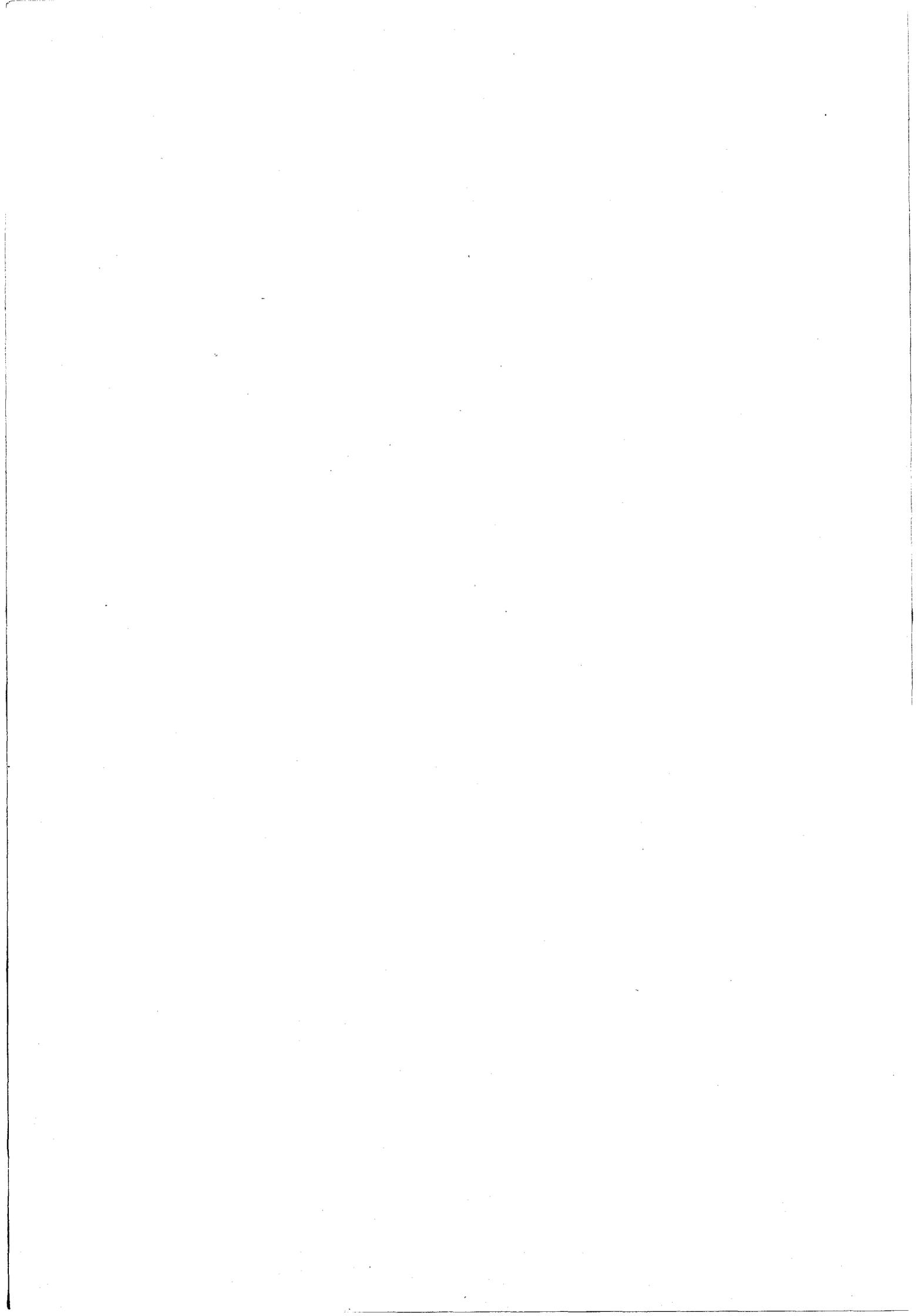
$$\theta_0 + \theta_{2q} = \theta_q \cdot \alpha \quad (6a)$$

$$\theta_0 - \theta_{2q} = \theta_q \cdot \Delta\varphi \quad (6b)$$

Ces deux équations, ne sont rien d'autre que l'amplitude respectivement, du mode mou ( $\theta_0 + \theta_{2q} \sim \alpha$ ) et du mode de Goldstone ( $\theta_0 - \theta_{2q} \sim \Delta\varphi$ ). Dans le paragraphe III-1-4 (B-2), ces termes sont notés respectivement  $\theta^+ = \theta_0 + \theta_{2q}$  pour le mode mou et  $\theta^- = \theta_0 - \theta_{2q}$  pour le mode de Goldstone.

## CHAPITRE 4

**Résultats expérimentaux concernant  
une série de composés à très grande  
variation du pas. Influence du pas  
d'hélice sur les modes diélectriques.**

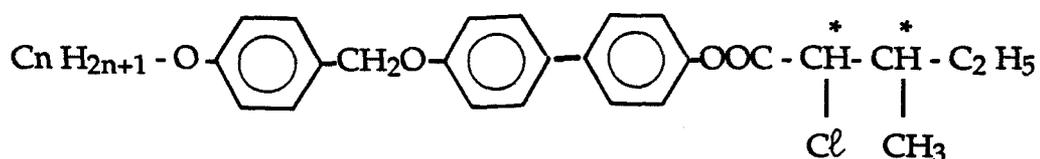


### IV-1. Les substances étudiées : variations de leur pas, de l'inclinaison, de la polarisation spontanée en fonction de la température

Nous présentons sous forme de tableau (figure IV-1) les caractéristiques importantes (formule chimique générale, séquences et températures de phases) de cette série constituée de six produits à longueur de chaîne  $C_n H_{2n+1}$  où  $n$  croît de 7 à 12.

Ces produits ont été synthétisés au Centre de Recherche Paul Pascal (C.R.P.P) dans le but d'obtenir des composés smectiques  $C^*$  de grande polarisation en plaçant des groupements transverses très polaires sur le carbone asymétrique ( $-C^*$ ), le plus près possible du coeur de la molécule [90].

Cette famille de six produits ( $n = 7$  à  $12$ ) présente une phase  $S_C^*$  assez large (40 à  $50^\circ C$ ) et une transition de type  $S_C^* - S_A$  (figure IV-1). Cette série de produits présente une transition  $S_C^* - S_A$  peu fréquente, du premier ordre.



n	K	$S_F^*$	$S_C^*$	$S_A$	I
7	. 104	. 106	. 138	. 147,5	.
8	. 98	. 104	. 139	. 148	.
9	. 85	-	. 134	. 144	.
10	. 89	. 104	. 138	. 146	.
11	. 88	-	. 138	. 142	.
12	. 92	-	. 137	. 143	.

*Figure IV-1 : Formule chimique générale.  
Séquences et températures de phases*

#### IV-1-1. Variations inhabituelles du pas de l'hélice dans la phase $S_C^*$

Le pas de l'hélice de ces composés a été mesuré, en fonction de la température, à l'aide de la méthode de Grandjean - Cano [37, 38].

Nous avons pu constater la variation très originale de ce pas d'hélice. Le pas hélicoïdal présente une inversion au milieu de la phase  $S_C^*$  pour deux des composés et de très grandes variations pour les quatre autres.

##### IV-1-1-a. Cas des composés à chaîne courte ( $n = 7$ et $8$ )

La variation en fonction de la température, du pas de torsion des composés à chaîne courte ( $n = 7$  et  $8$ ) est illustrée sur la figure IV-2.

Nous remarquons que la variation du pas hélicoïdal est inhabituelle.

- $n = 7$  : A basses températures, le pas est quasi-constant ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), puis diverge quand la température augmente, reste très grand sur un large domaine de température ( $\sim 10^\circ \text{C}$ ). A partir de  $122^\circ \text{C}$ , le pas de torsion commence à diminuer, puis s'immobilise à une valeur à peu près égale à  $5 \mu\text{m}$ .

La mesure du sens du pouvoir rotatoire permet d'affirmer qu'il s'agit d'une inversion du sens de l'hélice dans la phase  $S_C^*$  ferroélectrique : à température inférieure à  $120^\circ \text{C}$  environ, le sens de l'enroulement de l'hélice est gauche ; au delà elle est droite.

A l'approche de la transition  $S_C^* - S_A$ , nous n'avons pas observé la chute brutale du pas de l'hélice  $S_C^*$ , observé habituellement à une transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre ; sans doute à cause du caractère premier ordre de la transition.

- Pour le composé où  $n = 8$ , nous observons la même variation : le pas hélicoïdal s'inverse au milieu de la phase  $S_C^*$  (figure (IV-2)).

##### IVI-1-1-b. Cas des composés à chaîne longue ( $n = 9$ à $12$ )

Pour les composés où  $n = 9$  et  $11$ , le pas de torsion est faible à basses températures ( $\sim 0,3 \mu\text{m}$ ), reste constant sur  $10^\circ \text{C}$ , puis croît spectaculairement (figure IV-2) et reste très grand sur  $10$  à  $20^\circ \text{C}$  avant la transition  $S_C^* - S_A$ . Dans la gamme de température où le pas est faible, nous assistons au phénomène de la réflexion sélective dans le visible ; cette réflexion est observée pour le vert-rouge.

Pour les autres produits ( $n = 10$  à  $12$ ), la variation du pas hélicoïdal en fonction de la température, ressemble beaucoup à celle observée pour les

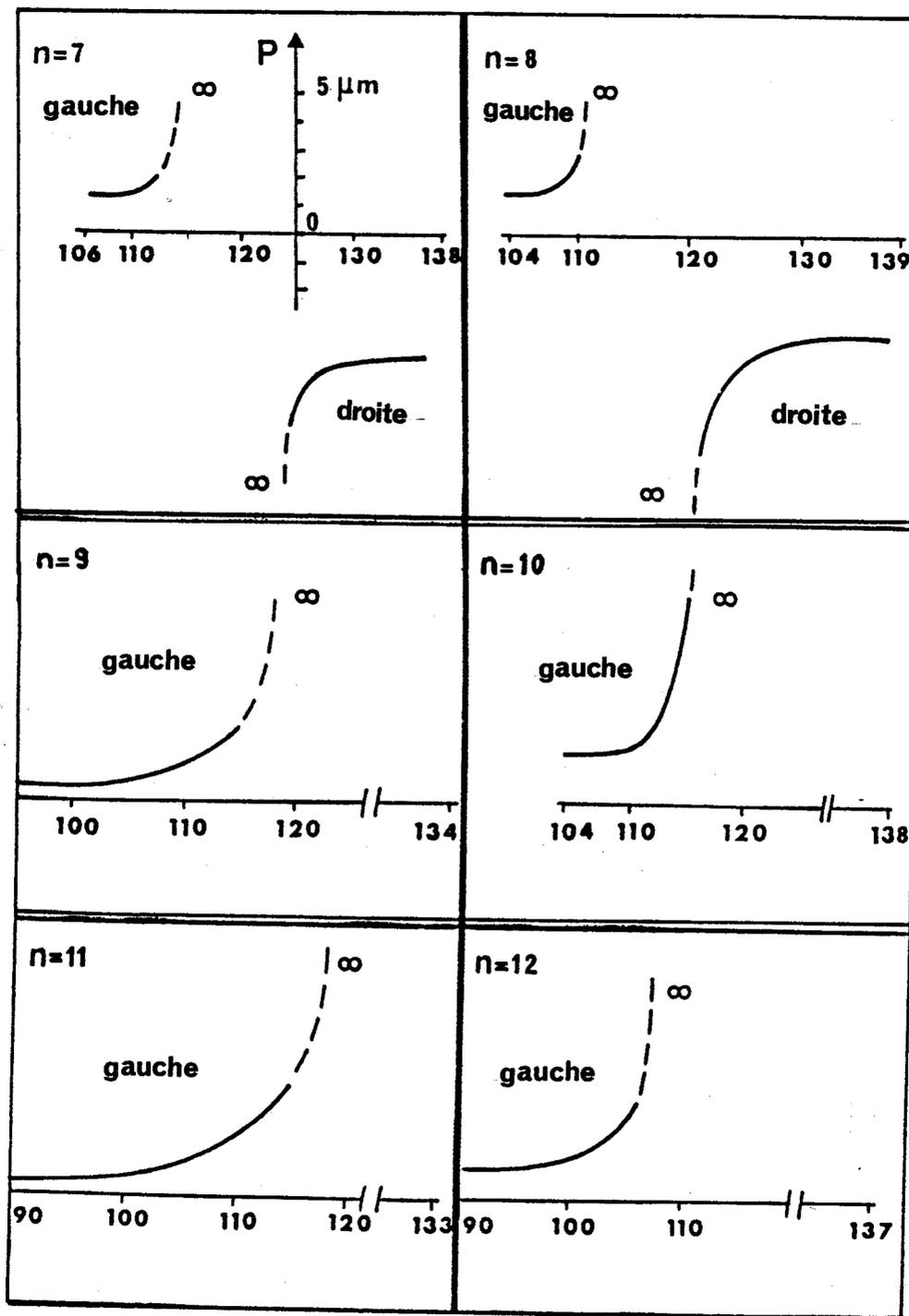
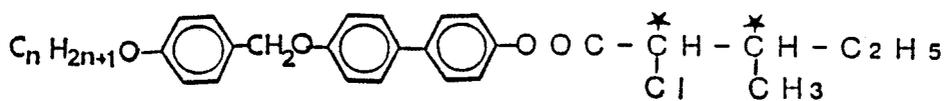


Figure IV-2 : Variation du pas de l'hélice en fonction de la température

substances  $n = 9$  et  $11$  ; les valeurs mesurées sont cependant plus importantes : dans le domaine de basses températures, elles sont de l'ordre du micron ; ces composés ne donnent pas lieu à de la réflexion sélective.

De même que pour les deux premiers composés ( $n = 7$  et  $8$ ), il n'a pas été observé de chute du pas à l'approche de la transition  $S_C^* - S_A$ , sur ces quatre derniers composés ( $n = 9$  à  $12$ ).

#### IV-1-2. Angle d'inclinaison $\theta$ et polarisation spontanée $P_S$ concernant un composé à chaîne courte ( $n = 8$ )

Nous avons voulu contrôler si les anomalies constatées pour le pas hélicoïdal sont accompagnées ou non d'anomalies de l'angle d'inclinaison  $\theta$  des molécules sur les couches smectiques et de la polarisation spontanée  $P_S$ .

La mesure de ces deux paramètres ( $\theta$  et  $P_S$ ) en fonction de la température a été effectuée par l'équipe de C.R.P.P. (Bordeaux). Les résultats obtenus sur le composé où  $n = 8$  sont représentés sur la figure IV-3. Les valeurs de la polarisation spontanée  $P_S$  sont très reproductibles à la même température ; les valeurs de l'angle d'inclinaison  $\theta$  le sont moins, et sont peu précises ( $\pm 3^\circ$ ). Nous pouvons cependant remarquer que les variations de l'angle  $\theta$  et de la polarisation spontanée  $P_S$  ne présentent aucune anomalie majeure.

Contrairement à ce que nous observons pour des transitions  $S_C^* - S_A$  du second ordre, où les paramètres d'ordre primaire et secondaire ( $\theta$  et  $P_S$ ) s'annulent à la transition  $S_C^* - S_A$ , nous remarquons ici que  $\theta$  et  $P_S$  présentent une discontinuité à  $T = T_C$ , à cause du caractère premier ordre de la transition. Cet ordre de transition a été confirmé par des mesures d'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.), l'enthalpie de transition de la transition  $S_C^* - S_A$  vaut  $\Delta H_{S_C^* - S_A} = 0,11$  Kcal/mole : c'est une transition du premier ordre, mais toutefois assez faiblement énergétique.

Loin de  $T_C$ , dans la phase  $S_C^*$  ferroélectrique ce composé présente une grande polarisation :  $P_S \sim 200$  nC/cm<sup>2</sup> à  $T_C - T = 35^\circ$  C. A l'approche de la température  $T_C$  de transition,  $P_S$  diminue jusqu'à  $46$  nC/cm<sup>2</sup> avant de s'annuler en phase  $S_A$ . La polarisation spontanée  $P_S$  très importante de ce composé nous laisse espérer un effet électroclinique important [77, 78] en phase  $S_A$ .

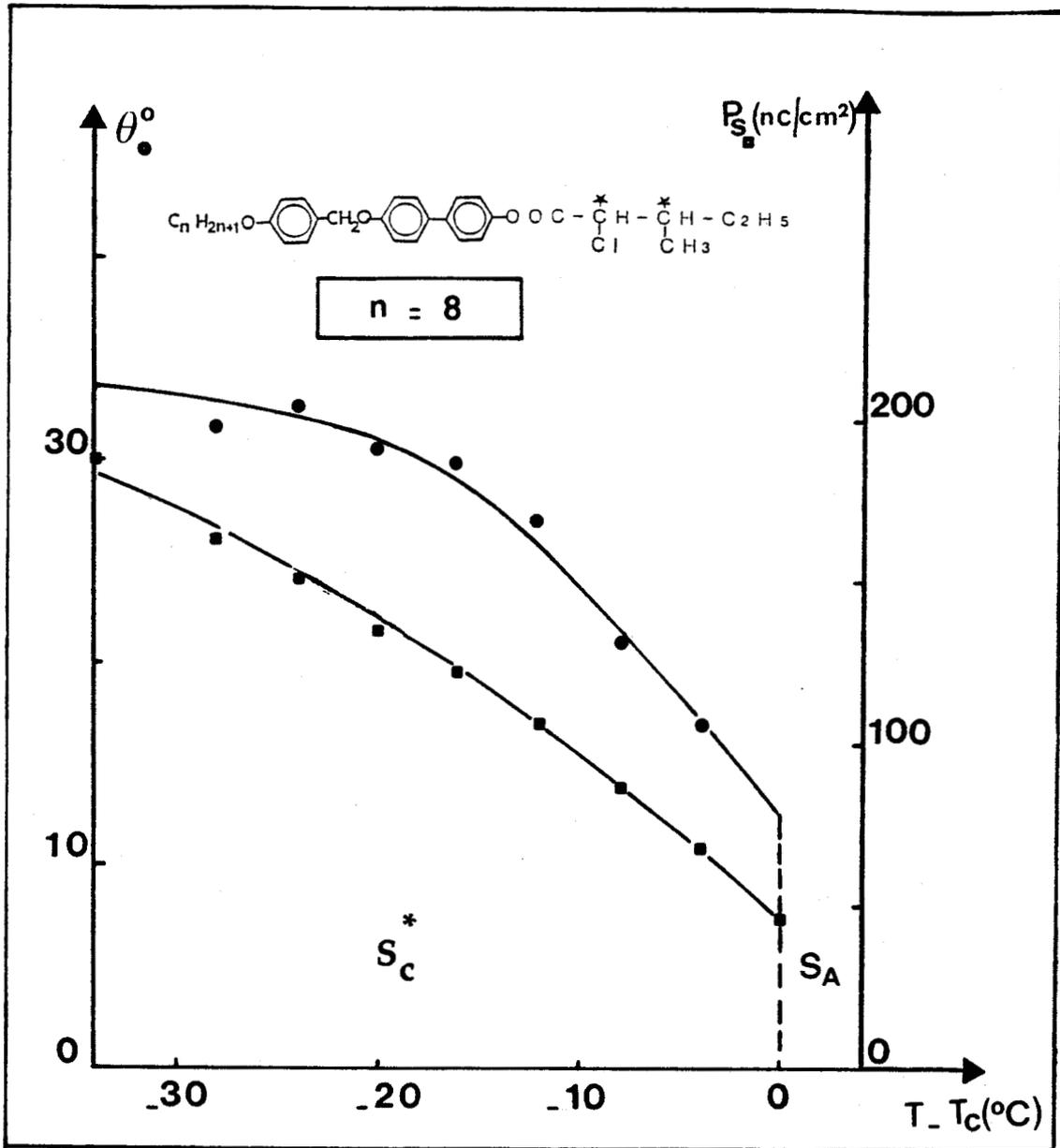


Figure IV-3 : Variations de l'angle d'inclinaison des molécules " $\theta$ " et de la polarisation spontanée " $P_s$ " en fonction de la température.

## **IV-2. Résultats de la caractérisation diélectrique**

Dans ce paragraphe nous nous intéressons au mécanisme basses fréquences (B.F.), obtenu en phase  $S_C^*$  en l'absence d'une tension de polarisation continue suffisante. Le but est d'étudier, l'influence du pas de torsion sur ce mode de Goldstone ; en particulier vérifier une divergence de l'amplitude en  $p^2$  quand le pas devient très grand, avec rejet de la fréquence critique en basses fréquences ( $1/p^2$ ).

L'influence du pas hélicoïdal sur les modes diélectriques a été étudiée pour deux composés de la série : l'un ( $n = 7$ ) est un composé pour lequel le pas s'inverse au milieu de la phase  $S_C^*$  ; l'autre ( $n = 12$ ) est l'un des composés pour lequel le pas subit simplement de très larges variations, sans subir d'inversion.

### **IV-2-1. Caractérisation diélectrique en absence d'une tension continue suffisante d'un composé à chaîne courte, où $n = 7$**

Les caractéristiques diélectriques du composé où  $n = 7$ , ont été étudiées, dans un premier temps, sur une cellule de géométrie plane enroulée d'épaisseur suffisante (ici  $50 \mu\text{m}$ ) pour permettre la formation de l'hélice.

Cette géométrie est réalisée pour étudier le mode diélectrique de Goldstone en fonction du pas de torsion.

#### **IV-2-1-a. Spectres et modes diélectriques**

L'analyse des spectres diélectriques en fonction des fréquences d'oscillations, loin et proche de la transition  $S_C^* - S_A$  pour le matériau où  $n = 7$ , en absence d'une tension de polarisation continue montre la présence de deux mécanismes de relaxation diélectrique (voir la figure IV-4-b où nous donnons quelques exemples de spectres) au lieu d'un seul attendu. Les deux modes disparaissent en phase  $S_A$ .

Le premier mécanisme est effectivement observé aux faibles fréquences ( $\sim 100$  à  $200$  Hz). Il n'existe que dans la phase  $S_C^*$  ferroélectrique. C'est probablement le mode de Goldstone [69, 70] qui est mis en évidence. Les caractéristiques diélectriques de ce dernier mode ont été effectuées, en fonction des fréquences d'oscillations dans une grande plage de température dans la phase  $S_C^*$ .

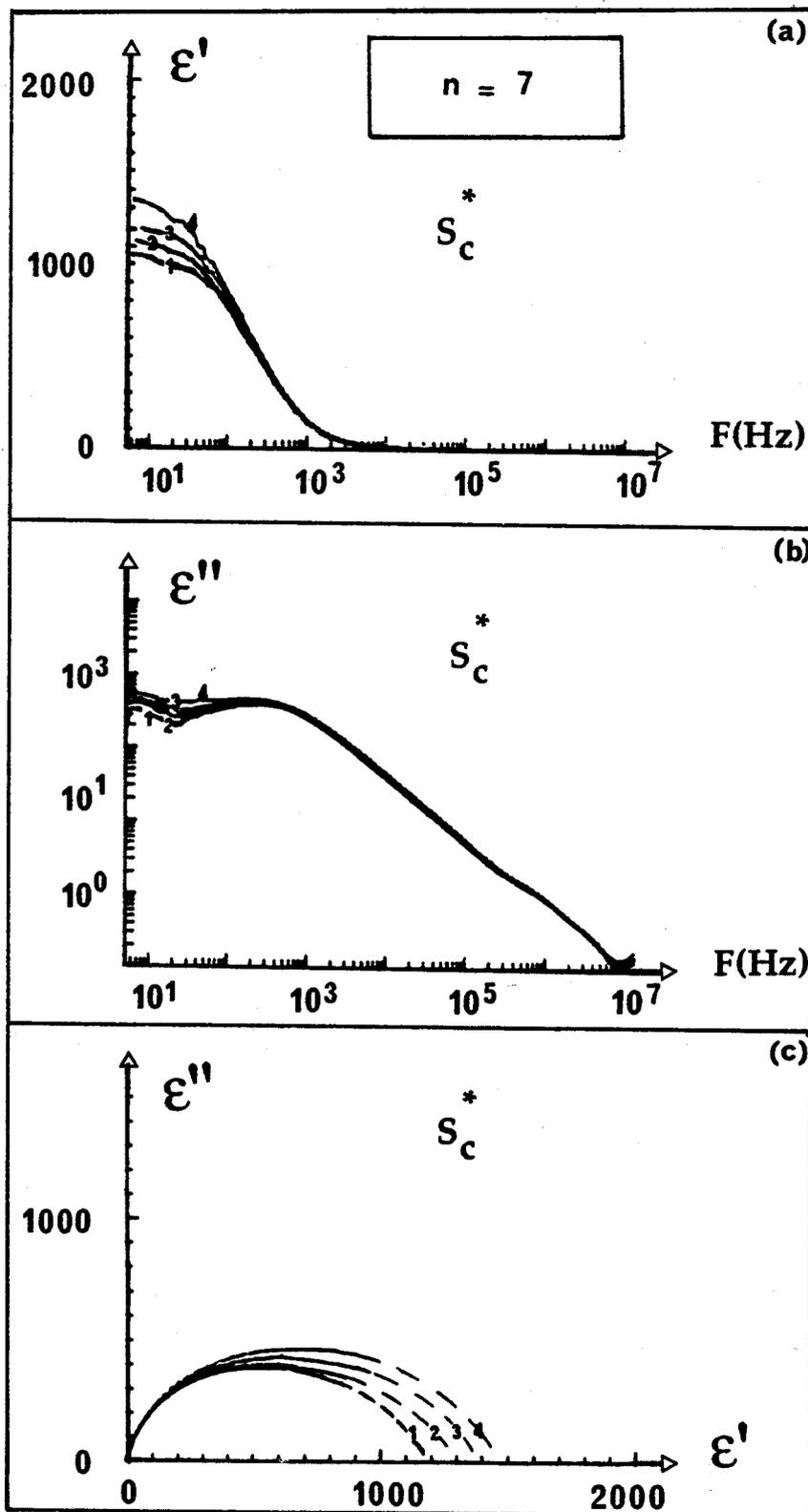


Figure IV-4 : Quelques spectres diélectriques obtenus dans la phase  $S_C^*$

(Tension continue = 0 volt)

1 :  $T = 111^\circ\text{C}$  ; 2 :  $T = 113^\circ\text{C}$  ; 3 :  $T = 114^\circ\text{C}$  ;  $T = 115^\circ\text{C}$ .

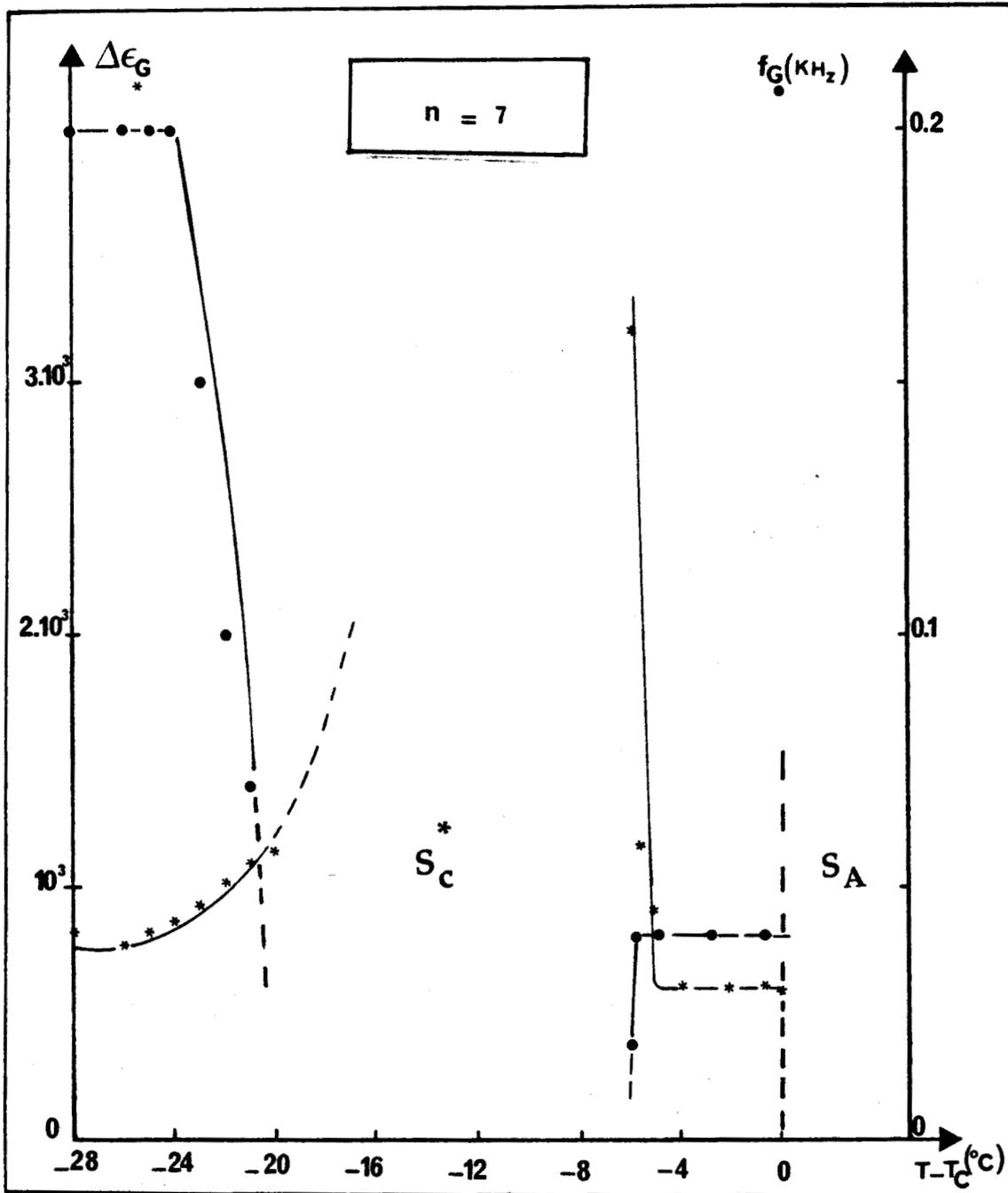


Figure IV-5 ; Variations de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mécanisme B.F dans la phase  $S_C^*$  (Tension continue = 0 volt).

Le deuxième mode de relaxation est observé à des fréquences très élevées ( $\sim 10^6$  Hz) ; les caractéristiques de ce domaine n'ont pu être étudiées, car il est de très faible amplitude et est dominé par celui du mécanisme B.F. de Goldstone.

Le diagramme de Cole - Cole ( $\epsilon''$  ( $\epsilon'$ )), donné sur la figure IV-4-c, mis en évidence des domaines pratiquement de type Debye [75].

#### IV-2-1-b. Amplitude et fréquence de relaxation

L'exploitation des spectres diélectriques dans la phase  $S_C^*$  loin et proche de la transition  $S_C^* - S_A$ , en fonction de la température, fournit l'amplitude et la fréquence de relaxation diélectrique (figure IV-5) du mécanisme B.F. de Goldstone.

Loin de  $T_C$ , dans la gamme de température où le pas de l'hélice est constant, l'amplitude ( $\Delta \epsilon_G$ ) et la fréquence de relaxation ( $f_G$ ) du mode de Goldstone demeurent aussi constantes.

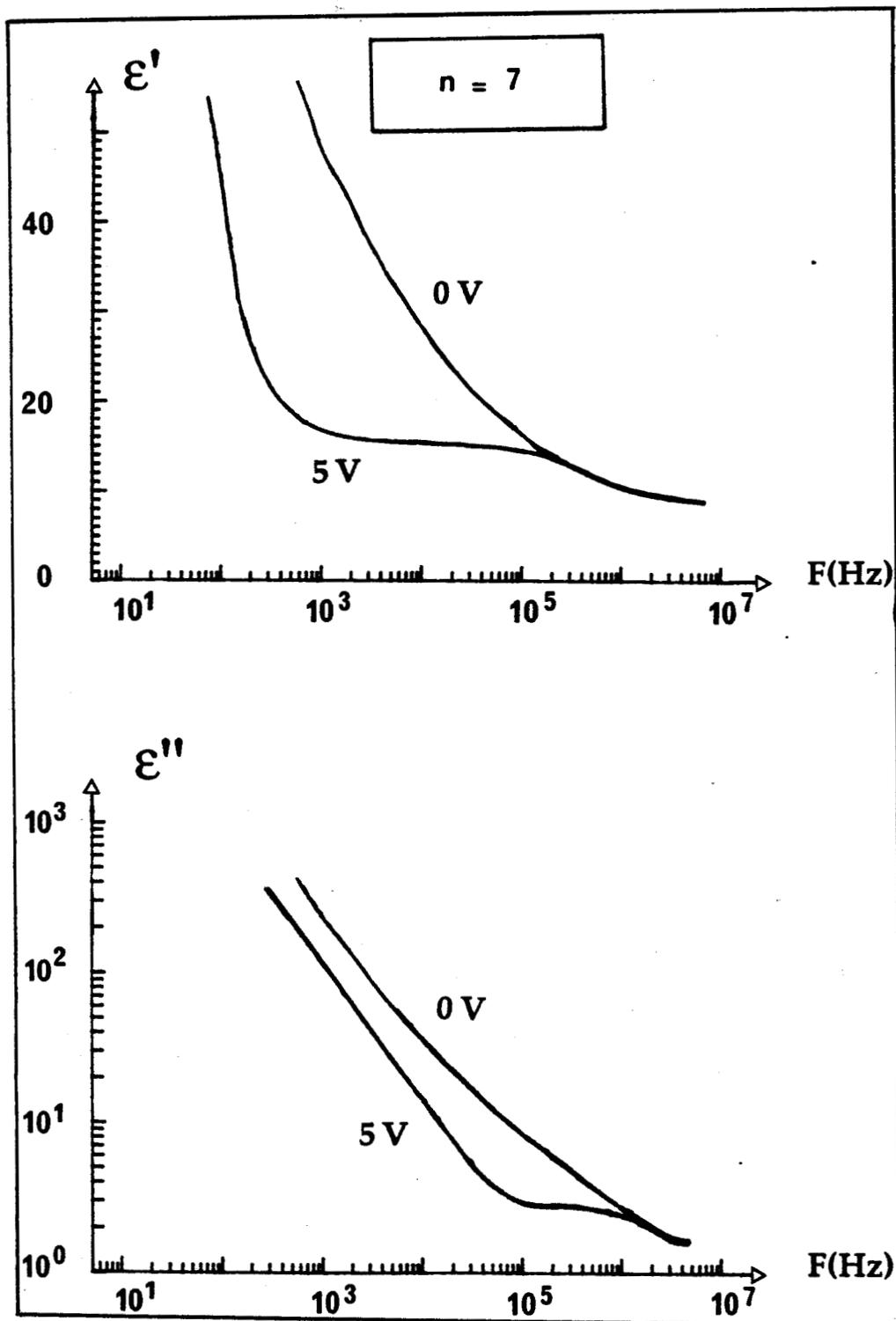
Quand la température s'élève, le pas hélicoïdal diverge, l'amplitude du mode de Goldstone augmente et sa fréquence critique de relaxation tend vers zéro. Le pas s'inverse ensuite, diminue puis se stabilise proche de la phase  $S_A$ , on enregistre alors une diminution de l'amplitude jusqu'à une valeur finie et constante près de  $S_A$  ; quant à la fréquence de relaxation, elle subit une augmentation, suivie d'une saturation à l'approche de la transition  $S_C^* - S_A$ .

#### IV-2-2. Caractérisation diélectrique du composé où $n = 7$ en présence d'une tension de polarisation continue

Le déroulement de l'hélice est obtenu pour une tension de polarisation continue égale à 5 Volts (Bias = 5 V) sur une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  environ. L'étude diélectrique, en présence du champ statique a été effectuée dans les deux phases smectiques :  $S_C^*$  et  $S_A$ .

#### IV-2-2-a. Spectres et mécanismes de relaxation

L'effet du champ statique est illustré sur les spectres diélectriques de la figure IV-6 : les deux mécanismes de relaxation détectés précédemment disparaissent sous l'effet de la tension continue.



*Figure IV-6 : Extinction du mode de Goldstone (Tension continue = 0 volt) et mise en évidence du mode mou (Tension continue = 5 volts) dans la phase  $S_C^*$*

Les spectres diélectriques mettent alors en évidence un seul mécanisme de relaxation dans les deux phases  $S_C^*$  et  $S_A$ , situé aux fréquences importantes (H.F.) et attribué au mode mou (soft-mode).

#### IV-2-2-b. Amplitude et fréquence de relaxation

Sur la figure IV-7 sont représentées les variations de l'amplitude et de la fréquence critique correspondants au mode mou, de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$ .

Comme pour les composés présentant la séquence de phases  $S_C^* - S_A$  fréquemment du second ordre, l'amplitude de ce mécanisme présente un maximum :  $\Delta \epsilon_s(T_C) \sim 5$  à la température de transition  $T_C$  et décroît fortement de part et d'autre de  $T = T_C$  (figure IV-7).

Dans ce mécanisme de relaxation diélectrique (H.F.), une très grande fréquence ( $f_s \sim 70$  KHz), est observée à  $T = T_C$ . Cette fréquence et minimum pour  $T = T_C$  et croît linéairement pour  $T < T_C$  (dans  $S_C^*$ ) et  $T > T_C$  (dans  $S_A$ ).

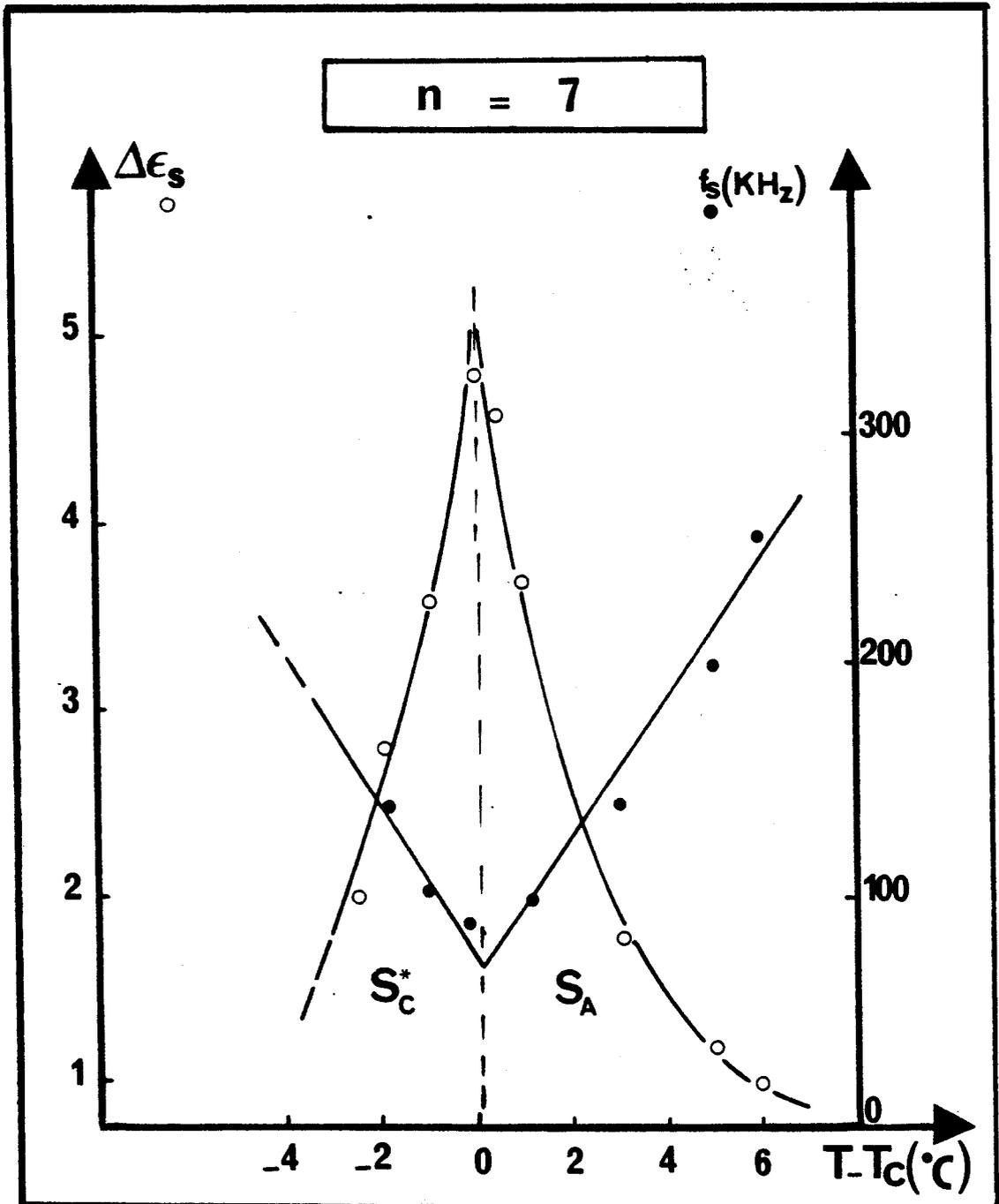
Nous avons aussi représenté sur la figure IV-8, la variation de l'inverse de l'amplitude du mécanisme hautes fréquences (H.F.) en fonction de la température de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$ . Nous constatons, le même comportement linéaire en fonction de la température de  $1/\Delta \epsilon_s$  que celui observé pour  $f_s$  de part et d'autre de  $T$ .

#### IV-2-3. Caractérisation diélectrique d'un composé à chaîne longue où $n = 12$ en l'absence d'une tension continue suffisante

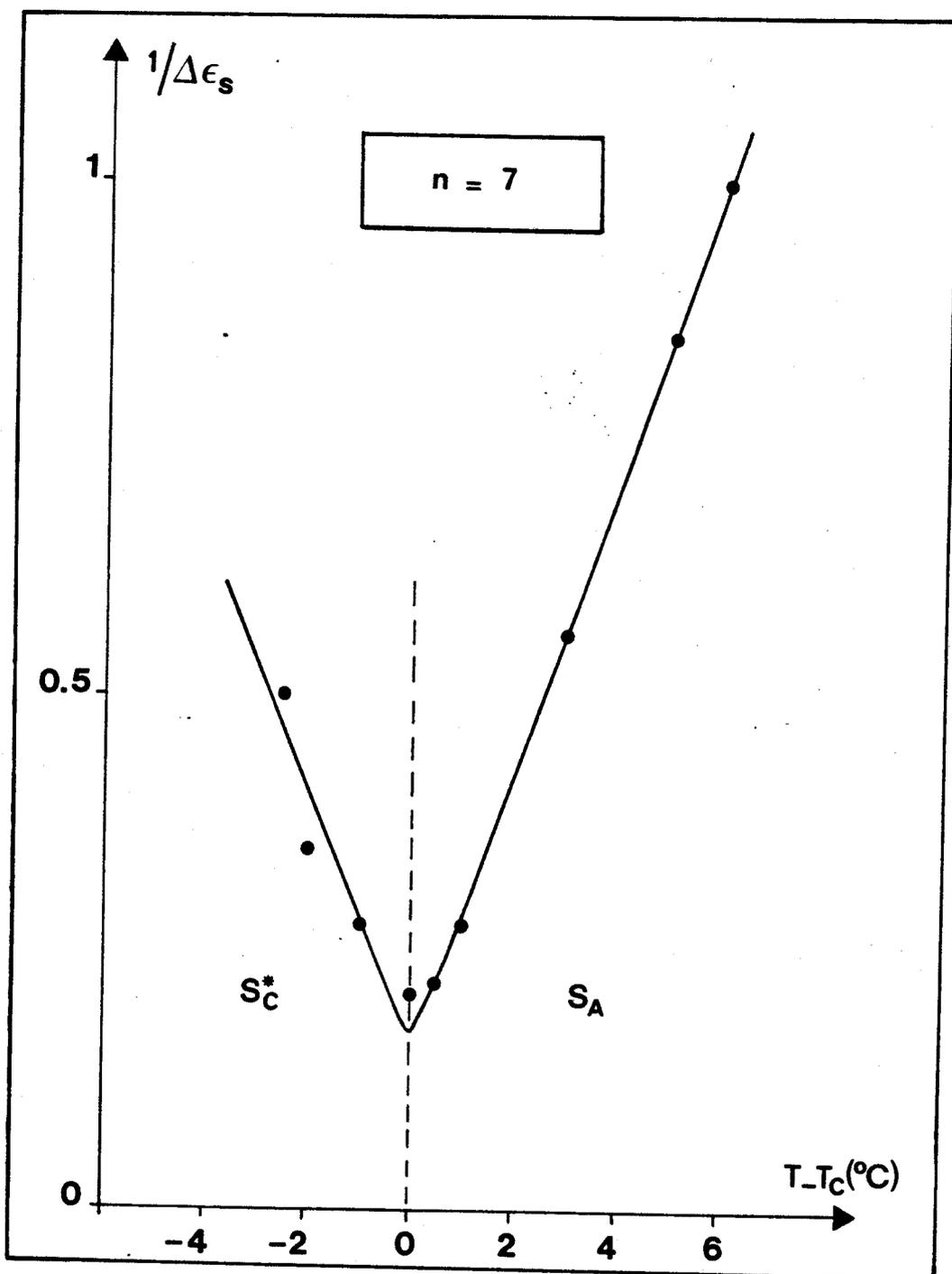
Pour ce composé une épaisseur de  $50 \mu\text{m}$  suffit également pour permettre, en absence d'une tension de polarisation continue (Bias), la formation de texture planaire en hélice.

#### IV-2-3-a. Spectres et modes diélectriques

Sur la figure IV-9, nous donnons quelques spectres diélectriques obtenus en absence d'une tension continue (Bias = 0 V). L'analyse de ces spectres en fonction des fréquences d'oscillations dans la phase  $S_C^*$  et proche de la transition  $S_C^* - S_A$  met en évidence deux mécanismes de relaxation :



*Figure IV-7 : Amplitude et fréquence de relaxation diélectrique du mécanisme H.F. autour de la transition  $S_C^* - S_A$ , obtenues avec une tension continue égale à 5 volts*



*Figure IV-8 : Variation de l'inverse de l'amplitude  
du mode mou dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$   
(Tension continue = 5 volts)*

→ Le premier mode est situé aux très basses fréquences, et de ce fait n'est pas bien observé. Il s'agit de mode de Goldstone ; sa fréquence critique de relaxation très basse est attribuée à une viscosité très importante (plus grande que pour le composé  $n = 7$ ).

→ Le deuxième mécanisme est bien séparé du mode de Goldstone et observé à des fréquences élevées (50 KHz).

Nous n'avons pas pu étudier les caractéristiques diélectriques du premier mode qui nécessitent d'une part un pont d'impédance T.B.F. et d'autre part de s'affranchir de la conductivité.

Seules les caractéristiques du second mécanisme ont donc été étudiées dans la plage de température de la phase  $S_C^*$ .

#### IV-2-3-b. Amplitude et fréquence de relaxation

La figure IV-10 représente les variations en fonction de la température (donc en fonction du pas de l'hélice  $S_C^*$ ) de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du second mécanisme.

L'amplitude de ce mode augmente avec le pas de l'hélice, se sature sur  $10^\circ C$  quand le pas de torsion devient très grand. Proche de la transition  $S_C^* - S_A$ , l'amplitude de ce mode chute vers zéro.

En revanche, sa fréquence de relaxation diminue tout d'abord rapidement lorsque le pas de l'hélice devient grand, puis augmente près de la transition  $S_C^* - S_A$ .

#### IV-2-4. Résultats diélectriques du composé où $n = 12$ en présence d'une tension continue

La superposition d'une tension continue de 5 Volts à la tension de mesure déroule l'hélice. Comme pour la cellule qui a servi pour l'étude sans champ statique, l'épaisseur est de l'ordre de  $50 \mu m$ .

On obtient ainsi, une préparation de géométrie planaire déroulée, dont les caractéristiques diélectriques ont été étudiées dans les deux phases  $S_C^*$  et  $S_A$ .

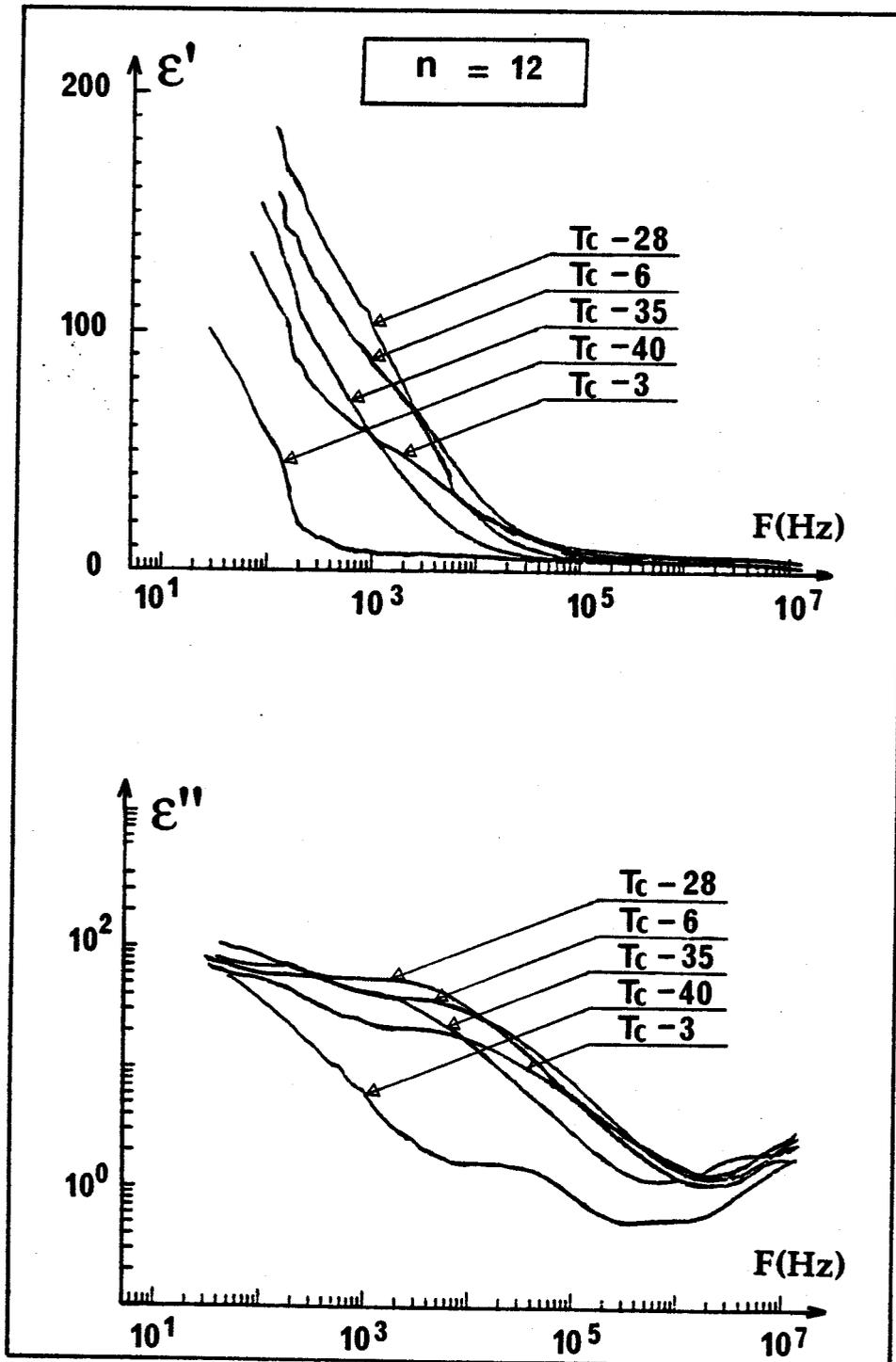


Figure IV-9 : Spectres diélectriques obtenus dans la phase  $S_C^*$   
(Tension continue = 0 volt)

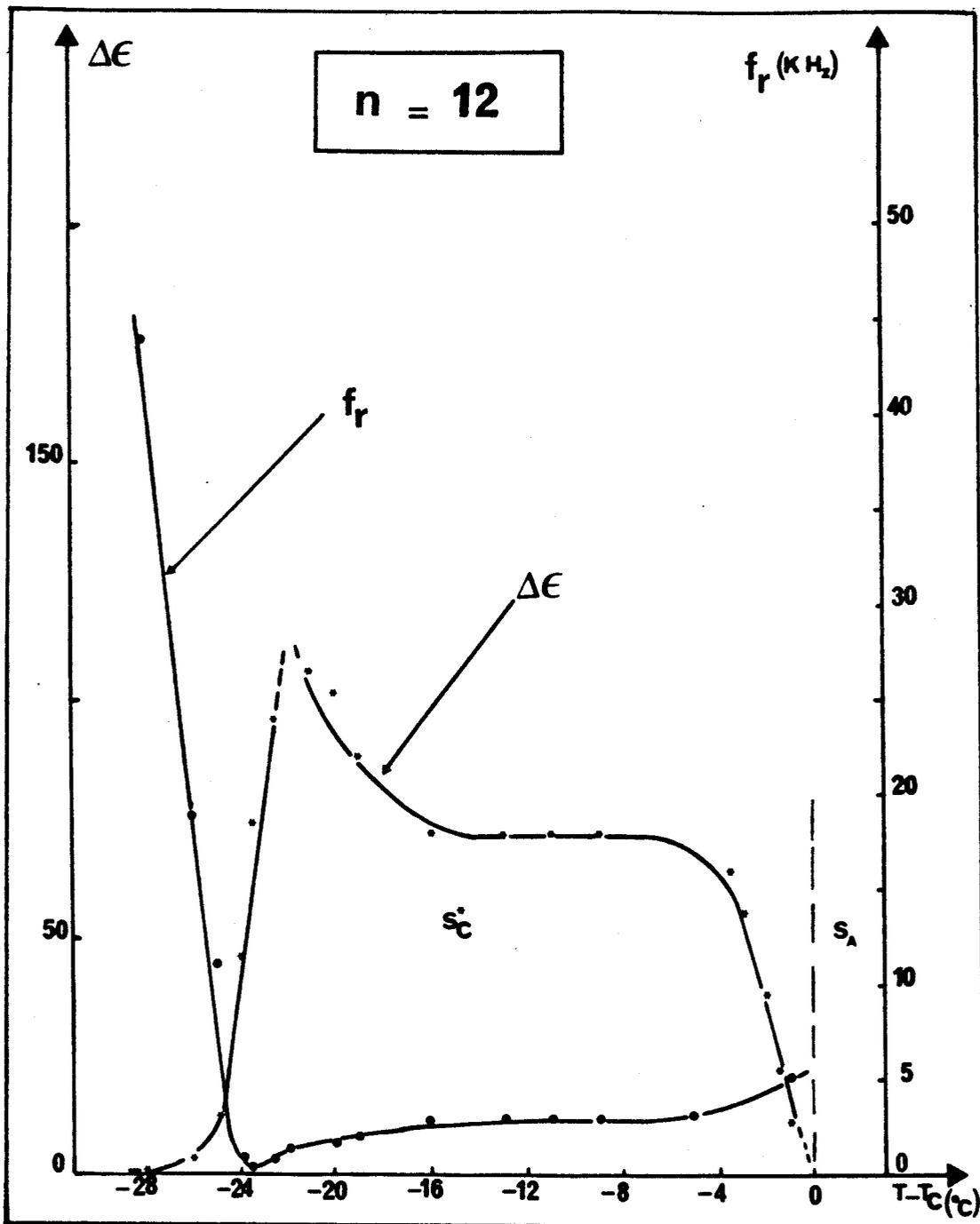


Figure IV-10 : Variations de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du second mécanisme en fonction de la température dans la phase  $S_C^*$  et à la transition  $S_C^* - S_A$  (Tension continue = 0 volt)

#### IV-2-4-a. Spectres et modes diélectriques

Les deux mécanismes observés sans champ statique, s'éteignent sous l'effet de ce dernier.

Nous donnons sur la figure IV-11, les spectres diélectriques obtenus aussi bien en phase  $S_C^*$  ferroélectrique qu'en phase  $S_A$  paraélectrique. Ils mettent en évidence un seul mécanisme de relaxation situé aux grandes fréquences (100 à 500 KHz) et attribué au mode mou (soft mode). Ce dernier est observé dans les deux phases  $S_C^*$  et  $S_A$ .

Nous observons dans ces deux phases, un mécanisme de relaxation de type Debye (figure IV-11-c).

#### IV-2-4-b. Amplitude et fréquence de relaxation

Les variations de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mode mou en fonction de la température dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$ , et à la transition  $S_C^* - S_A$ , sont données sur la figure IV-12.

L'amplitude de ce mécanisme (H.F.) présente un maximum ( $\Delta \epsilon_s \sim 7,4$ ) à la température  $T_C$  de transition et décroît fortement lorsque la température varie vers la phase  $S_C^*$  ou vers la phase  $S_A$ .

La fréquence de relaxation présente un minimum ( $\sim 40$  KHz) à  $T = T_C$ , et croît de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$ . Cette variation est linéaire dans la phase  $S_A$ , ce qui n'est pas le cas dans la phase  $S_C^*$  proche de  $T_C$ . Loin de  $T_C$ , dans la phase  $S_C^*$ , nous retrouvons une variation linéaire de la fréquence de relaxation diélectrique.

Nous avons aussi représenté sur la figure IV-13, l'inverse de l'amplitude du mode mou (soft mode) dans les deux phases  $S_C^*$  et  $S_A$  ( $1/\Delta \epsilon_s$ ). L'inverse de cette amplitude présente aussi, comme la fréquence critique de relaxation ( $f_s$ ), une variation linéaire de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$ , excepté dans la phase  $S_C^*$  proche de  $T_C$ .

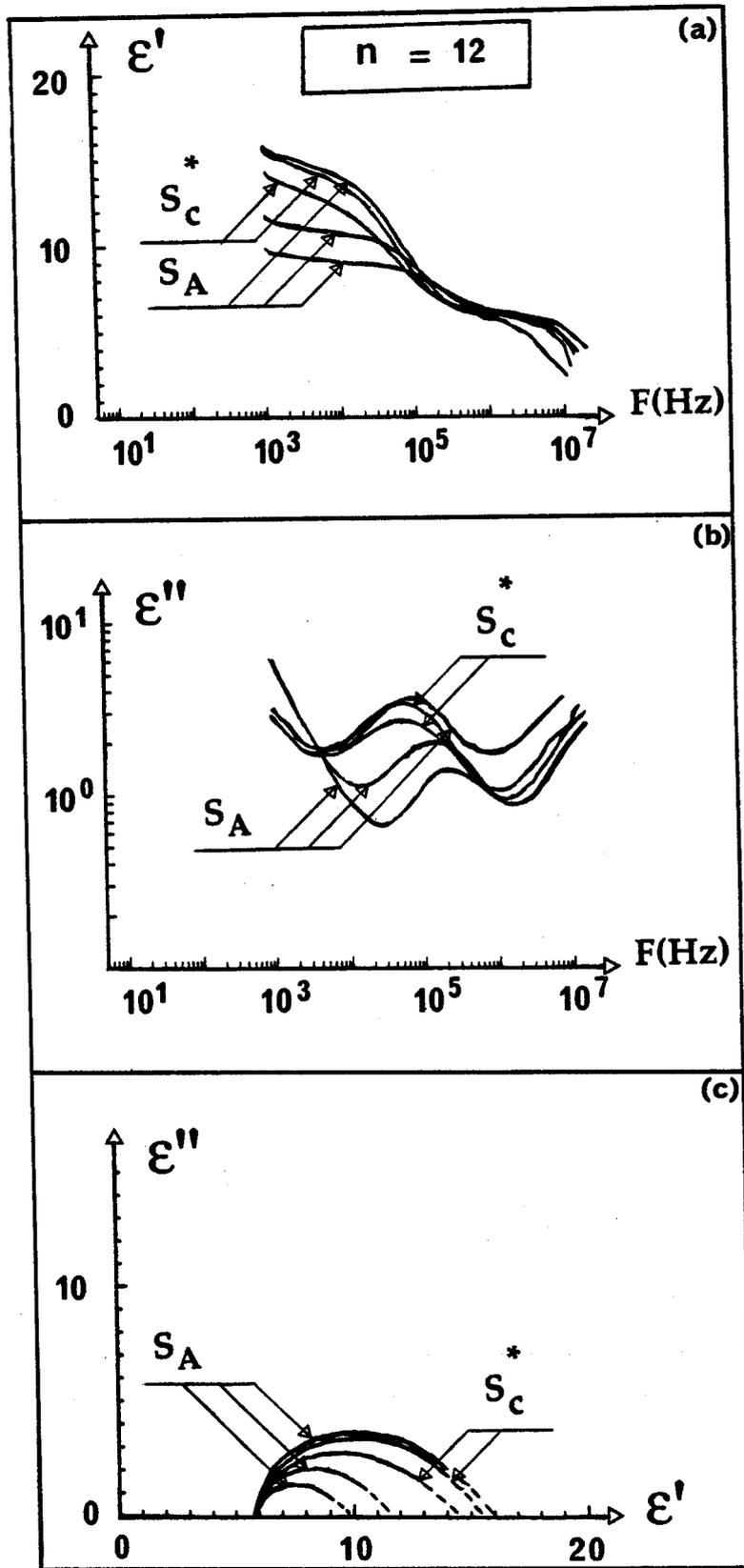


Figure IV-11 : Spectres diélectriques obtenus autour de la transition  $S_C^* - S_A$  avec une tension continue égale à 5 volts

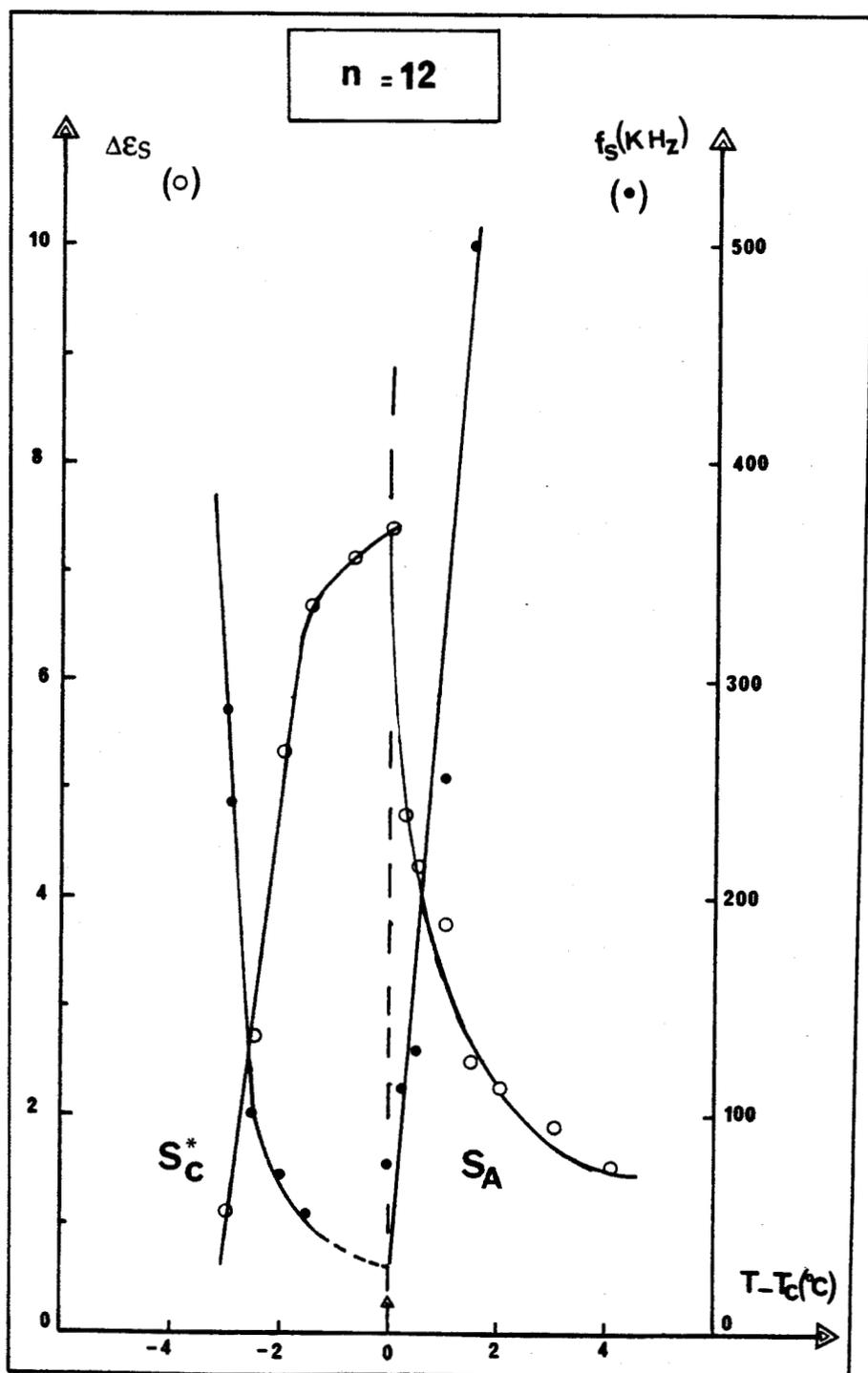
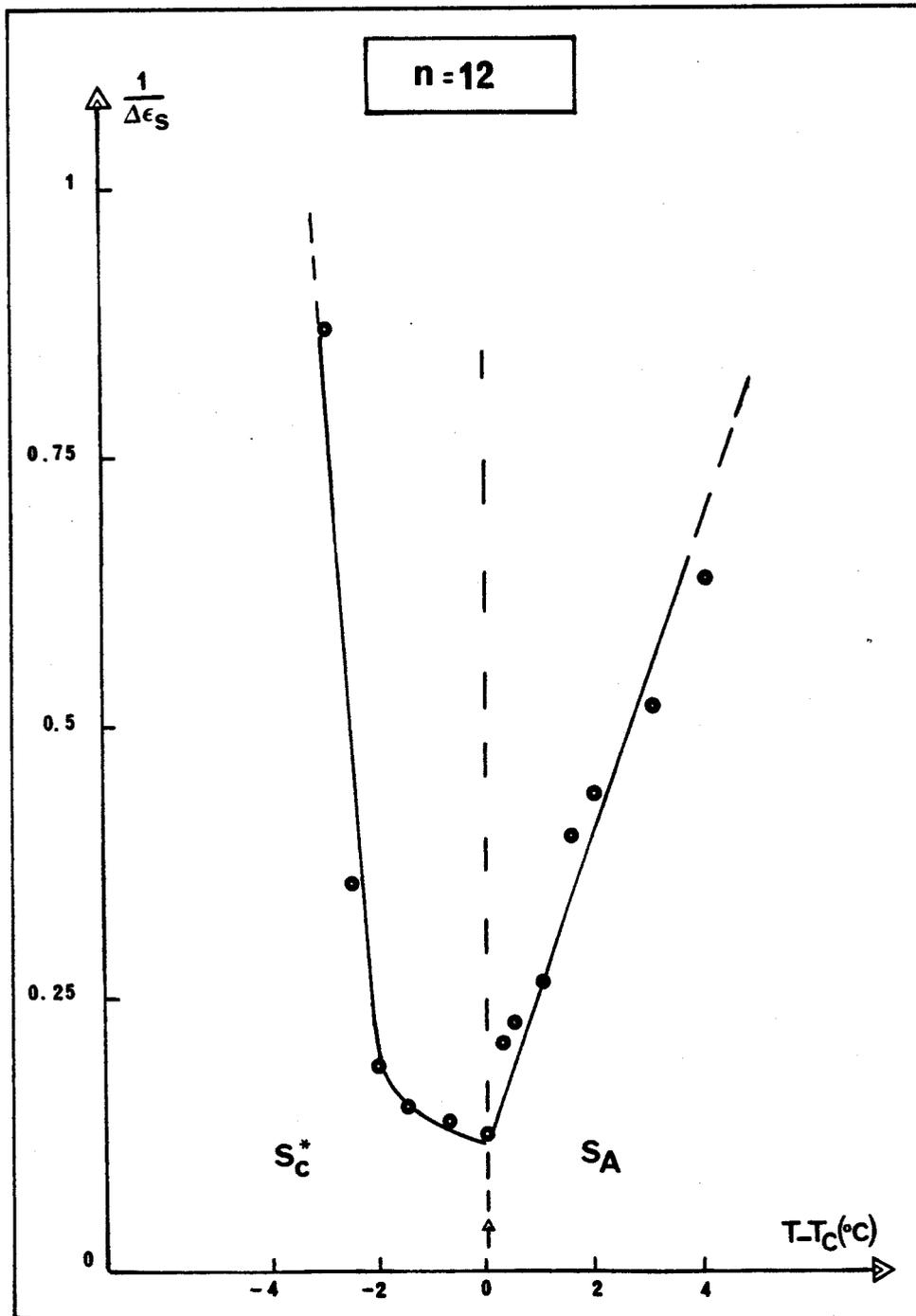


Figure IV-12 : Variations de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mécanisme H.F (mode mou) autour de la transition  $S_C^* - S_A$  (Tension continue = 5 volts)



*Figure IV-13 : Variation de l'inverse de l'amplitude du mode mou ( $1/\Delta\epsilon_s$ ) en fonction de la température (Tension continue = 5 volts)*

### IV-3. Discussion des résultats

#### IV-3-1. Composé où $n = 7$

##### Mode de Goldstone

Lors de l'étude sans tension de polarisation continue (Bias = 0 V), un mécanisme B.F. de Goldstone a été observé ; son amplitude et très importante :  $\Delta \epsilon_G \approx 830$  à  $T - T_C = - 28^\circ \text{C}$ , elle atteint 1000 à  $T - T_C = - 20^\circ \text{C}$  ; aux températures suivantes, là où le pas hélicoïdal diverge, la fréquence critique de relaxation est rejetée aux très basses fréquences et il n'est alors plus possible de suivre l'augmentation de l'amplitude du mode de Goldstone ( $\Delta \epsilon_G$ ). Le mode de Goldstone réapparaît ensuite à partir de  $T - T_C = - 6^\circ \text{C}$ .

La divergence de l'amplitude et du temps de relaxation critique du mode B.F. est donc vérifiée qualitativement à l'approche de la plage de températures où le pas hélicoïdal devient grand et s'inverse.

Tentons maintenant une vérification plus quantitative de la divergence en  $p^2$  de l'amplitude  $\Delta \epsilon_G$  et de l'inverse de la fréquence critique  $\frac{1}{f_G}$ , en calculant d'une part :  $\Delta \epsilon_G / p^2$  qui vaut en principe  $\chi^2 C^2 / 2\pi K$  (ou  $(P/\theta)^2 1/2\pi K$ ) et d'autre part :  $\Delta \epsilon_G \cdot f_G$  qui vaut  $\chi^2 C^2 / \gamma_G$  (ou  $(P/\theta)^2 1/\gamma_G$ ).

Les résultats sont donnés sur la figure IV-14 ; nous les limitons aux régions où les mesures de pas hélicoïdal sont relativement précises.

On constate immédiatement que la quantité  $\Delta \epsilon_G / p^2$  est quasi constante et de l'ordre de  $600 \mu\text{m}^{-2}$  de  $105^\circ \text{C}$  à  $110^\circ \text{C}$  ; est également constante de  $130^\circ \text{C}$  jusqu'à la température de transition  $S_C^* \rightarrow S_A$  ; où elle vaut environ  $40 \mu\text{m}^{-2}$ , soit 15 fois moins qu'en basses températures. L'interprétation d'une telle différence pourrait être l'existence d'une anomalie de la constante élastique  $K$  accompagnant l'inversion du pas de l'hélice.

Comparons maintenant, le produit  $\Delta \epsilon_G \cdot f_G$  en basses et hautes températures : il est de l'ordre de 150 KHz de 105 à  $110^\circ \text{C}$  et 30 KHz au delà de  $130^\circ \text{C}$ , ce qui suggère l'existence d'une anomalie de la viscosité du mode de Goldstone  $\gamma_G$ , qui augmenterait d'un facteur 5 dans la zone d'inversion du pas.

Plus précisément, en prenant en compte les valeurs expérimentales de l'amplitude, de la fréquence critique, du rapport  $\frac{P}{\theta} = \chi C$  et du pas de l'hélice à basses et hautes températures, nous pouvons estimer les valeurs expérimentales de la constante  $K$  et de la viscosité rotationnelle  $\gamma_G$  du mode de Goldstone.

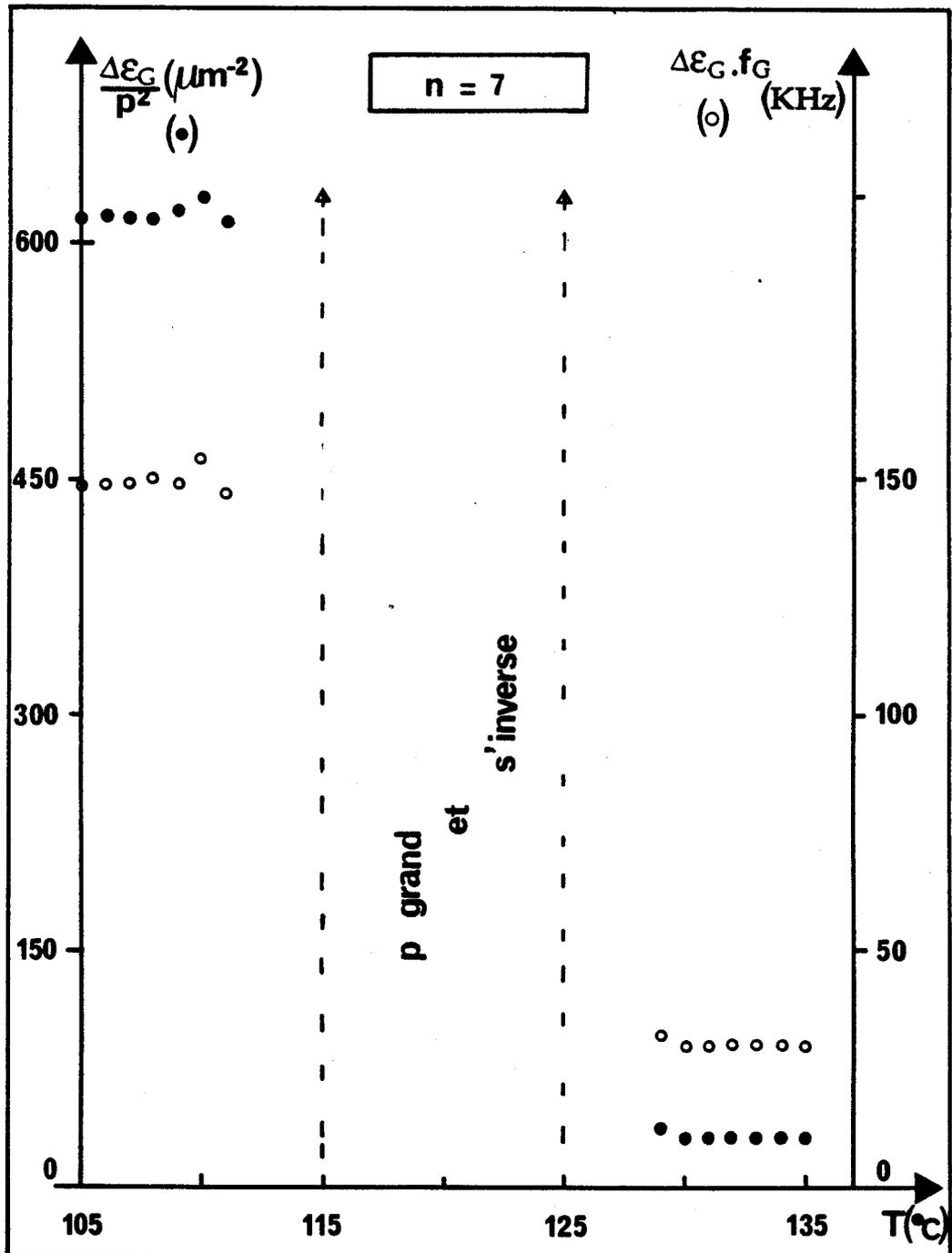


Figure IV-14 : Variation en fonction de la température du rapport de l'amplitude  $\Delta \epsilon_G$  sur le carré du pas :  $\frac{\Delta \epsilon_G}{p^2}$  (•) et du produit de  $\Delta \epsilon_G$  et de la fréquence  $f_G$  :  $\Delta \epsilon_G \cdot f_G$  (○)

La constante élastique  $K$  vaut  $K \simeq 4,5 \cdot 10^{-11}$  N à  $T - T_C = -28^\circ$  C et  $K \simeq 33 \cdot 10^{-11}$  N à  $T - T_C = -2^\circ$  C.

Quant à la viscosité rotationnelle  $\gamma_G$  du mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$ , elle est évaluée à :  $\gamma_G \simeq 0,45$  Pa.s à  $T - T_C = -28^\circ$  C et  $\gamma_G \simeq 2$  Pa.s à  $T - T_C = -2^\circ$  C.

Ces valeurs sont assez comparables à celles rencontrées dans d'autres composés : par exemple pour le DOBAMBC, E.P. Poshidayev trouve, loin de la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre, une viscosité  $\gamma_G \simeq 0,09$  Pa.s [91] A. Levstik trouve une constante élastique  $K$  de l'ordre de :  $K \simeq 1,2 \cdot 10^{-11}$  N [17, 92].

Nous avons, nous même mesuré des valeurs comparables dans les composés étudiés au chapitre 5, consacré à l'étude expérimentale d'une autre série de produits.

### Mode mou

L'étude avec une transition de polarisation continue suffisante (Bias = 5 Volts), met en évidence un seul mécanisme de relaxation, c'est le mécanisme H.F. (mode mou), sa fréquence de relaxation est assez importante et atteint, dans la phase  $S_A$  :  $f_S \simeq 250$  KHz à  $T - T_C = +6^\circ$  C. De telles valeurs de  $f_S$  sont comparables à celles obtenues en phase  $S_A$  dans des composés présentant la séquence de phases  $S_C^* - S_A$  avec une transition du second ordre [81].

A la température  $T_C$  de transition, la fréquence de ce mécanisme présente un minimum très important ( $f_S \simeq 70$  KHz à  $T = T_C$ ) puis croît linéairement de part et d'autre de  $T_C$ , avec des pentes différentes, comme le prévoit la théorie.

La fréquence critique observée à la transition (70 KHz) est nettement supérieure à celle ordinairement observée dans le cas de transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre ; la raison est vraisemblablement le caractère premier ordre de la transition  $S_C^* - S_A$ , qui existe ici.

Nous avons calculé les pentes des droites, respectivement dans les phases  $S_C^* - S_A$  :  $(df_S/dT)_{S_C^*} \simeq -36$  KHz/ $^\circ$  C et  $(df_S/dT)_{S_A} \simeq 29$  KHz/ $^\circ$  C, leur rapport vaut -1,24. Bien que cette valeur ne concorde pas avec le modèle théorique qui prévoit un rapport de pentes égal à -2, elle est très acceptable si l'on compare avec les valeurs trouvées dans la littérature. Il ne faut, en effet pas accorder à ces écarts trop d'importance car la théorie suppose des viscosités, des polarisabilités et des coefficients piézoélectriques dans les deux phases. De telles déviations ont été observées dans de nombreux cas ; par exemple Gouda et Col [79].

L'amplitude de ce mécanisme H.F. présente un maximum important à la température de transition ( $\Delta \epsilon_S(T_C) \simeq 5$ ), comparable à des valeurs obtenues sur

des composés présentant la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre. Cette amplitude importante pourrait être liée, d'une part à une grande polarisation due aux groupements polaires placés sur le carbone asymétrique ; d'autre part à une transition  $S_C^* - S_A$  qui n'est pas très fortement du premier ordre ( $\Delta H \approx 0,11$  Kcal/mole).

Les valeurs expérimentales de l'amplitude et de la fréquence critique ( $\Delta \epsilon_S$  et  $f_S$ ) de ce mode H.F., ainsi que le rapport  $P/\theta$  ( $P/\theta = \chi C \approx 290$  nC/cm<sup>2</sup> . rad), permettent de calculer les principaux coefficients introduits dans l'expression de l'énergie libre de Landau. En utilisant l'expression :  $\Delta \epsilon_S \cdot f_S \propto (P/\theta)^2 / \gamma_S$ , nous avons pu évaluer la valeur expérimentale de la viscosité rotationnelle  $\gamma_S$  du mode mou dans la phase  $S_C^*$  ; elle est de l'ordre de :  $\gamma_S \approx 0,38$  Pa.s à  $T - T_C = -2^\circ$  C, et est inférieure aux valeurs rencontrées dans la littérature [92], et très légèrement inférieure à  $\gamma_G$  du mode de Goldstone ( $\gamma_G \approx 0,45$  Pa.s) obtenue sur ce même composé ( $n = 7$ ).

L'inverse de l'amplitude du mode mou a tout à fait comme la fréquence une variation linéaire en fonction de la température comme le prévoit la théorie. Les pentes des droites dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  sont calculées et valent respectivement :  $(d/dT (1/\Delta \epsilon_S))_{S_C^*} = -0,11/^\circ$  C et  $(d/dT (1/\Delta \epsilon_S))_{S_A} = 0,13/^\circ$  C ; leur rapport est égal à  $-0,89$  et ne concorde pas avec celui prévu par le modèle théorique  $(d/dT (1/\Delta \epsilon_S))_{S_C^*} / (d/dT (1/\Delta \epsilon_S))_{S_A} = -2$ , mais il reste quand même acceptable.

Connaissant, d'une part la pente de la droite de l'inverse de l'amplitude du mode mou dans la phase  $S_A$  et le rapport  $P/\theta \sim \chi C$  dans la phase  $S_C^*$  et proche de la transition  $S_C^* - S_A$ , nous pouvons évaluer d'après l'expression (70) :

$(\Delta \epsilon_{SA})^{-1} = Kq^2 + \alpha (T - T_C) / 4\pi \chi^2 C^2$  (\*), le coefficient  $\alpha$  ( $\alpha = \alpha(T - T_0)$ ) qui intervient dans le développement de l'énergie libre de Landau. En utilisant la valeur  $0,13/^\circ$  C pour la pente, et la valeur  $230$  nC/(cm<sup>2</sup>.rad) pour  $P/\theta$  calculée en phase  $S_C^*$  le plus près possible de la transition  $S_C^* - S_A$ , nous évaluons un coefficient  $\alpha$  de l'ordre de  $7,8 \cdot 10^4$  N/(m<sup>2</sup>.K. rad<sup>2</sup>) en phase  $S_A$ .

CH. Bahr et Col [30] ont évalué ce coefficient  $\alpha$  sur un matériau présentant aussi une polarisation spontanée très élevée ( $P \sim 150$  nC/cm<sup>2</sup>) et une séquence de phases  $S_C^* - S_A$  avec une transition du premier ordre ; la valeur trouvée ici, sur le composé où  $n = 7$  qui possède aussi une transition  $S_C^* - S_A$  du premier ordre est très comparable avec celle trouvée par CH. Bahr :  $\alpha = 8,9 \cdot 10^4$  N/(m<sup>2</sup>.K.rad<sup>2</sup>).

-----

(\*) L'expression de l'inverse de l'amplitude du mode mou utilisée pour le calcul du coefficient  $\alpha$  ( $a = \alpha(T - T_0)$ ) s'écrit en fait, pour une transition  $S_C^* - S_A$  du premier ordre comme suit [30] :

$$\Delta \varepsilon_S^{-1} = \frac{\alpha (T - T_C) + 3b^2/16c}{\chi^2 C^2 \varepsilon_0}$$

où le rapport  $3b^2/16c$  est un terme de l'énergie libre introduit pour rendre compte du caractère premier ordre de la transition  $S_C^* - S_A$  ; ce terme n'intervient pas dans le calcul du coefficient  $\alpha$  qui n'exige que la valeur de la pente de la droite  $(\frac{d}{dT} (\Delta \varepsilon_S^{-1}))_{S_A}$  et le rapport  $P/\theta = \chi C$ .

-----

#### IV-3-2. Composé où $n = 12$

##### Existence d'un nouveau mode ?

En l'absence d'une tension de polarisation continue (Bias = 0 Volt), l'étude diélectrique a révélé deux modes de relaxation ; le premier mode est rejeté aux basses fréquences, le deuxième mécanisme est situé à des fréquences élevées (~ 50 KHz). L'amplitude, comme la fréquence critique de relaxation de ce mode, varie avec le pas d'hélice. A la transition  $S_C^* - S_A$ , l'amplitude de ce mécanisme chute vers zéro, ce qui fait penser à un mode de Goldstone.

Si nous supposons que c'est un mode de Goldstone et si nous calculons le principal coefficient associé à ce mode, à savoir la constante élastique  $K$ , nous remarquons que l'ordre de grandeur, dans la phase  $S_C^*$  (loin de  $T_C$ ) de cette constante est estimé à :  $K \sim 860.10^{-11}$  N qui est une valeur très élevée et loin d'être comparée à la littérature et encore moins à la valeur trouvée de  $K$  pour le composé où  $n = 7$  ( $K = 4,5.10^{-11}$  N) appartenant à la même famille de produits. Nous pensons qu'il ne s'agit pas du mode de Goldstone, mais peut être le mode de polarisation prévu théoriquement par Ph. Martinot - Lagarde et Col [59] et T. Carlsson et Col [61] ; ce mode n'a jamais été mis en évidence auparavant. Toutefois, la théorie prévoit pour ce mode des fréquences de relaxation situées à

quelques MHz, ce qui n'est pas le cas pour le mode que nous avons observé, et qui se situe à quelques KHz (15 KHz).

A l'heure actuelle, nous ne pouvons donc pas donner une interprétation convaincante de ce nouveau mécanisme, la question reste alors ouverte. La solution nécessite une étude approfondie de tous les composés de la série.

### Mode mou

Lors de l'étude diélectrique avec un champ statique suffisant (Bias = 5 Volts), seul le mode H.F. (mode mou) est mis en évidence. Sa fréquence critique de relaxation, observé à la transition  $S_C^* - S_A$  est assez importante  $f_s(T_C) \sim 40$  KHz ; comme pour le composé où  $n = 7$ , ceci est attribué au caractère premier ordre de la transition  $S_C^* - S_A$ .

Dans la phase  $S_A$ , nous avons atteint une fréquence élevée, de l'ordre de :  $f_s \approx 500$  KHz à  $T - T_C = +1,5$  °C.

La fréquence critique de relaxation ( $f_s$ ) et l'inverse de l'amplitude expérimentale ( $1/\Delta \epsilon_s$ ) du mode mou varient linéairement avec la température dans les deux phases  $S_C^* - S_A$ , excepté dans la phase  $S_C^*$  très proche de la transition. Les pentes ( $df_s/dT$ ) dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  sont extrêmement importantes, elles valent respectivement  $-200$  KHz/°C et  $300$  KHz/°C ; leur rapport est égal à  $-0,67$ . Cette valeur n'est pas en bon accord avec le modèle théorique qui prévoit un rapport de  $-2$  pour les fréquences.

Les pentes des droites de l'inverse de l'amplitude du mode mou sont respectivement :  $d/dT (1/\Delta \epsilon_s)_{S_C^*} \sim -0,50/^\circ C$  et  $d/dT (1/\Delta \epsilon_s)_{S_A} \sim 0,15/^\circ C$  dans les phases  $S_C^*$  et  $S_A$  ; leur rapport donne une valeur égale  $-3,33$ , ce qui est en désaccord avec le rapport prévu par la théorie, et coïncide avec la valeur trouvée par C. Legrand sur un produit présentant une transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre [80].

Comme pour le composé où  $n = 7$ , à partir des valeurs expérimentales de l'amplitude ( $\Delta \epsilon_s$ ), de la fréquence critique ( $f_s$ ) de ce mode H.F., et du rapport  $P/\theta = \chi C$  nous pouvons calculer la valeur expérimentale de la viscosité rotationnelle  $\gamma_s$  liée à ce mode mou (soft mode) dans la phase  $S_C^*$ . La valeur expérimentale de l'inverse de l'amplitude du mode mou dans la phase  $S_A$  ( $d/dT (1/\Delta \epsilon_s)_{S_A} \approx 0,15$ ) et le rapport expérimental  $P/\theta = \chi \approx 230$  nC/(cm<sup>2</sup>.rad) dans la phase  $S_C^*$  proche de la transition  $S_C^* - S_A$  permettent de calculer le coefficient  $\alpha$  ( $a = \alpha (T - T_0)$ ) qui intervient dans l'expression de l'énergie libre de Landau.

Pour ce composé où  $n = 12$ , nous avons trouvé une viscosité égale à  $\gamma_S \approx 0,39$  Pa.s à  $T_C - T = +2^\circ$  C, qui est sensiblement égale à celle trouvée pour le matériau où  $n = 7$ .

Quant au coefficient  $\alpha$ , il est estimé à :  $\alpha \approx 9.10^4$  N/(m<sup>2</sup>.K.rad<sup>2</sup>), et est très comparable, à la valeur trouvée avec le composé où  $n = 7$  ( $\alpha \approx 7,8.10^4$  N/(m<sup>2</sup>.K.rad<sup>2</sup>)) d'une part, et à la valeur calculée par CH. Bahr sur un matériau pour lequel la transition  $S_C^* - S_A$  est aussi du premier ordre [30].

## CONCLUSIONS

La divergence de l'amplitude et du temps de relaxation du mode B.F. de Goldstone en fonction du pas de l'hélice dans la phase  $S_C^*$  est observée qualitativement. Il n'y a pas de vérification quantitative de la loi en  $p^2$ , pour le composé où  $n = 7$ .

Des écarts à cette loi pourraient être liés à des anomalies de la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone et de la constante élastique, accompagnant l'anomalie d'inversion du pas. Il convient de considérer ces dernières conclusions avec la plus grande réserve.

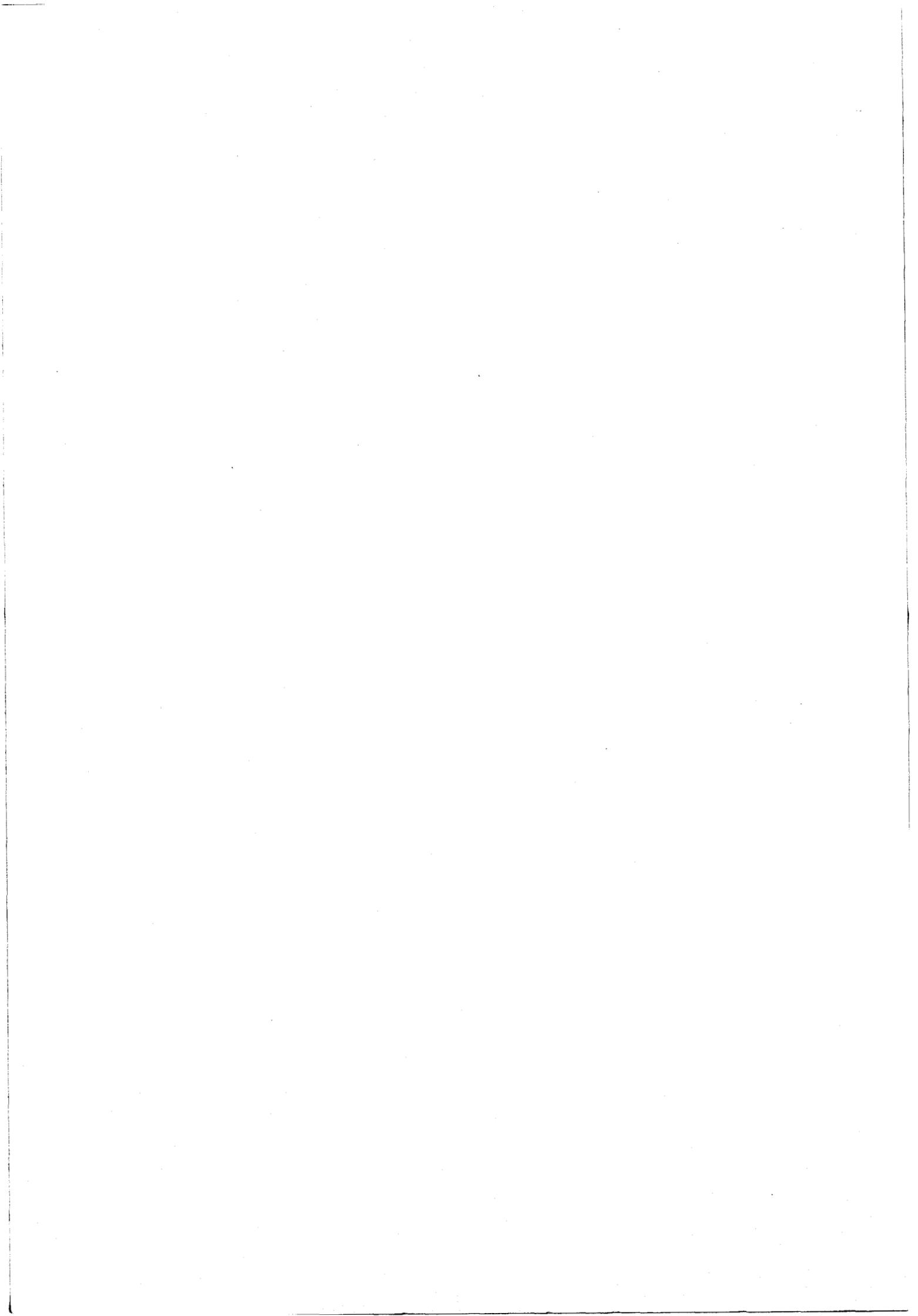
Nous avons détecté un nouveau mode à fréquences intermédiaires entre le mode de Goldstone et le mode mou ; ce nouveau mode disparaît sous l'effet d'un champ statique suffisant. Les caractéristiques étudiées pour le composé où  $n = 12$ , excluent que ce soit un mode de Goldstone classique. Nous ne pouvons cependant pas interpréter ce mécanisme.

Pour les deux composés ( $n = 7$  et  $12$ ) un mode mou a été détecté autour de la transition  $S_C^* - S_A$  ; les valeurs élevées des fréquences sont liées au caractère premier ordre de la transition. L'amplitude de ce mode H.F. pour le composé où  $n = 7$ , comme pour celui où  $n = 12$ , présente un maximum important à la température  $T_C$  de transition. Ce comportement du mode de relaxation H.F. en principe localisé près d'une transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre est observable malgré le caractère premier ordre de la transition  $S_C^* - S_A$  de cette série de composés. Les valeurs élevées de l'amplitude de ce mode sont la signature d'un effet électroclinique dont l'importante est vraisemblablement due d'une part à la grande polarisation de cette famille de composés, d'autre part à un caractère toutefois assez faiblement premier ordre de la transition.



## CHAPITRE 5

Résultats expérimentaux concernant  
une série de composés proches d'un  
point multicritique  $S_C^* - S_A - N^*$



## V-1. Caractérisation des produits étudiés

Le tableau de la figure V-1 donne les caractéristiques principales (formule chimique générale, températures et séquences de phases) d'une série de six biphényl benzoates, synthétisés par H.T. Nguyen et C. Destrade.

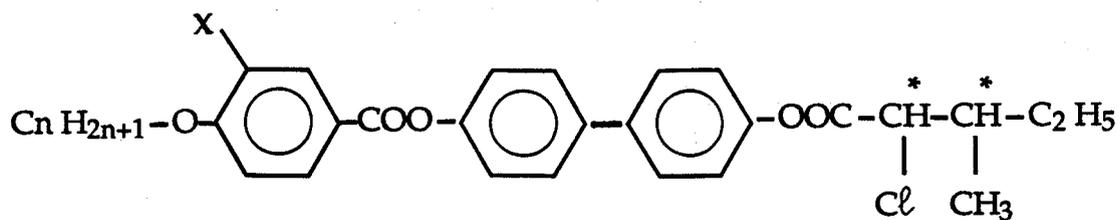
La synthèse de ces nouveaux matériaux a été entreprise dans le but d'obtenir des propriétés ferroélectriques très importantes, et un temps de basculement rapide. C'est pourquoi cette série de produits a été synthétisée avec une chaîne latérale contenant des carbones asymétriques à moment dipolaire très important : sur l'atome du carbone situé proche du coeur de la molécule ont été greffés un groupement alkyl ( $-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$ ) et un atome de chlore ( $\text{Cl}$ ), qui sont en fait, les deux fonctions prépondérantes pour obtenir une large polarisation spontanée [90] dans la phase  $\text{S}_\text{C}^*$ .

Pour toute la série, le domaine d'existence de la phase  $\text{S}_\text{C}^*$  est suffisamment large pour permettre une étude en fonction de la température, des caractéristiques structurales, optiques, thermodynamiques et diélectriques.

Nous pouvons enfin constater, l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique sur la nature et la stabilité des mésophases observées. En effet, pour les trois premiers échantillons où  $n = 7, 8$  et  $9$ , la phase  $\text{S}_\text{A}$  est inexistante et nous avons des transitions de phases de type  $\text{S}_\text{C}^* - \text{N}^*$ . La phase  $\text{S}_\text{A}$  apparaît ensuite sur un domaine très étroit ( $1^\circ\text{C}$ ,  $3^\circ\text{C}$  et  $4,5^\circ\text{C}$ ) pour les produits où  $n = 10, 11$  et  $12$  et la séquence de phases est  $\text{S}_\text{C}^* - \text{S}_\text{A} - \text{N}^*$ .

Nous pouvons aussi remarquer que quand la longueur de la chaîne augmente, les molécules donnent naissance à des phases smectiques ( $\text{S}_\text{C}^*$  et  $\text{S}_\text{A}$ ) au détriment des phases  $\text{N}^*$  (ou  $\text{N}$ ) [14, 15, 92] (figure V-2). Ainsi d'après la figure V-2, pour le composé où  $n = 7$ , les domaines d'existences des phases  $\text{S}_\text{C}^*$ ,  $\text{S}_\text{A}$  et  $\text{N}^*$  sont respectivement :  $34^\circ\text{C}$  ;  $0^\circ\text{C}$  et  $32^\circ\text{C}$ , et deviennent pour le composé où  $n = 12$  :  $64^\circ\text{C}$  ;  $5^\circ\text{C}$  et  $4^\circ\text{C}$ .

Ces remarques permettent de soupçonner la proximité d'un point multicritique où se confondent les trois phases  $\text{S}_\text{C}^*$ ,  $\text{S}_\text{A}$  et  $\text{N}^*$  ; pour se placer le plus près possible de ce point, nous avons choisi de commencer l'étude de cette série par les composés de longueur de chaîne intermédiaire (c'est pour  $n = 10$  que la phase  $\text{S}_\text{A}$  est moins étendue) : nous avons fait l'étude la plus complète possible



n	X	K	S <sub>G</sub>	S <sub>C</sub> *	S <sub>A</sub>	N*	BP	I
7	H	. 100	. (52)	. 134	-	. 166	. 166,1	.
8	H	. 88	-	. 138	-	. 165,5	. 166,5	.
9	H	. 89	-	. 142	-	. 162	. 162,1	.
10	H	. 88	-	. 143	. 144	. 159	. 160	.
11	H	. 88	-	. 146	. 149	. 157	. 157,1	.
12	H	. 81	-	. 145,5	. 150	. 154	. 154,5	.

*Figure V-1 : Formule chimique générale.  
Séquences et températures de phases*

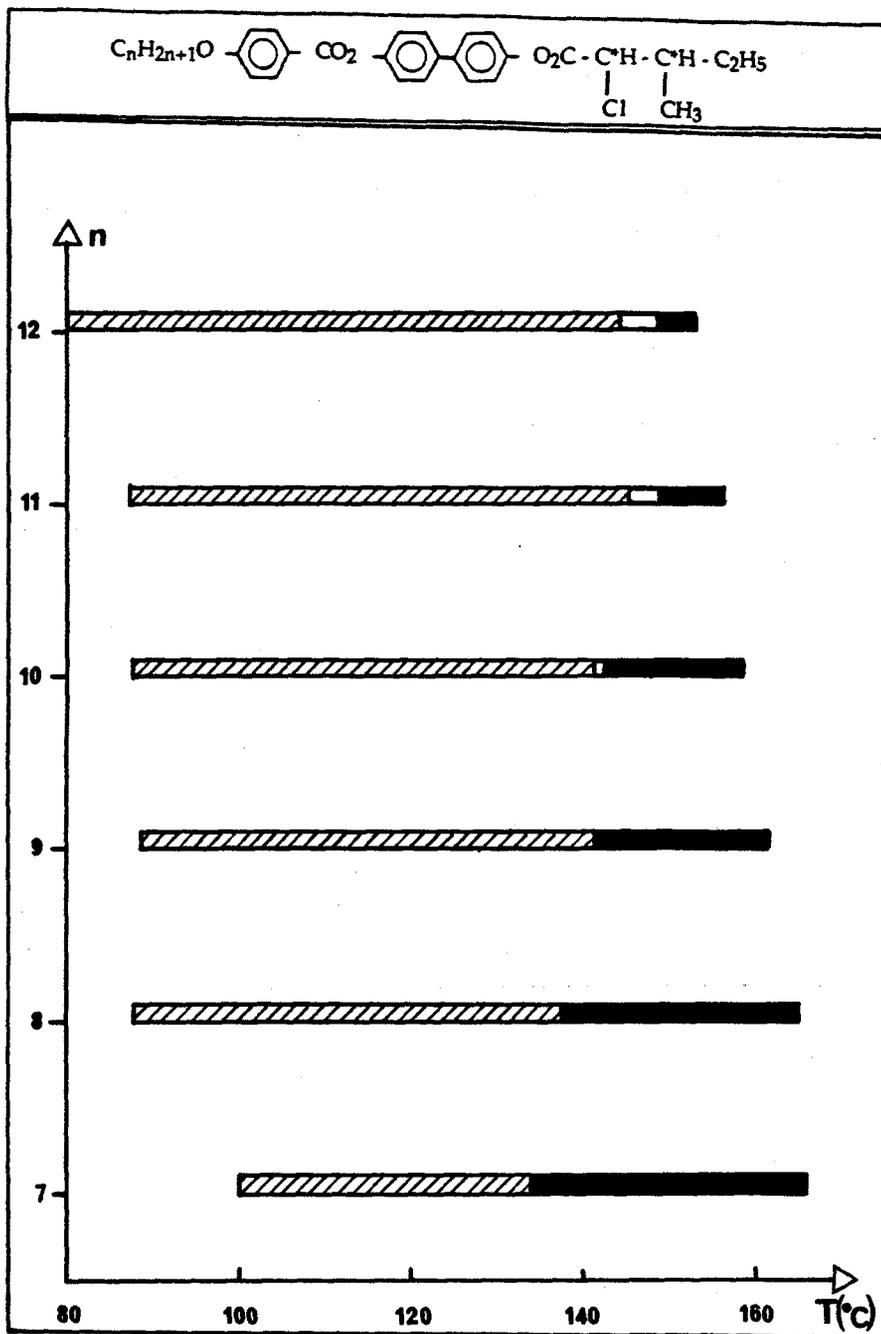
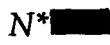


Figure V-2 : Influence de la longueur de la chaîne aliphatique (n) sur le domaine d'existence des phases S<sub>C</sub>\* , S<sub>A</sub>  N\* 

des composés avec  $n = 8$  ;  $X = H$  et  $n = 10$  ;  $X = H$  : nous avons étudié les caractéristiques structurales : le pas hélicoïdal "p" et l'angle d'inclinaison "θ" des molécules sur les couches smectiques ; ainsi que la polarisation spontanée "P<sub>S</sub>".

Nous avons effectué l'analyse thermodynamique : nous avons déterminé d'une part l'énergie ou l'enthalpie de transition mise en jeu lors des transitions par analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) et d'autre part le diagramme de phase pression-température par analyse thermobarométrique (A.T.B.) à l'aide d'un métabolémètre.

L'étude diélectrique nous a permis enfin d'analyser les deux modes de relaxation diélectrique : le mode de Goldstone et le mode mou. Nous avons étudié, les amplitudes et les fréquences de relaxation diélectrique en fonction de la température, pour chaque mode.

Pour d'autres composés présentés dans le tableau de la figure V-1 : ( $n = 9$  et  $11$  ;  $X = H$ ), seuls des résultats partiels ont été obtenus : nous avons étudié en fonction de la température, le pas hélicoïdal dans les deux phases  $S_C^*$  et  $N^*$ , ainsi que les amplitudes et fréquences critiques de relaxation diélectrique. Les résultats obtenus sont confrontés à ceux acquis sur les deux composés principaux ( $n = 8$  ;  $X = H$  et  $n = 10$  ;  $X = H$ ).

D'autres nouveaux composés de la série ont été synthétisés par H.T. Nguyen et C. Destrade ( $n = 8$ ,  $X = Br$  ;  $n = 10$ ,  $X = Br$  ;  $n = 10$ ,  $X = Cl$  et  $n = 10$ ,  $X = Cl$ ). Ces derniers ne sont pas mentionnés sur le tableau de la figure V-1 ; nous avons, à présent, effectué la mesure des pas d'hélice à l'exclusion de toute autre étude.

Notons enfin, que la forte polarisation macroscopique, liée essentiellement à la liaison de l'atome du chlore (Cl) sur le carbone asymétrique ( $-- \overset{\Delta}{\underset{\Delta}{C}}^*$ ), permet une mise en évidence aisée des mécanismes de relaxation diélectrique de nos matériaux. Enfin, la stabilité chimique est favorisée par la présence des biphényl au coeur de la molécule.

#### V-1-1. Variation du pas d'hélice dans les phases $S_C^*$ et $N^*$

Pour la séquence de phases  $S_C^* - S_A$ , la mesure du pas hélicoïdal nécessite deux méthodes :

α - La méthode de Grandjean - Cano utilisée loin et proche de la transition.

$\beta$  - La méthode de la goutte à une surface libre utilisée près de la transition  $S_C^* - S_A$ .

Pour la séquence de phases  $S_C^* - N^*$ , la méthode de Grandjean - Cano est suffisante pour étudier le pas de torsion dans les phases  $S_C^*$  et  $N^*$ .

**V-1-1-a. Composé avec  $n = 10 ; X = H$**

Le composé avec  $n = 10 ; X = H$ , présente la séquence de phases suivante :  $S_C^* - S_A - N^*$ . Le domaine d'existence de la phase  $S_A$  est de  $2^\circ C$  au maximum.

La figure V-3-a donne les variations en fonction de la température du pas de torsion dans les deux phases  $S_C^*$  et  $N^*$ .

Loin de la transition  $N^* - S_A$ , le pas cholestérique est faible et vaut environ  $0,12 \mu m$ . Ce pas augmente progressivement pour :  $10 \leq T - T_C \leq 20^\circ C$ , puis diverge à l'approche de la transition  $N^* - S_A$ .

Loin de la transition  $S_C^* - S_A$ , et dans la phase  $S_C^*$ , le pas est constant, il est de l'ordre de  $1,3 \mu m$  ; il augmente et atteint sa valeur maximale ( $p \sim 2,2 \mu m$ ) quand la température évolue vers la phase  $S_A$ .

La méthode de Grandjean - Cano ne permet pas de mesurer le pas de l'hélice près de la transition  $S_C^* - S_A$ . C'est par la méthode de la goutte, que ce problème a été résolu et nous avons pu étudier la chute du pas près de la transition  $S_C^* - S_A$  et mesurer la valeur limite à la transition  $S_C^* - S_A$  (figure V-3-a).

**V-1-1-b. Composé avec  $n = 8 ; X = H$**

A pression atmosphérique, ce composé ne présente pas de phase  $S_A$  ; la transition de phase se fait directement entre deux phases torses :  $S_C^* - N^*$ .

Nous présentons sur la figure V-3-b, la variation du pas hélicoïdal en fonction de la température dans les deux phases  $S_C^*$  et  $N^*$ .

Dans la phase  $N^*$  et proche de la transition  $N^* \rightarrow S_C^*$ , nous ne constatons aucune divergence du pas  $N^*$  ; contrairement à ce que nous avons observé pour le composé où  $n = 10 ; X = H$  pour lequel nous avons la séquence  $S_C^* - S_A - N^*$ . Loin de la transition  $N^* - S_C^*$ , le pas hélicoïdal  $N^*$  est petit et vaut environ  $0,2 \mu m$ .

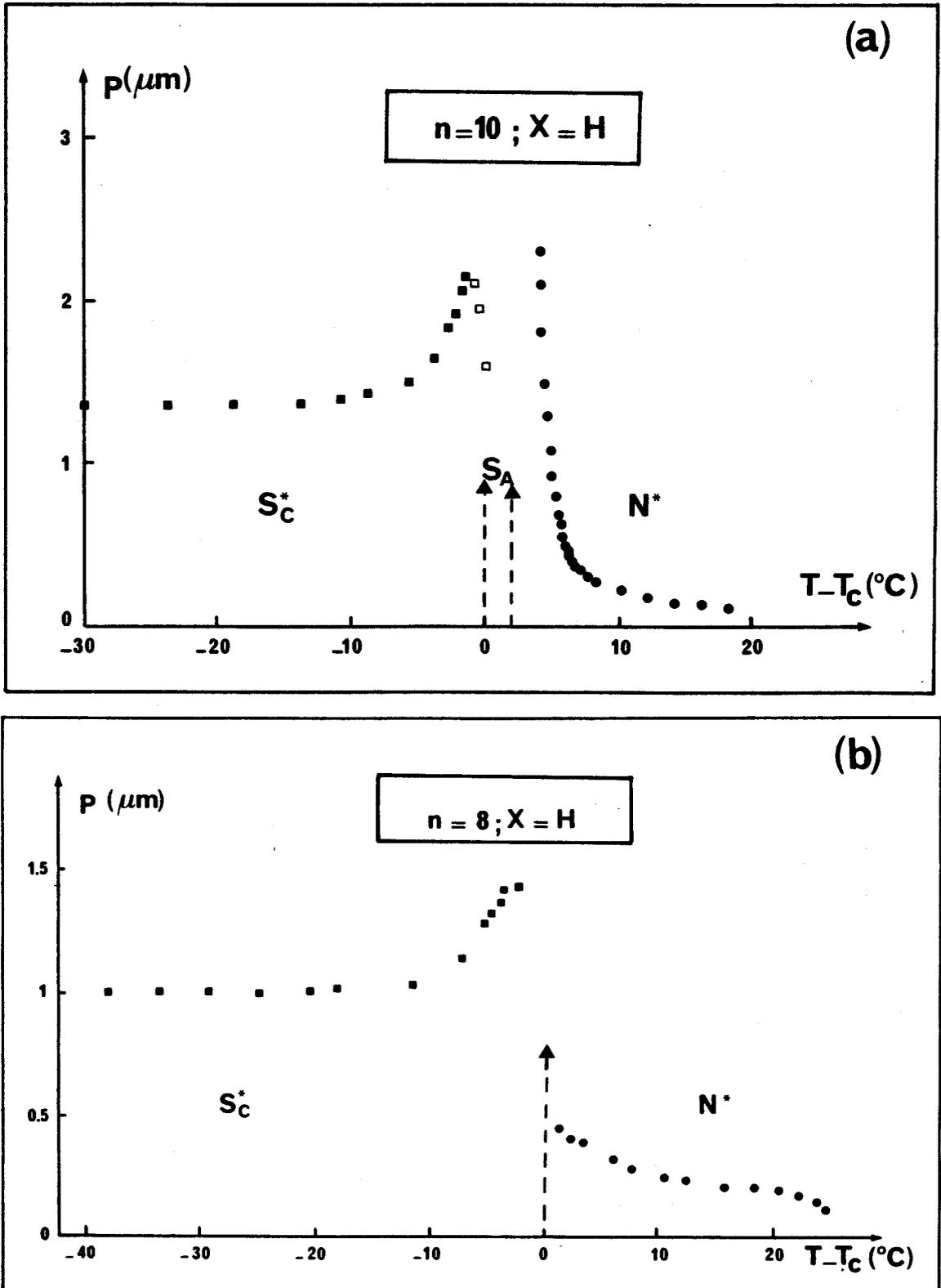


Figure V-3 : Variation du pas de l'hélice en fonction de la température dans les deux phases  $S_C^*$  et  $N^*$  pour  $n = 10 ; X = H$  (a) et  $n = 8 ; X = H$  (b)

Dans la phase  $S_C^*$  et loin de la transition  $S_C^* \rightarrow N^*$ , le pas  $S_C^*$  demeure constant ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) sur un domaine très important de température ( $\sim 45^\circ \text{C}$ ). Ensuite, ce pas augmente quand la température s'approche de la température de transition  $S_C^* - N^*$ . A la transition  $S_C^* - N^*$ , nous n'avons pas constaté de chute du pas d'hélice.

Dans les deux phases  $S_C^*$  et  $N^*$ , le pas hélicoïdal a été déterminé par la méthode des lignes de Grandjean - Cano ; nous n'avons pas dû utiliser la méthode de la goutte à une surface libre.

### **V-1-2. Variation de l'angle d'inclinaison en fonction de la température**

Pour mesurer l'angle d'inclinaison  $\theta$ , nous avons utilisé la méthode de diffraction par les rayons X [52], basée sur la comparaison de l'épaisseur des couches smectiques avec la longueur des molécules.

Le spectre de diffraction par les rayons X dans la phase  $S_C^*$  a un aspect tout à fait classique, et a fait l'objet de plusieurs études par différents auteurs [6]. Ce spectre présente un pic fin aux petits angles suivi vers  $20^\circ$  en angle  $2\theta_m$  de diffraction d'un pic large et diffus (figure V-4).

$\alpha$  - Le pic aux petits angles est l'anneau de Bragg des réflexions sur les plans smectiques, et met en évidence la répartition des molécules en couches équidistantes.

La distance réticulaire "d" des plans réflecteurs est reliée à  $\theta_m$  par la relation de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta_m \quad (\text{V-1})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de rayonnement ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

La position du maximum d'intensité diffractée par les plans smectiques du pic aux petits angles fournit, par l'intermédiaire de la relation V-1, l'épaisseur des couches smectiques.

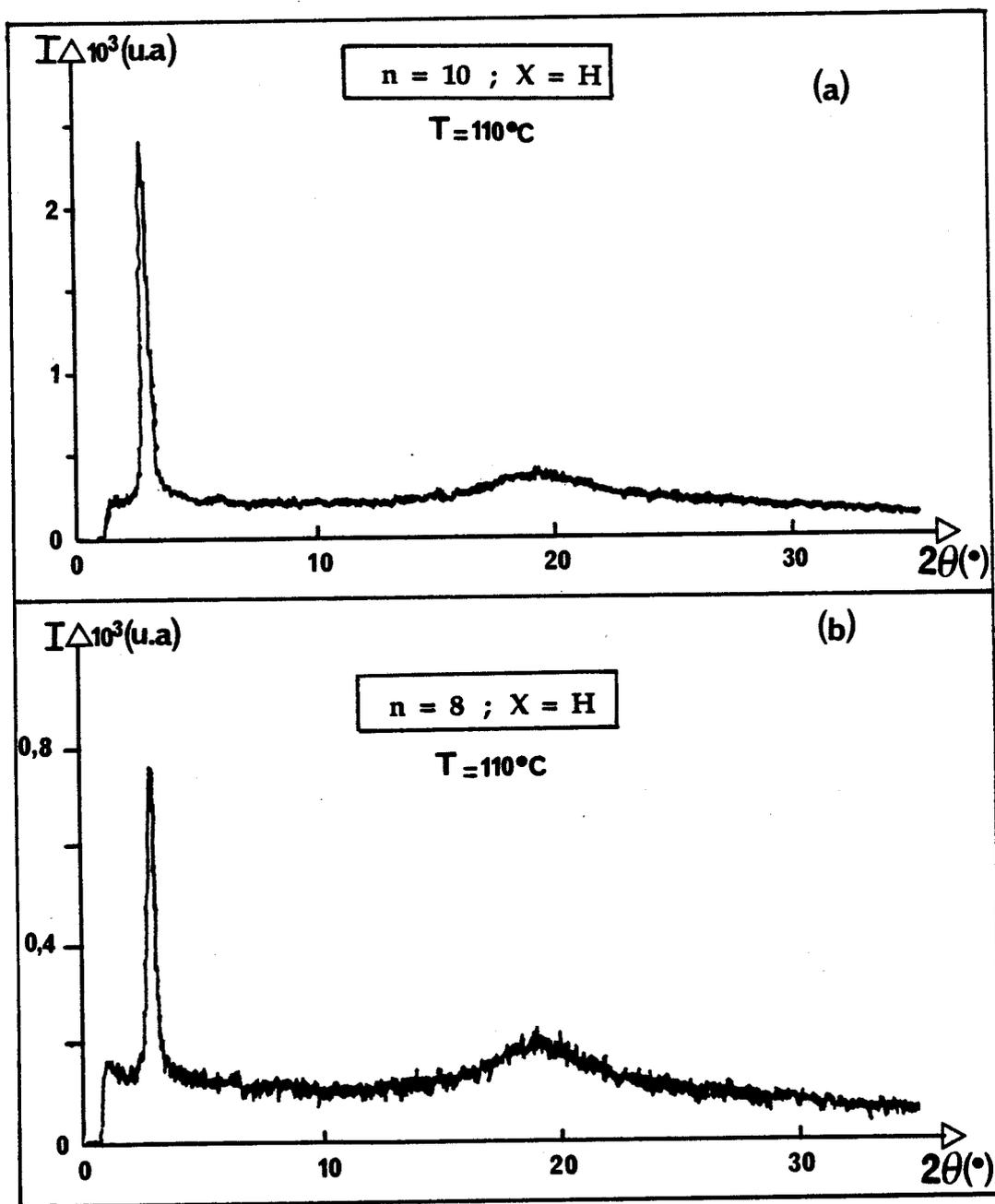


Figure V-4 : Exemples de spectres de diffraction des Rayons X dans la phase  $S_C^*$ , obtenus dans les matériaux  $n = 10 ; X = H$  (a) et  $n = 8 ; X = H$  (b)

$\beta$  - La présence du pic diffus à  $20^\circ$  en angle  $2\theta_m$  de diffraction signifie que le réseau à l'intérieur des plans smectiques n'existe pas, et est de type liquide. La position angulaire de ce pic est grossièrement reliée à la distance moyenne  $D$  entre molécules premières voisines, par la formule :

$$K \lambda = 2 D \sin \theta_m \quad (V-2)$$

formule analogue à la formule de Bragg, avec  $K = 1.117$  [93], pour des mésophases, où tous les grands axes moléculaires sont parallèles entre eux. A. de Vries a montré que, dans ces conditions, le coefficient  $K$  est en première approximation, indépendant de la nature du produit utilisé et de la température [93].

**V-1-2-a. Composé où  $n = 10 ; X = H$**

Différents spectres, pris à différentes températures, montrent que pour la phase  $S_C^*$  et pour la transition  $S_C^* - S_A$ , l'épaisseur des couches est une fonction croissante de la température (figure V-5) et passe d'une valeur minimale ( $30 \text{ \AA}$  à  $T - T_C = -50^\circ \text{ C}$ ) à une valeur maximale ( $35 \text{ \AA}$  à  $T = T_C$ ).

Cela se traduit sur les spectres de diffraction par une variation de la position du pic aux petits angles, qui passe de  $2\theta_m = 3^\circ$  à  $T - T_C - 50^\circ \text{ C}$  ; à  $2\theta_m = 2,54^\circ$  à  $T = T_C$ .

Dans la phase  $S_A$ , la position du pic aux petits angles permet de calculer une épaisseur de  $d_A = 35 \text{ \AA}$  environ. Comme dans la phase  $S_A$ , les molécules sont perpendiculaires aux plans des couches, la valeur  $35 \text{ \AA}$  peut être choisi comme la longueur moléculaire [94] de la substance avec  $n = 10 ; X = H$  ( $d_A \# 35 \text{ \AA}$ ).

En supposant que la longueur moléculaire reste la même dans la phase  $S_C^*$ , nous pouvons calculer l'angle d'inclinaison  $\theta$  par la relation suivante :

$$\cos \theta = d/d_A \quad (V-3)$$

Les variations en fonction de la température sont données en figure V-6. Le comportement observé est habituel et lié à la nature de la transition  $S_C^* - S_A$  qui est ici proche d'une transition du second ordre.

Il faut enfin remarquer que la mesure de l'angle  $\theta$  par inversion d'un champ électrique donne des résultats systématiquement supérieurs à ceux effectués par R - X. Ceci est lié à la nature différente des quantités mesurées [6,95] : distance moyenne intercouche par R - X et rotation (de  $2\theta$ ) de l'axe optique par inversion du champ électrique.

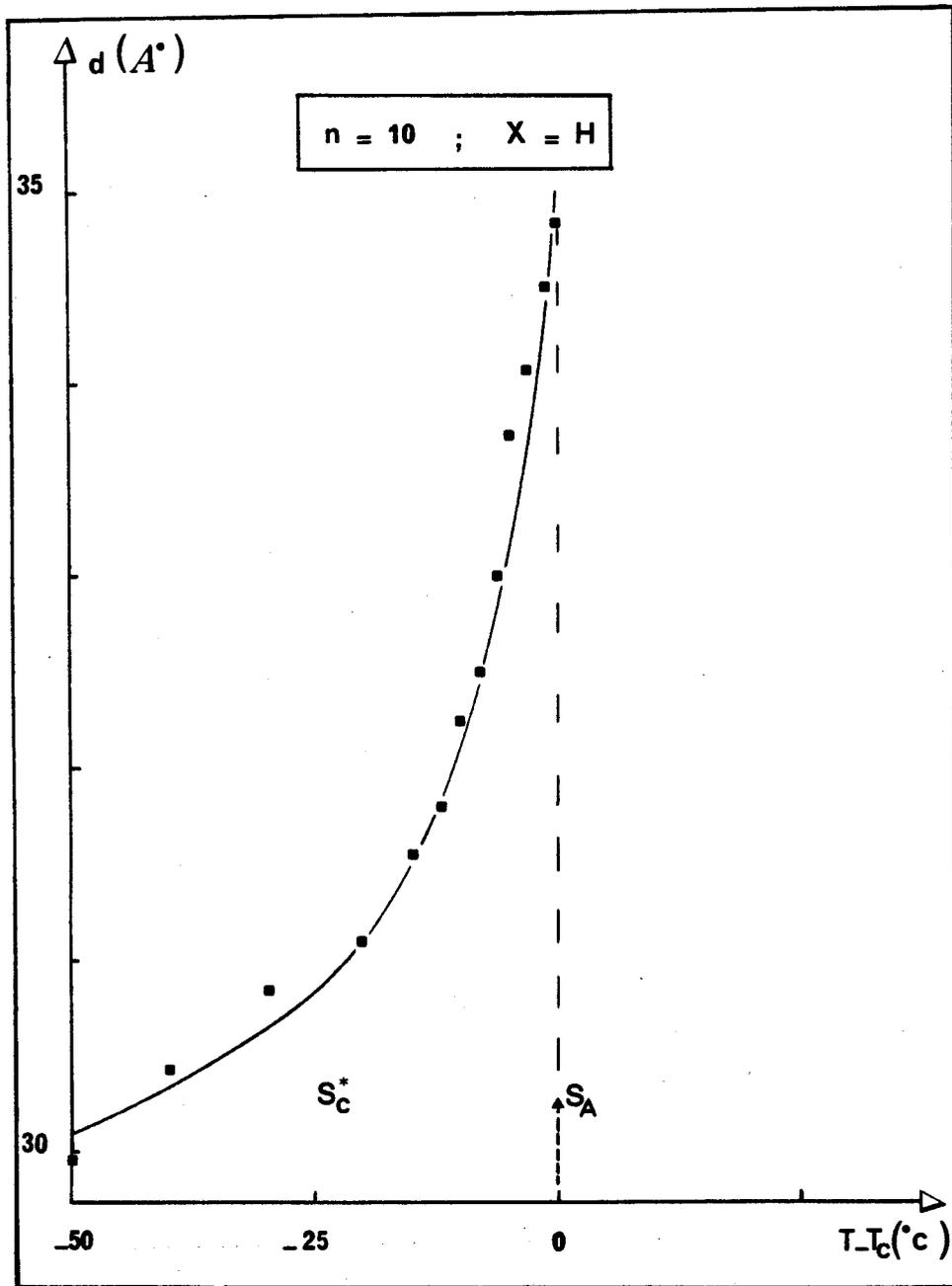


Figure V-5 : Variation de l'épaisseur des couches smectiques en fonction de la température dans la phase  $S_C^*$  et à la transition  $S_C^* - S_A$

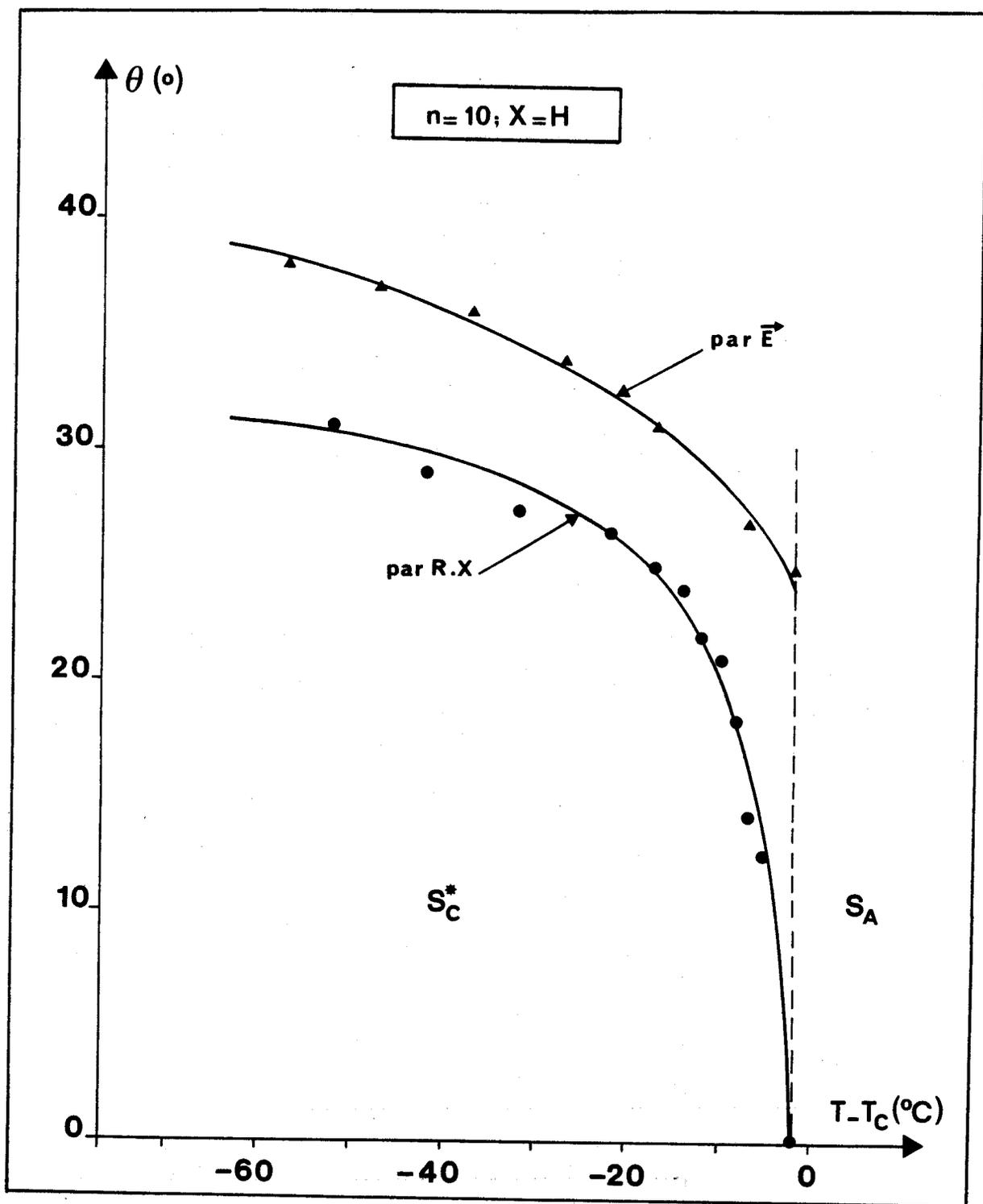


Figure V-6 : Variation en fonction de la température de l'angle d'inclinaison  $\theta$  des molécules dans les plans smectiques

### **V-1-2-b. Composé où $n = 8$ ; $X = H$**

Contrairement au cas précédent, ce produit présente la séquence de phases  $S_C^* - N^*$ . L'absence de la phase  $S_A$  où les molécules seraient orientées perpendiculairement au plan des couches smectiques rend la détermination de l'inclinaison des molécules délicate parce que nous ne disposons pas de la longueur  $d_A$ .

Nous avons donc choisi de déduire la longueur moléculaire de ce composé de celle obtenue pour le produit avec  $n = 10$  ;  $X = H$ , en soustrayant la distance interatomique entre deux carbones. Nous obtenons une longueur moléculaire pour le matériau où  $n = 8$  ;  $X = H$  de l'ordre de  $32,5 \text{ \AA}$ .

Nous procédons de la même façon que précédemment pour déterminer la variation en fonction de la température de l'angle d'inclinaison des molécules sur les couches smectiques dans la phase  $S_C^*$  et à la transition  $S_C^* - N^*$  ; les résultats sont donnés sur la figure V-7. Contrairement à ce que l'on attend ordinairement dans le cas d'une transition  $S_C^* - N^*$ , l'angle  $\theta$  varie ici de  $32^\circ$  loin de la transition, à  $12^\circ$  pour  $T \simeq T_C$ .

Habituellement, pour une séquence de phases  $S_C^* - N^*$ , cet angle est grand, peut atteindre  $45^\circ$  à  $50^\circ$  et varie peu en fonction de la température, contrairement à une séquence de phases  $S_C^* - S_A$  avec une transition de second ordre où l'angle  $\theta$  varie depuis  $25^\circ$  environ, loin de la transition, jusqu'à zéro à la température de transition. La présente situation est intermédiaire.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont confirmés par des observations optiques : une décroissance anormale du pouvoir rotatoire optique près de la transition  $S_C^* - N^*$ , révèle une importante diminution de l'angle  $\theta$ .

### **V-1-3. Polarisation spontanée "Ps"**

La mesure de la polarisation spontanée, en fonction de la température a été réalisée par l'équipe de Centre de Recherche de Paul Pascal (C.R.P.P.).

La méthode expérimentale (Automatisation de l'expérience, préparation des échantillons, mesure de la polarisation, etc...) est détaillée dans la thèse de J.M. Galvan [29].

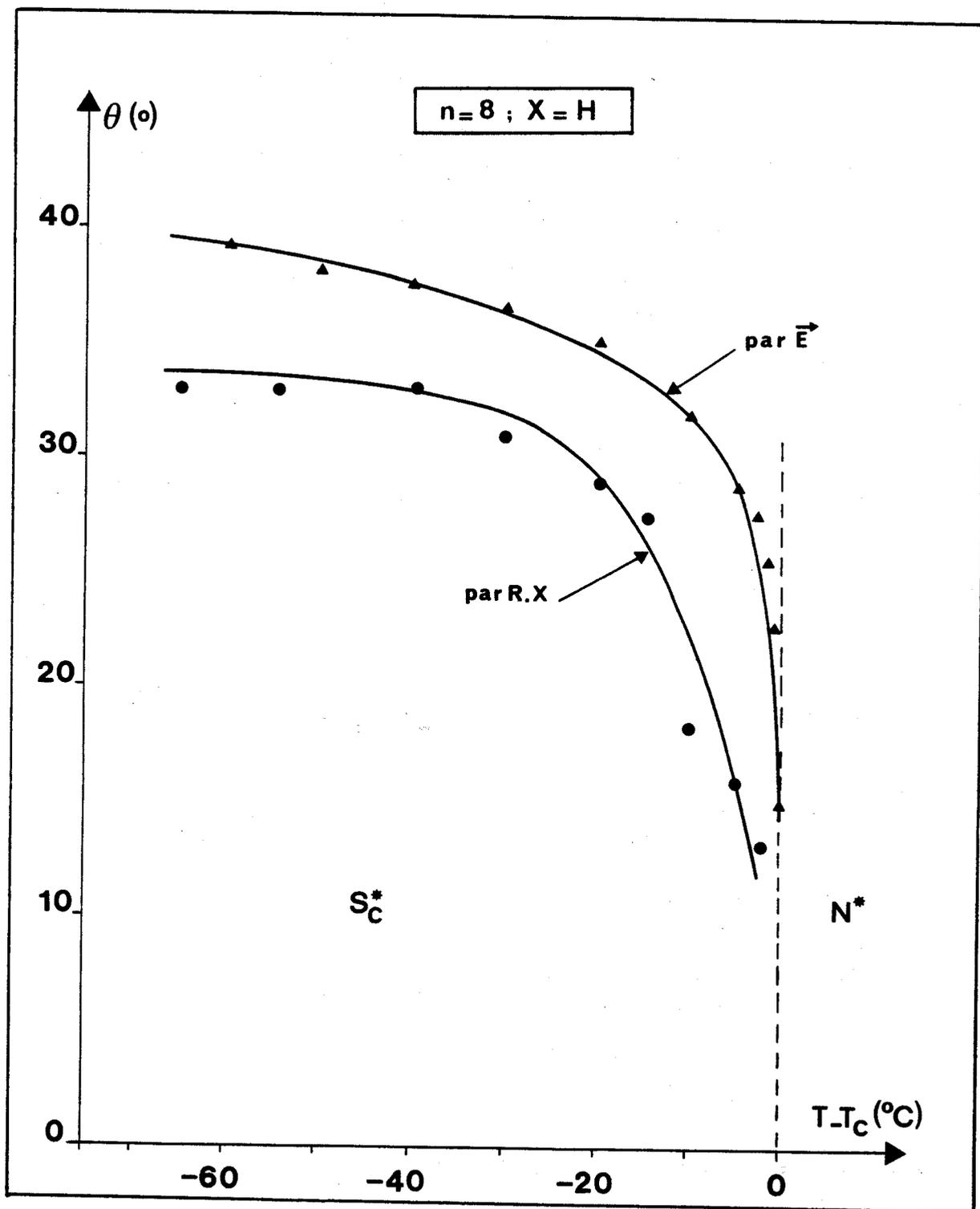


Figure V-7 : Angle d'inclinaison  $\theta$  des molécules dans les plans smectiques autour de la transition  $S_C^* - N^*$

Les polarisations "P<sub>S</sub>" obtenues sont données en figures V-8 et V-9 ; de même que les temps de réponse "τ".

Pour le composé où  $n = 10$  ;  $X = H$ , dans la phase  $S_C^*$  et loin de la transition  $S_C^* - S_A$  ( $T_C - T = +60^\circ C$ ), la polarisation spontanée est assez élevée et atteint  $P_S \approx 150 \text{ nC/cm}^2$  pour un temps de réponse égal à  $\tau \approx 11 \mu\text{s}$ . Quand la température augmente, ces deux paramètres diminuent progressivement. A l'approche de la température  $T_C$  de transition  $P_S$  et  $\tau$  atteignent respectivement  $50 \text{ nC/cm}^2$  et  $8 \mu\text{s}$  (figure V-8) pour des tensions appliquées de  $\pm 16,2 \text{ Volts}$ .

Le matériau avec  $n = 8$  ;  $X = H$  présente loin de la transition  $S_C^* - N^*$  un temps de réponse deux fois plus grand que celui obtenu avec le matériau où  $n = 10$  ;  $X = H$ , et vaut  $\tau = 21 \mu\text{s}$  à  $T_C - T = 70^\circ C$ . Quant à la polarisation elle est aussi importante et atteint  $215 \text{ nC/cm}^2$  à la même température (figure V-9). Quand la température croît vers la phase  $N^*$ ,  $P_S$  et  $\tau$  chutent progressivement, pour atteindre les valeurs respectives de  $90 \text{ nC/cm}^2$  et de  $7 \mu\text{s}$  à la transition  $S_C^* - N^*$  pour des tensions appliquées de  $\pm 19,2 \text{ Volts}$ .

Les théories concernant les afficheurs électrooptiques [9] prévoient des temps de réponse de l'ordre de la microseconde, pour des matériaux possédant une viscosité minimum et une polarisation assez importante. De ce fait, nos deux matériaux qui peuvent répondre à ces hypothèses seraient de bons candidats pour des afficheurs électrooptiques.

Nous pouvons enfin remarquer que le composé où  $n = 10$  ;  $X = H$ , a une polarisation  $P_S$  inférieure à celle du composé où  $n = 8$  ;  $X = H$ . Deux facteurs en sont responsables : une inclinaison généralement plus petite, et une chaîne non chirale plus longue [24, 96].

Nous résumons sous forme de tableau (figure V-10) les principaux résultats obtenus : polarisation spontanée "P<sub>S</sub>", temps de réponse "τ", angle d'inclinaison "θ" (par R - X et par  $\vec{E}$ ), pas de l'hélice  $S_C^*$  "p" pour les deux composés :  $n = 10$  ;  $X = H$  et  $n = 8$  ;  $X = H$  à  $T_C - T = 30^\circ C$ .

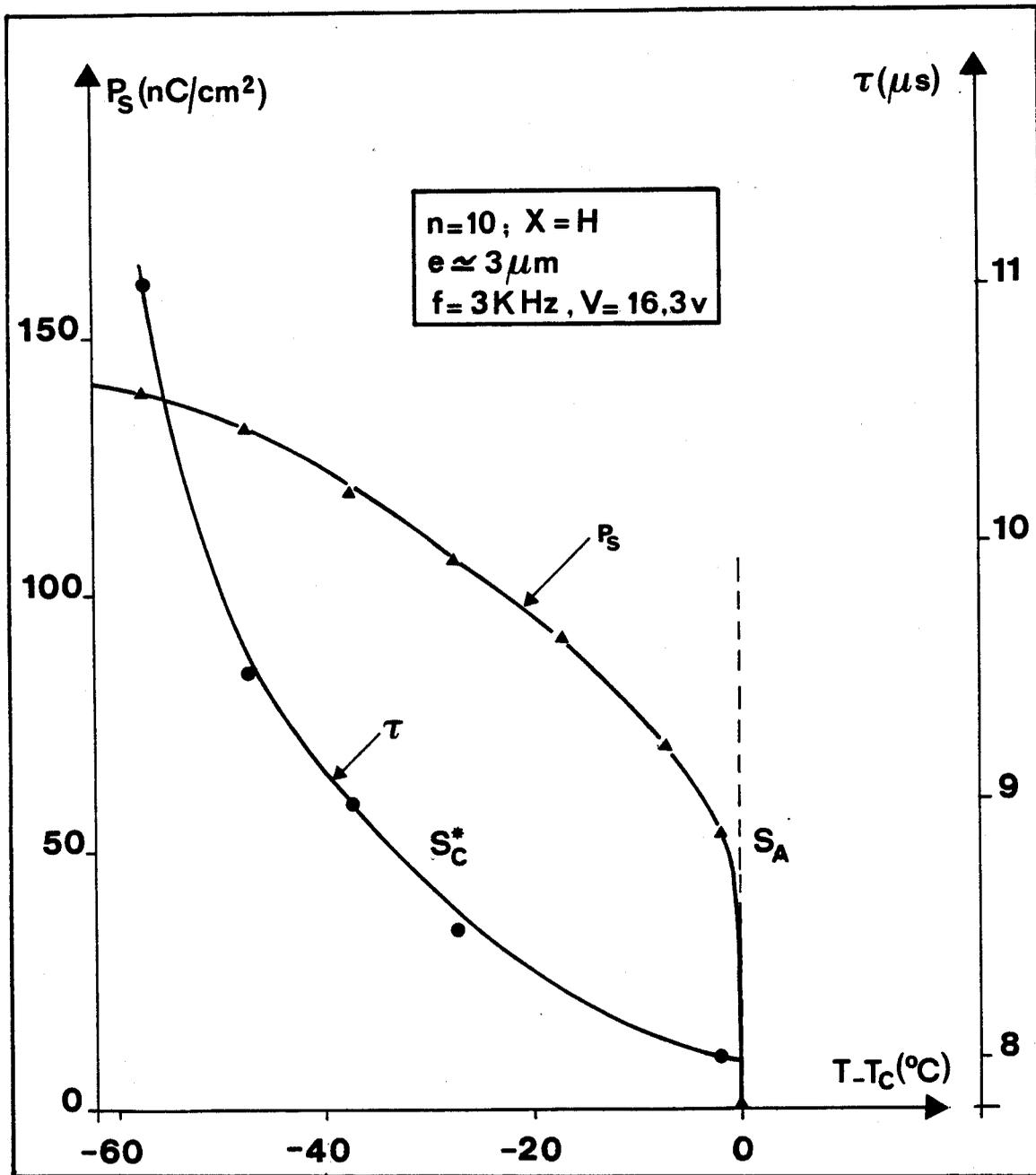


Figure V-8 : Polarisation spontanée  $P_S$  et temps de réponse  $\tau$  autour de la transition  $S_C^* - S_A$

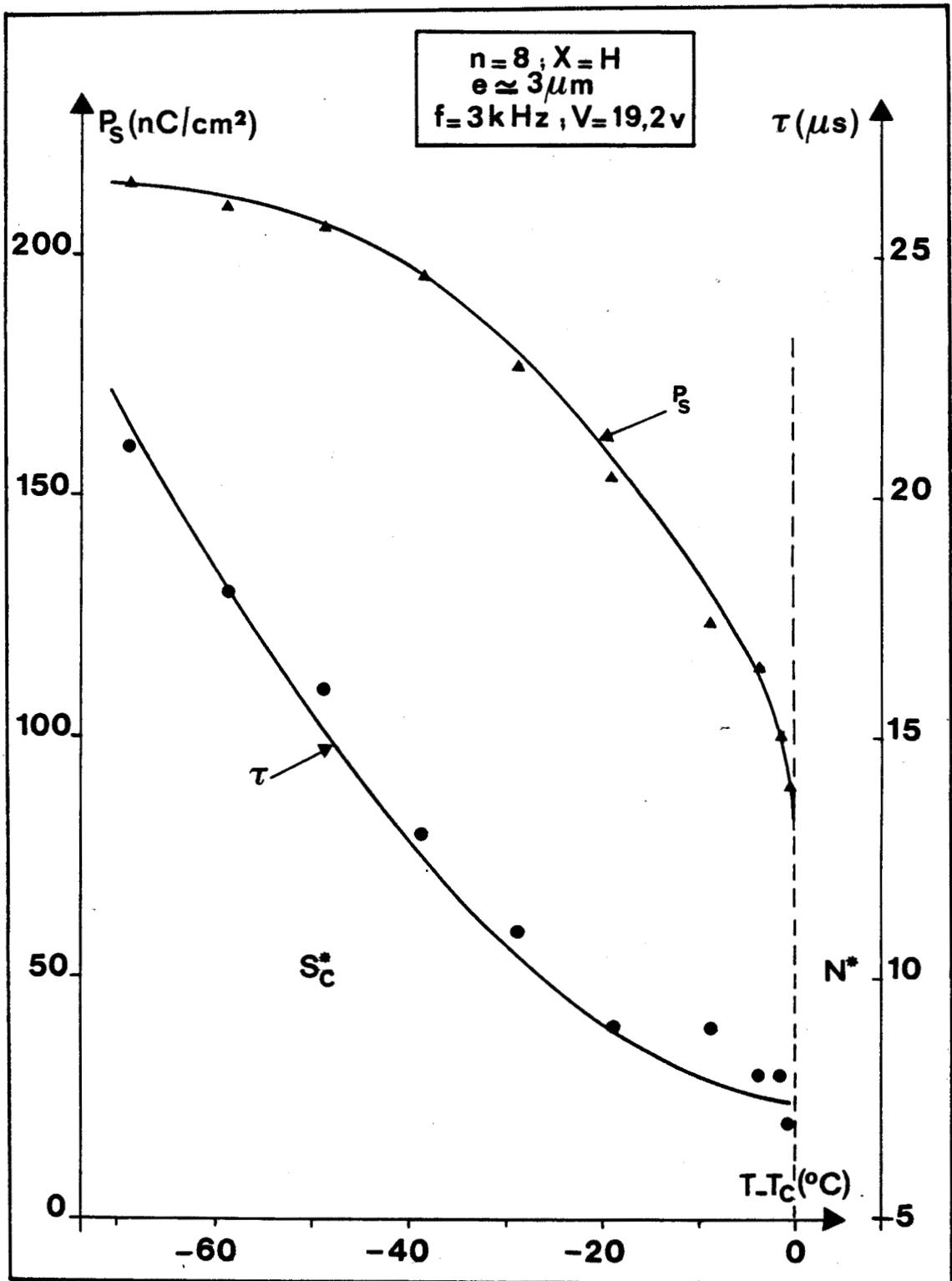


Figure V-9 : Variation en fonction de la température de la polarisation spontanée  $P_S$  et du temps de réponse  $\tau$  autour de la transition  $S_C^* - N^*$

n	X	T <sub>C</sub> - T (°C)	P <sub>S</sub> (nC/cm <sup>2</sup> )	τ (μs)	θ (°) par R-X	θ (°) par $\vec{E}$	p (μm)
10	H	30	110 (*)	8,6 (*)	28	35 (*)	1,4
8	H	30	178 (**)	11 (**)	32	36,5 (**)	1

*Figure V-10 : Valeurs expérimentales des principales caractéristiques obtenues sur les composés n = 10 ; X = H et n = 8 ; X = H à T<sub>C</sub> - T = + 30° C*

*(\* : e = 3 μm ; V = ± 16,3 Volts)*

*(\*\* : e = 3 μm ; V = ± 19,2 Volts)*

#### **V-1-4. Analyse thermodynamique**

Les deux composés ont fait l'objet d'analyse enthalpique différentielle et d'analyse thermobarométrique.

##### **V-1-4-1. Analyse enthalpique différentielle**

L'analyse enthalpique différentielle a été faite à l'aide d'un analyseur D.S.C.7. Perkin Elmer.

##### **a - Cas du composé où $n = 10$ ; $X = H$**

L'analyse enthalpique différentielle du composé où  $n = 10$  ;  $X = H$  révèle (figure V-11) au chauffage :

. Deux transitions  $K - S_C^*$  et  $N^* - I$  très nettes. Leurs enthalpies et températures de transition sont respectivement : 2,2 Kcal/mole à 89° C et 0,12 Kcal/mole à 160° C. La transition  $N^* - BP$  n'est pas observée.

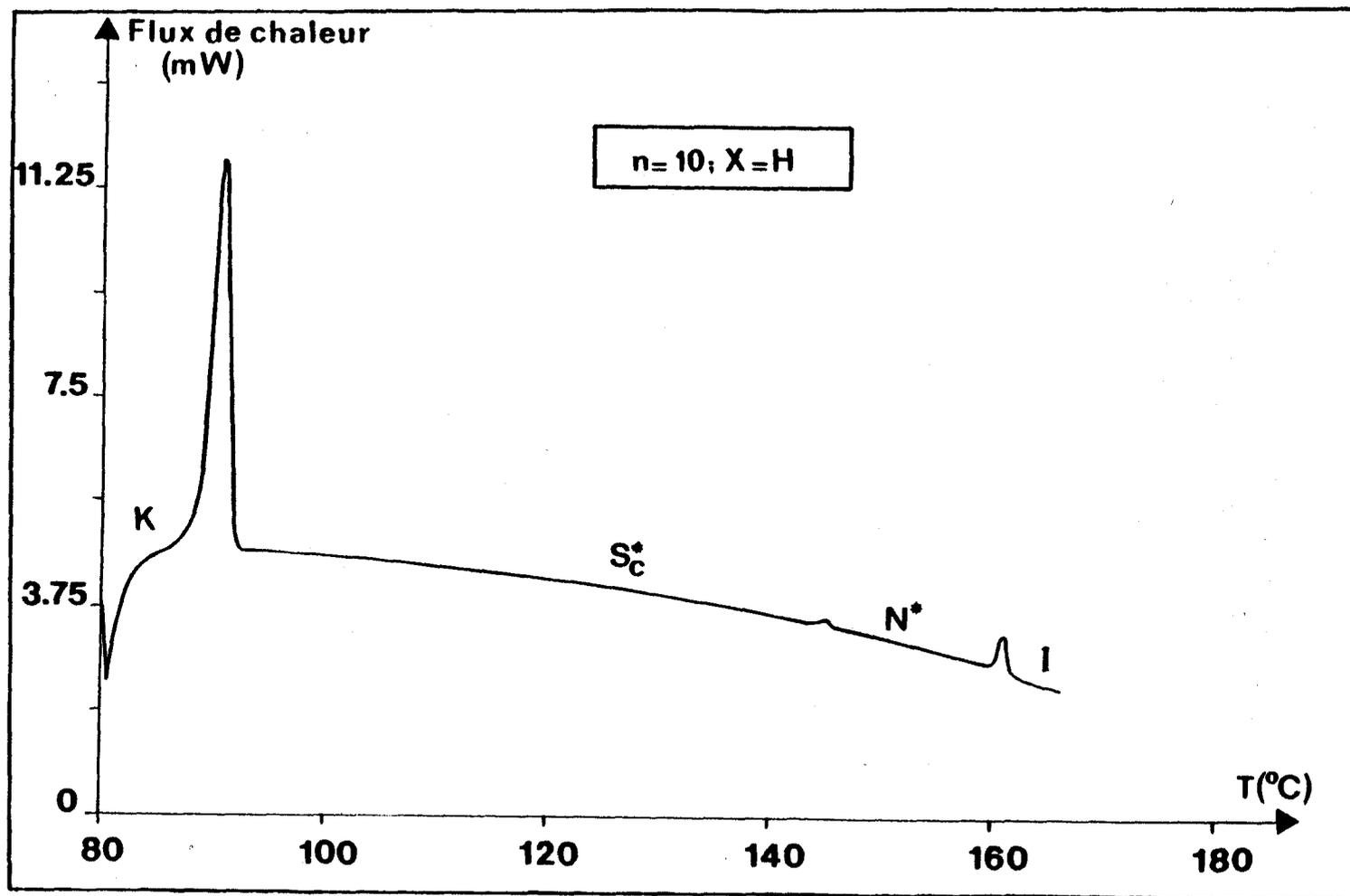
. La transformation smectique - cholestérique a lieu vers 144° C, un seul pic est visible : les transitions  $S_C^* - S_A$  et  $S_A - N^*$  ne sont pas séparées dans cette analyse, l'énergie engagée est très faible, inférieure à 20 calories/mole, ce qui est compatible avec l'existence de deux transitions très rapprochées toute deux très faiblement du premier ordre, ou encore du second ordre pour  $S_C^* - S_A$  et très faiblement du premier ordre pour la transition  $S_A - N^*$ .

Au refroidissement, deux transformations apparaissent : La première correspond à la transition  $N^* \rightarrow S_A$ , elle se manifeste vers 146,5° C. La seconde, est la transition  $S_A \rightarrow S_C^*$ , située à 143,5° C, (figure V-12). Les deux transitions sont très peu énergétiques : leur énergie ou enthalpie de transformation est inférieure à 10 calories par mole.

##### **b - Cas du composé où $n = 8$ ; $X = H$**

L'étude calorimétrique du composé où  $n = 8$  ;  $X = H$  au chauffage met en évidence trois transitions très nettes (figure V-13).

Ces transitions :  $K - S_C^*$ ,  $S_C^* - N^*$  et  $N^* - I$  sont observées respectivement à 87° C, 136° C et 163° C. La transition  $N^* - BP$  très peu énergétique n'est pas observée.



*Figure V-11 : Thermogramme obtenu lors du chauffage (masse : 8,76 mg ;  
vitesse de chauffage : 5° C/mn)*

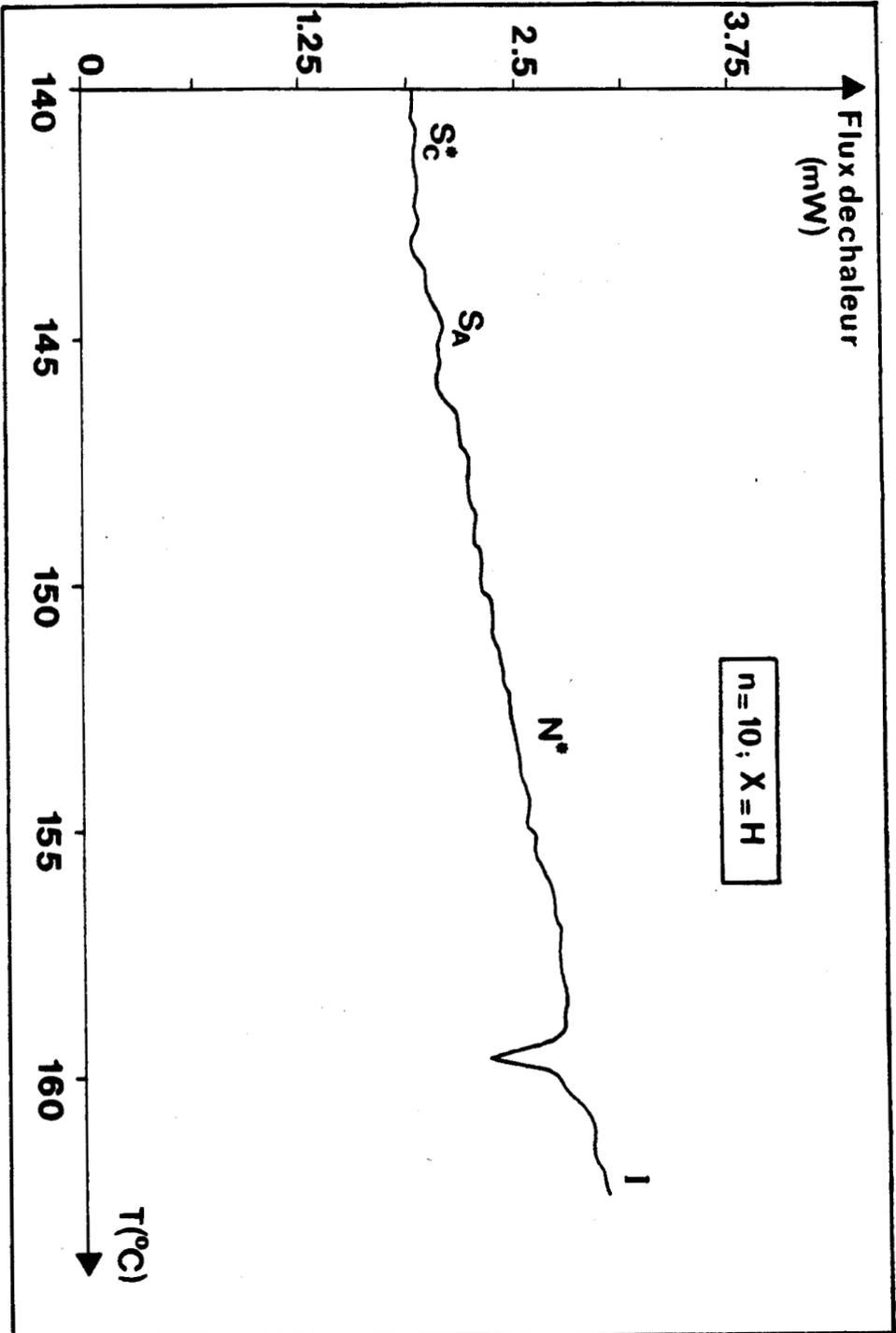


Figure V-12 : Thermogramme obtenu au refroidissement  
(masse : 19,28 mg ; vitesse : 1° C/min)

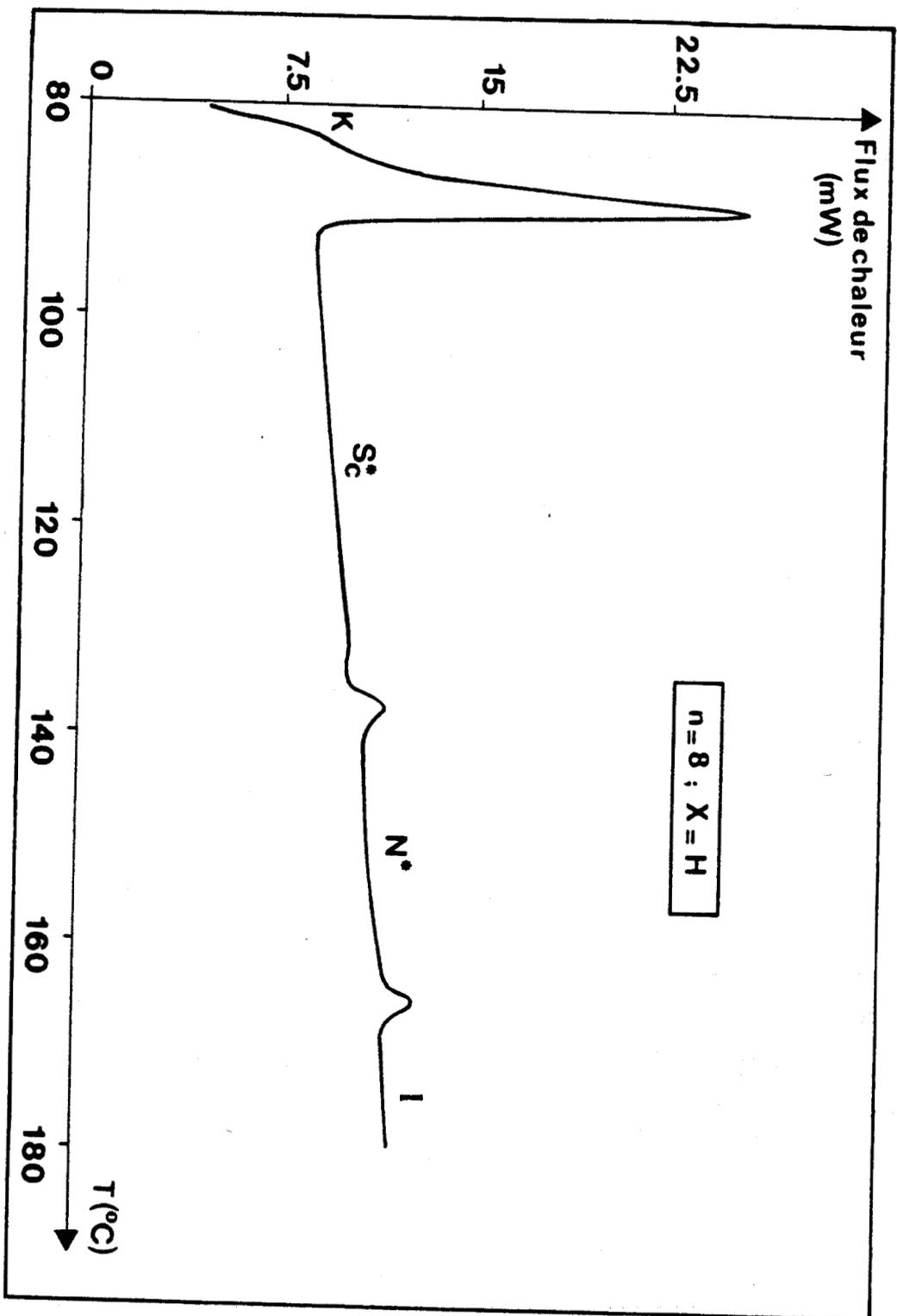


Figure V-13 : Thermogramme enregistré au chauffage (masse : 9,64 mg ;  
vitesse de chauffage : 10° C/min)

Ces trois transitions sont franchement du premier ordre, leurs enthalpies de transition sont : 4,5 Kcal/mole pour la transition  $K - S_C^*$ , 0,25 Kcal/mole pour  $S_C^* - N^*$  et enfin 0,24 Kcal/mole pour  $N^* - I$ .

Lors du refroidissement de cet échantillon, nous avons pu détecter deux transitions successives intéressantes (figure V-14 ) :

- La première,  $N^* \rightarrow [S_A]$  observée à 134,7° C est assez énergétique (0,11 Kcal/mole).
- La deuxième, située à 130,7° C, correspond à la transition  $[S_A] \rightarrow S_C^*$ , deux fois moins énergétique que la première (0,05 Kcal/mole).

La notation  $[S_A]$  signifie que la phase  $S_A$  est monotrope, et s'observe uniquement quand l'échantillon subit un refroidissement.

#### V-1-4-2. Analyse thermobarométrique

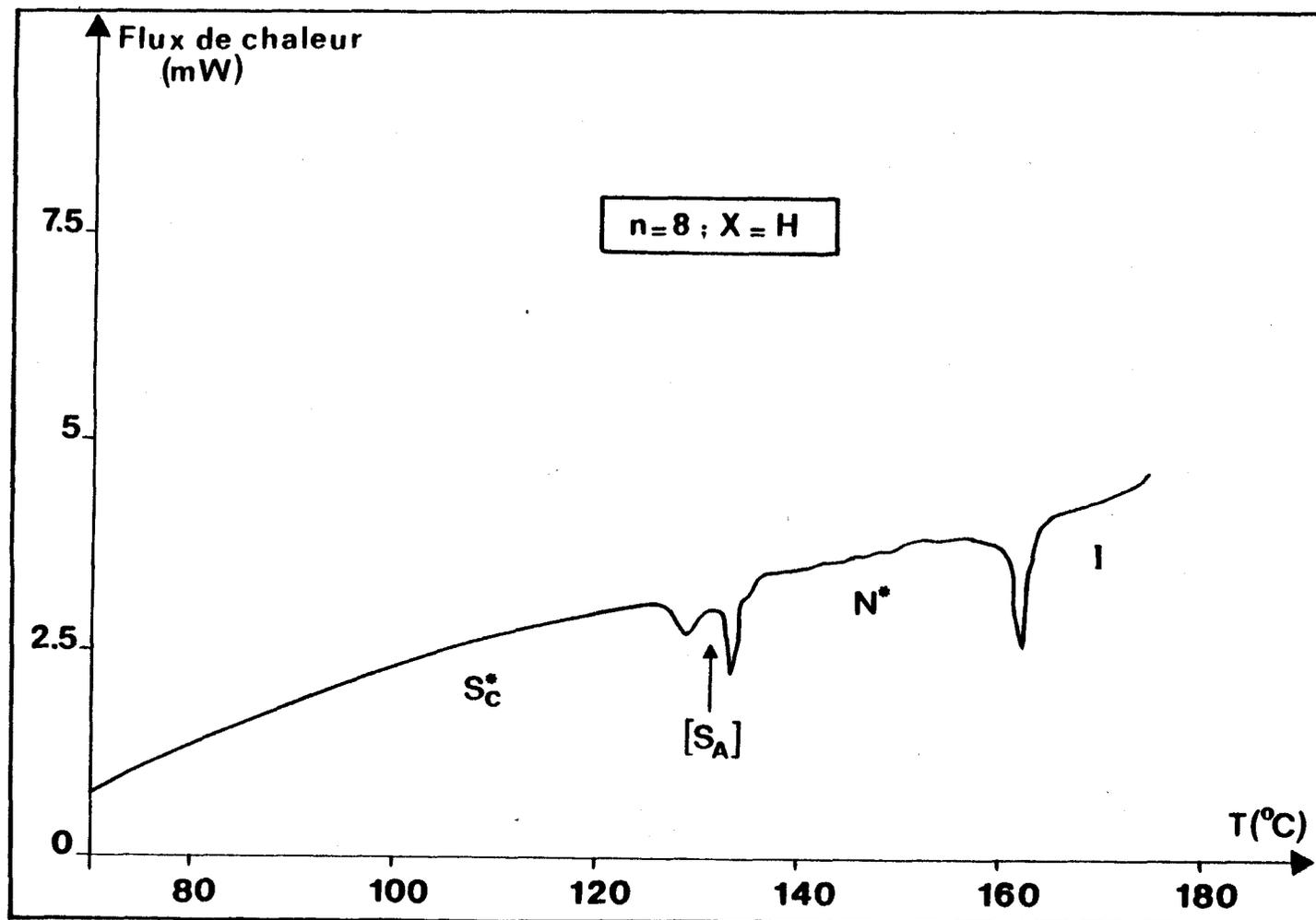
Le comportement thermodynamique des deux composés de la série ( $n = 10$  ;  $X = H$  et  $n = 8$  ;  $X = H$ ) a été étudié par analyse thermobarométrique à l'aide d'un métabolémètre (MAB 02 - MTM LEADER).

Dans tout le domaine d'existence en température de toutes les phases (80 à 170° C) de nos produits étudiés, des transformations sous pression sont mises en évidence.

#### a- Domaine d'existence de la phase $S_A$ sous pression pour le composé où $n = 10$ ; $X = H$

Le matériau avec  $n = 10$  ;  $X = H$  présente une phase  $S_A$ , dont le domaine d'existence sous pression atmosphérique est étroit et n'excède pas 1° C à 2° C. Le diagramme de phase pression-température est donné en figure V-15. En traits continus, nous avons présenté les transitions franchement du premier ordre :  $K - S_C^*$  et  $N^* - I$ . En traits interrompus, ce sont les transitions faiblement du premier ordre ou du second ordre :  $S_C^* - S_A$  et  $S_A - N^*$ .

D'après ce diagramme, nous pouvons constater que la phase  $S_A$  se stabilise au détriment de la phase  $S_C^*$  ; et que son domaine d'existence s'élargit sous pression, (figure V-15).



*Figure V-14 : Thermogramme enregistré au refroidissement  
(masse : 9,64 mg ; vitesse de refroidissement : 10° C/mn)*

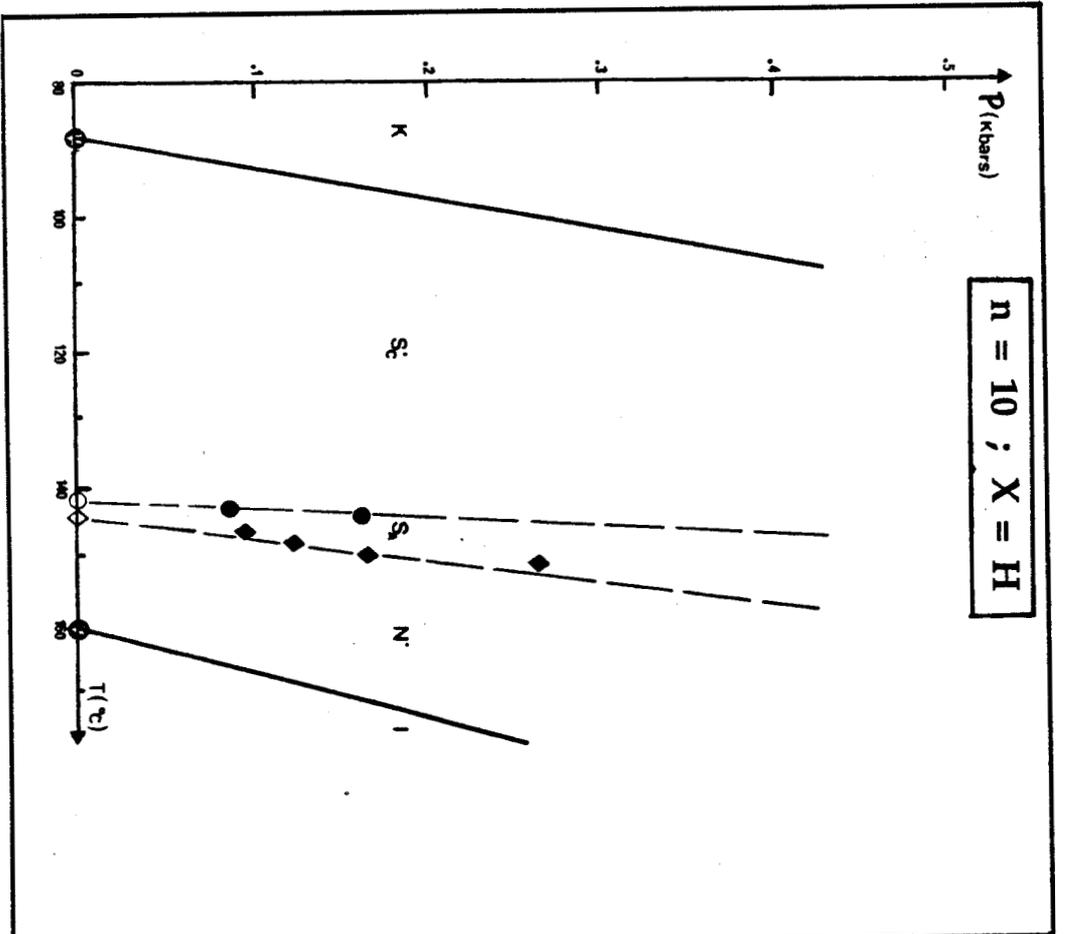


Figure V-15 : Sous pression la phase SA s'est stabilisée, son domaine d'existence s'est élargi.

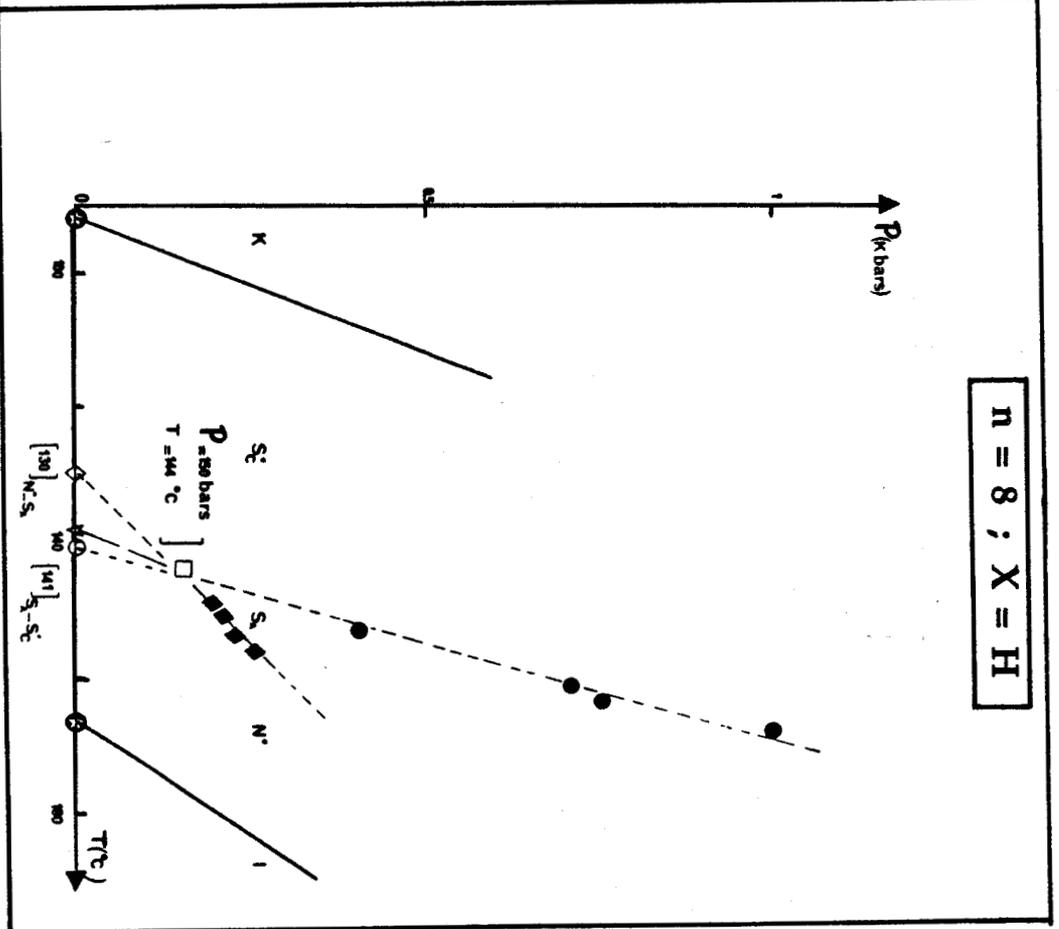


Figure V-16 : Mise en évidence d'un point multicritique sous pression

**b- Mise en évidence d'une phase  $S_A$  sous pression pour le composé où  $n = 8 ; X = H$**

Ce composé ne présente pas la phase  $S_A$  à pression atmosphérique. Le diagramme de phase pression-température de ce composé est illustré sur la figure V-16.

L'analyse de ce diagramme de phase met en évidence la présence d'un point présentant les trois phases  $S_C^*$ ,  $S_A$  et  $N^*$ . Ce point est un point de rencontre de lignes de transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre,  $S_A - N^*$  faiblement du premier ordre et  $S_C^* - N^*$  du premier ordre.

Le point multicritique a pour coordonnées  $T = 144^\circ \text{ C}$ , et une pression à peu près égale à 150 bars.

L'extrapolation à pression atmosphérique des courbes d'équilibre ou de transition (si ces dernières sont supposées droites) donnent l'ordre de grandeur des températures de transition virtuelles :  $N^* - S_A$  à  $130^\circ \text{ C}$  et  $S_A - S_C^*$  à  $141^\circ \text{ C}$  ; ce qui est compatible avec l'observation en A.E.D. d'une phase  $S_A$  monotrope (figure V-14).

Nous pouvons enfin remarquer que la ligne de transition  $S_C^* - S_A$  et la courbe d'équilibre  $S_A - N^*$  ne sont pas forcément des droites, telles que celles que nous avons tracées sur le diagramme de phase pression-température de la figure V-16.

Au voisinage d'un point multicritique où les trois transitions  $S_C^* - S_A$ ,  $S_A - N^*$  et  $S_C^* - N^*$  deviennent du second ordre, ces courbes peuvent s'incurver [97, 98] ; les tracés que nous en donnons doivent être considérés comme très approximatifs.

## **V-2. Résultats de la caractérisation diélectrique**

Pour les deux composés ( $n = 10 ; X = H$  et  $n = 8 ; X = H$ ) nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques diélectriques : amplitudes et fréquences critiques du mode de Goldstone ( $\Delta \epsilon_G$  et  $f_G$ ) et du mode mou ( $\Delta \epsilon_S$  et  $f_S$ ) en fonction de la température dans les phases  $S_C^*$ ,  $S_A$  et voire dans la phase  $N^*$ .

La première partie de cette étude sera consacrée à la caractérisation diélectrique en absence d'une tension de polarisation continue. On mettra ainsi, en évidence le mécanisme basses fréquences, attribué au mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$ , et le mécanisme hautes fréquences, attribué au mode mou (soft) observé en phase  $S_A$  et, nous les verrons, se prolongeant en phase  $N^*$ .

La deuxième partie fera l'objet d'une étude de la caractérisation diélectrique sous une tension de polarisation continue. On observera le mécanisme hautes fréquences (soft mode) dans les phases  $S_C^*$ ,  $S_A$  et  $N^*$ .

### **V-2-1. Résultats expérimentaux concernant le composé où $n = 10 ; X = H$**

#### **V-A. Sans tension de polarisation continue**

Lorsqu'aucune tension de polarisation continue n'est appliquée sur la cellule contenant l'échantillon de géométrie plane (chapitre III ; § III-2-2-a) la préparation a une texture plane enroulée : les couches smectiques sont perpendiculaires aux plans des lames et l'axe de l'hélice, dans la phase  $S_C^*$ , est dans le plan de la préparation (figure III-5).

Les lames de verre formant la cellule, ont été bien lavées et traitées par un surfactant (P.V.A.) et soigneusement frottées pour éviter l'homéotropie.

Pour éviter les réponses non linéaires du mécanisme étudié, il est nécessaire de travailler avec une tension de mesure très faible. Dans notre étude, nous nous sommes limités à utiliser une tension faible de l'ordre de 0,1 Volt appliquée sur la cellule dont l'épaisseur est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

### V-A-1. Spectres et modes diélectriques

L'analyse des spectres diélectriques en fonction des fréquences d'oscillations autour de la transition  $S_C^* - S_A$  pour le composé avec  $n = 10$  ;  $X = H$ , révèle l'existence de deux modes diélectriques (figure V-17 a et b).

- Le premier mode a une amplitude très importante, et il est observé aux faibles fréquences (B.F.). Il n'existe que dans la phase ferroélectrique  $S_C^*$ . Ce dernier mécanisme est attribué au mode de Goldstone (figure V-17 a).

- Le deuxième mécanisme a une amplitude nettement plus faible, et est situé aux fréquences importantes (H.F.). Il est observé seulement dans les phases  $S_A$  et  $N^*$  (figure V-17-b). Ce dernier mécanisme, en phase  $S_A$  est attribué au mode mou. Il existe aussi en principe, en phase  $S_C^*$ , mais est masqué par le mécanisme B.F. Le mode mou (ou soft) observé en phase  $S_A$  (courbes 1 et 2) se prolonge et s'atténue en phase  $N^*$  (courbes 3, 4, 5 et 6).

### V-A-2. Amplitude et fréquence de relaxation

L'exploitation des spectres diélectriques de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$  fournit les comportements de l'amplitude et de la fréquence de relaxation en fonction de la température et en absence de la tension de polarisation continue (figure V-18 et V-19).

Sur la figure V-18, nous avons représenté les amplitudes du mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$  ( $\Delta \epsilon_G$ ) et du mode mou ( $\Delta \epsilon_S$ ) dans les phases  $S_A$  et  $N^*$ . L'amplitude du mécanisme B.F. loin de  $T_C$  et dans la phase  $S_C^*$  est très importante et vaut :  $\Delta \epsilon_G \sim 270$  à  $T - T_C = -9^\circ C$ . Cette amplitude diminue doucement quand la température croît et chute fortement à la transition  $S_C^* - S_A$ .

Ce comportement est classique, et a été déjà obtenu par divers auteurs, sur des composés présentant la transition  $S_C^* - S_A$  du second ordre. La chute de l'amplitude du mode de Goldstone à  $T_C$ , est due à la chute brusque de l'angle d'inclinaison " $\theta$ " (donc de la polarisation " $P_S$ ") et de la constante élastique " $K$ " à l'approche de la phase paraélectrique  $S_A$  [17,65].

Dans la phase  $S_A$ , nous observons un seul mécanisme H.F. (figure V-17-b) ; son amplitude à la transition  $S_C^* - S_A$ , atteint sa valeur maximale ( $\sim 26$ ) et décroît lorsque l'on s'éloigne de cette transition (figure V-18). Ce mécanisme de relaxation persiste aussi dans la phase  $N^*$ , son amplitude diminue quand la température augmente.

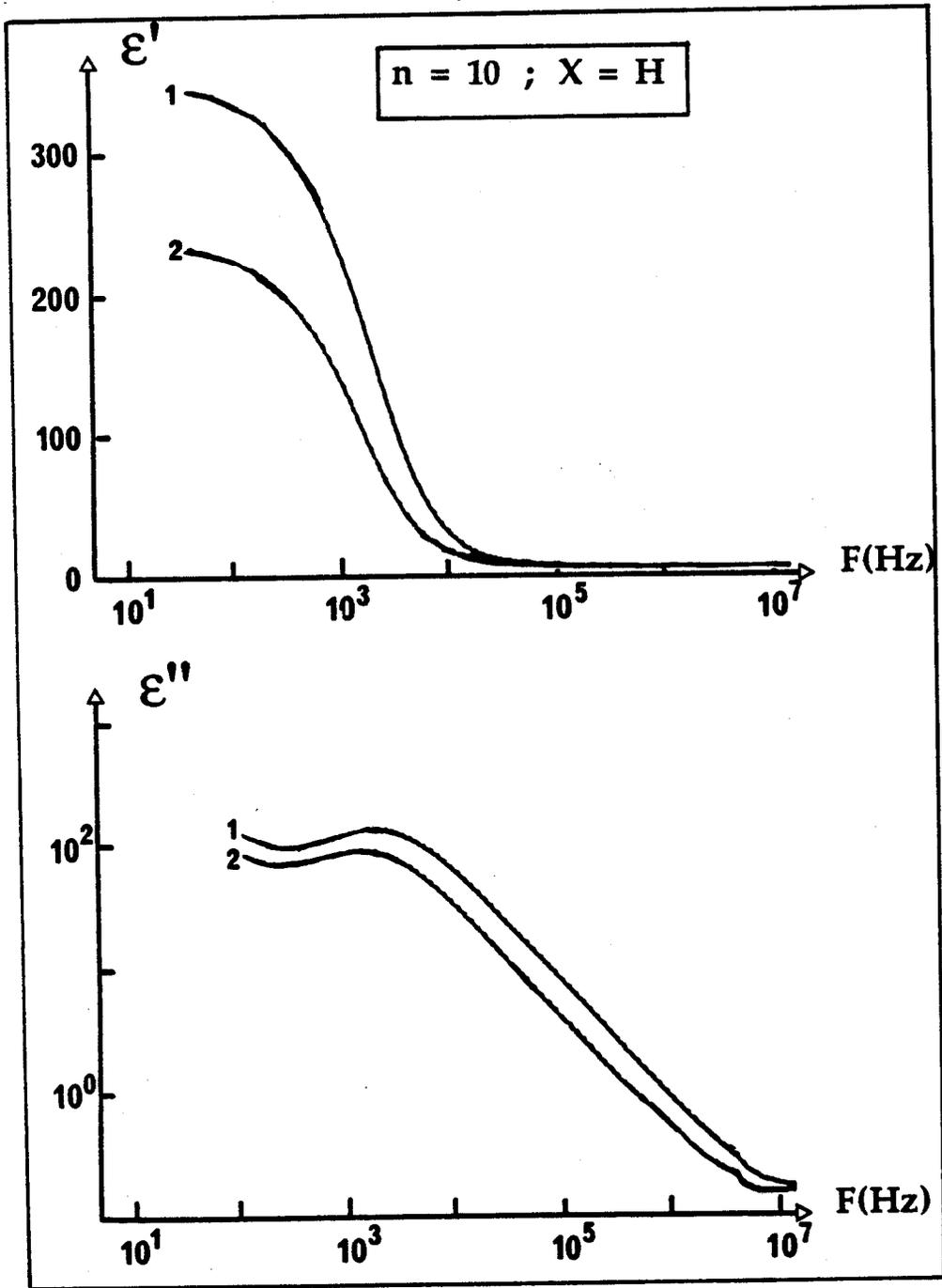


Figure V-17-a : Exemples de spectres diélectriques obtenus dans la phase  $S_C^*$ , sous une tension continue égale à 0 volt.

1 :  $T - T_C = -9,3^\circ C$  ; 2 :  $-0,8^\circ C$

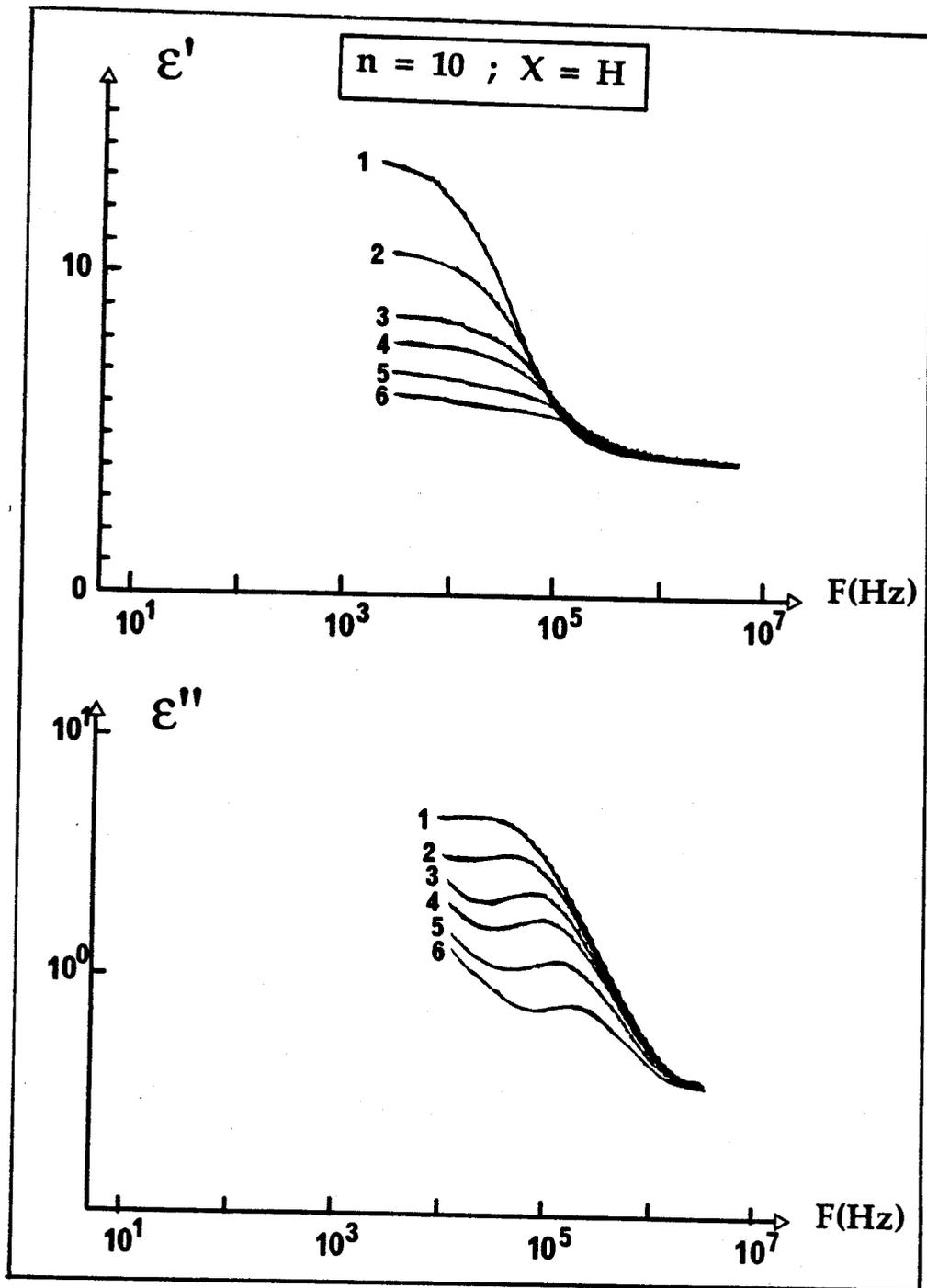


Figure V-17-b : Spectres diélectriques obtenus autour de la transition  $S_A - N^*$  sous une tension continue égale à 0 volt.

$S_A$ ; 1:  $T - T_c = +0,4^\circ C$ ; 2:  $+0,5^\circ C$

$N^*$ ; 3:  $T - T_c = +0,7^\circ C$ ; 4:  $+0,9^\circ C$

5:  $+1,3^\circ C$ ; 6:  $+1,8^\circ C$

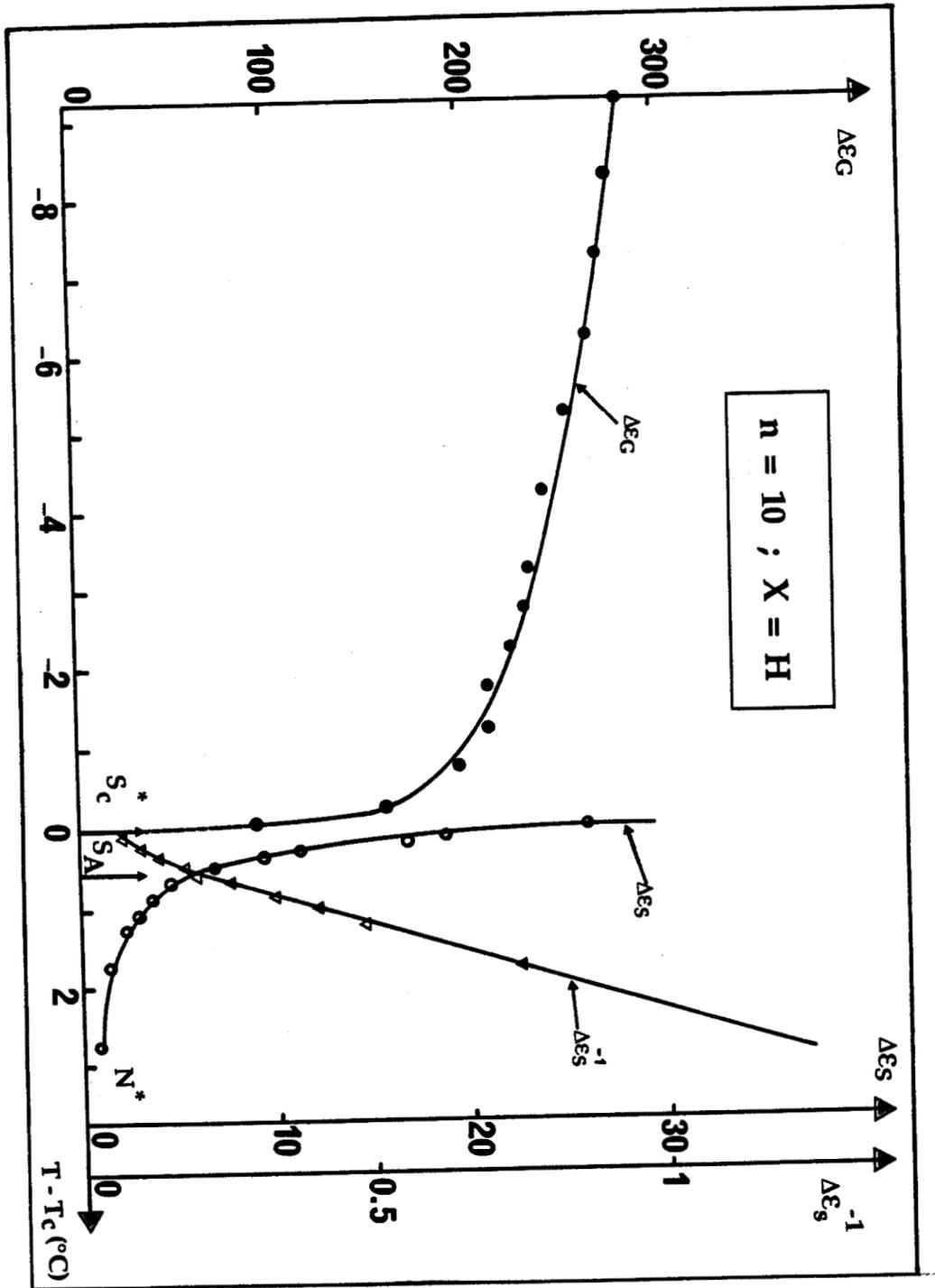


Figure V-18 : Variations en fonction de la température de l'amplitude du mode de Goldstone  $\Delta E_G$  dans la phase  $S_C^*$  et du mode mou  $\Delta E_S$  dans les phases  $S_A$  et  $N^*$  (Tension continue = 0 volt)

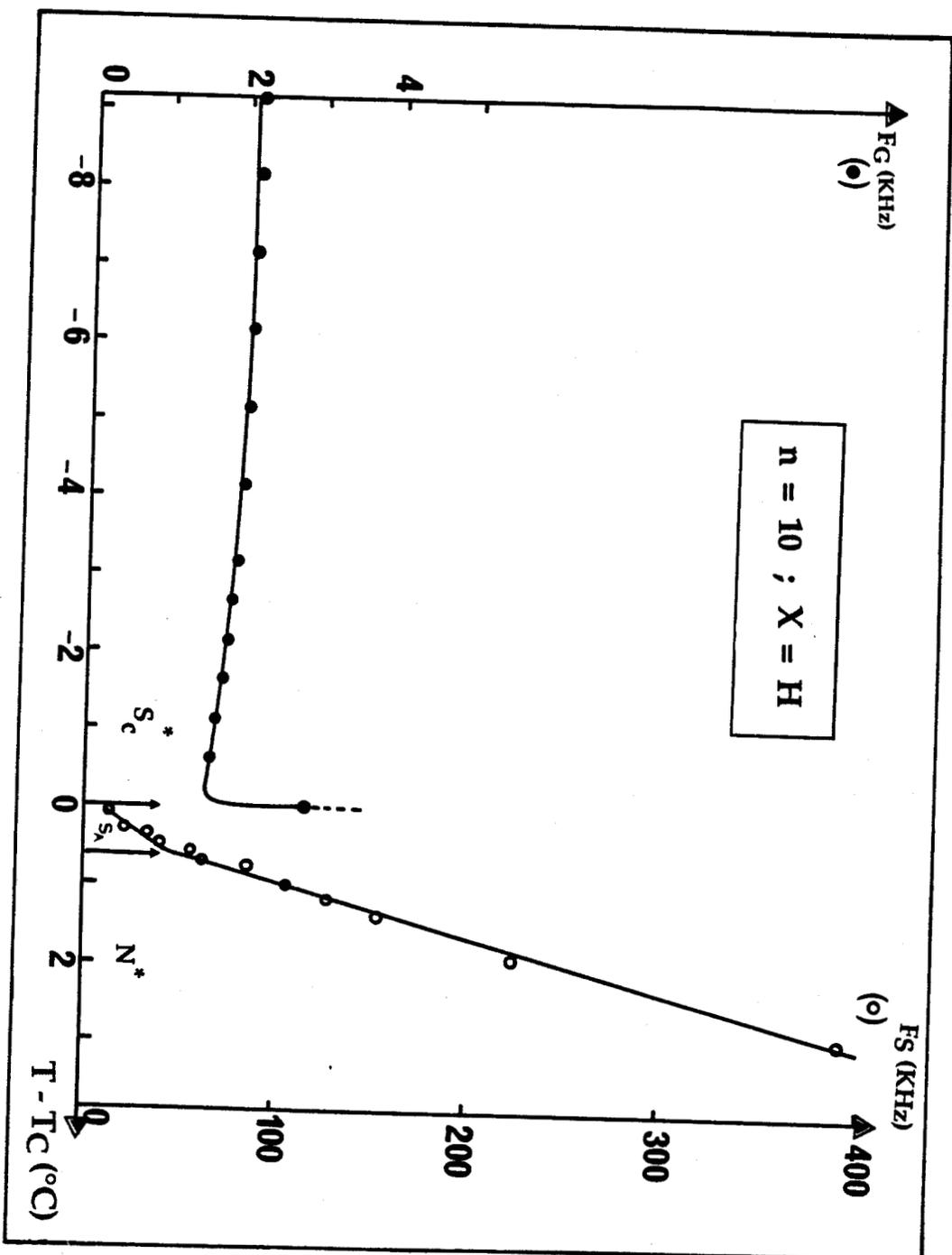


Figure V-19 : Variations de la fréquence du mode de Goldstone  $f_G$  dans les phases  $S_C^*$  autour de la transition  $S_C^* - S_A$  et du mode mou  $f_S$  autour de la transition  $S_A - N^*$  (Tension continue = 0 volt)

Sur la figure V-19, nous avons représenté les variations de la fréquence du mode de Goldstone  $f_G$  dans la phase  $S_C^*$  et du mode mou  $f_S$  dans les phases  $S_A$  et  $N^*$  obtenus lors de l'étude sans tension de polarisation continue. La fréquence critique du mécanisme B.F. de Goldstone, loin de  $T_C$  est relativement importante, il vaut  $f_G \approx 2$  KHz environ à  $T_C - T = 9^\circ$  C. Cette valeur de  $f_G$  nous apparaît importante, comparée aux fréquences observées sur des matériaux présentant une transition  $S_C^* - S_A$  classique [17, 65, 81, 82] du second ordre. Lorsque la température évolue vers la phase  $S_A$ , cette fréquence varie peu, puis diminue et atteint sa valeur minimale à  $T = T_C$  :  $f_G \approx 1,5$  KHz.

Quant à la fréquence du mécanisme H.F., elle est minimum à la température  $T_C$  de transition :  $f_S(T_C) \approx 10$  KHz, et croît linéairement quand la température augmente. Nous pouvons aussi constater, le changement de la pente de la droite  $f_S(T^\circ \text{C})$  quand on transite de la phase  $S_A$  vers la phase  $N^*$  (figure V-19).

### V-B. Résultats obtenus lors de l'application d'une tension de polarisation continue

Pour mettre en évidence le mode diélectrique dans la phase  $S_C^*$ , il faut obtenir une cellule d'orientation planaire déroulée par application d'une tension de polarisation continue (Bias).

Pour ce matériau ( $n = 10$  ;  $X = H$ ), le déroulement de l'hélice dans la phase  $S_C^*$  est obtenu pour une tension continue égale à 35 Volts (Bias = 35 V) sur une épaisseur de la cellule, estimée à  $30 \mu\text{m}$  ( $e \approx 30 \mu\text{m}$ ).

#### V-B-1. Spectres et modes diélectriques

L'effet de la tension de polarisation continue sur les spectres diélectriques est représenté sur la figure V-20. Cette figure montre que cette tension continue élimine complètement le mécanisme B.F. (mode de Goldstone) dans la phase  $S_C^*$ , c'est le mode H.F. qui devient visible, alors qu'il était masqué par le mécanisme B.F. lors de l'étude sans tension continue.

Les spectres diélectriques en fonction des fréquences d'oscillations à chaque température obtenus dans les deux phases  $S_C^* - S_A$ , en présence de la tension continue, présentent le mécanisme de relaxation diélectrique, H.F. seul (figure V-21).

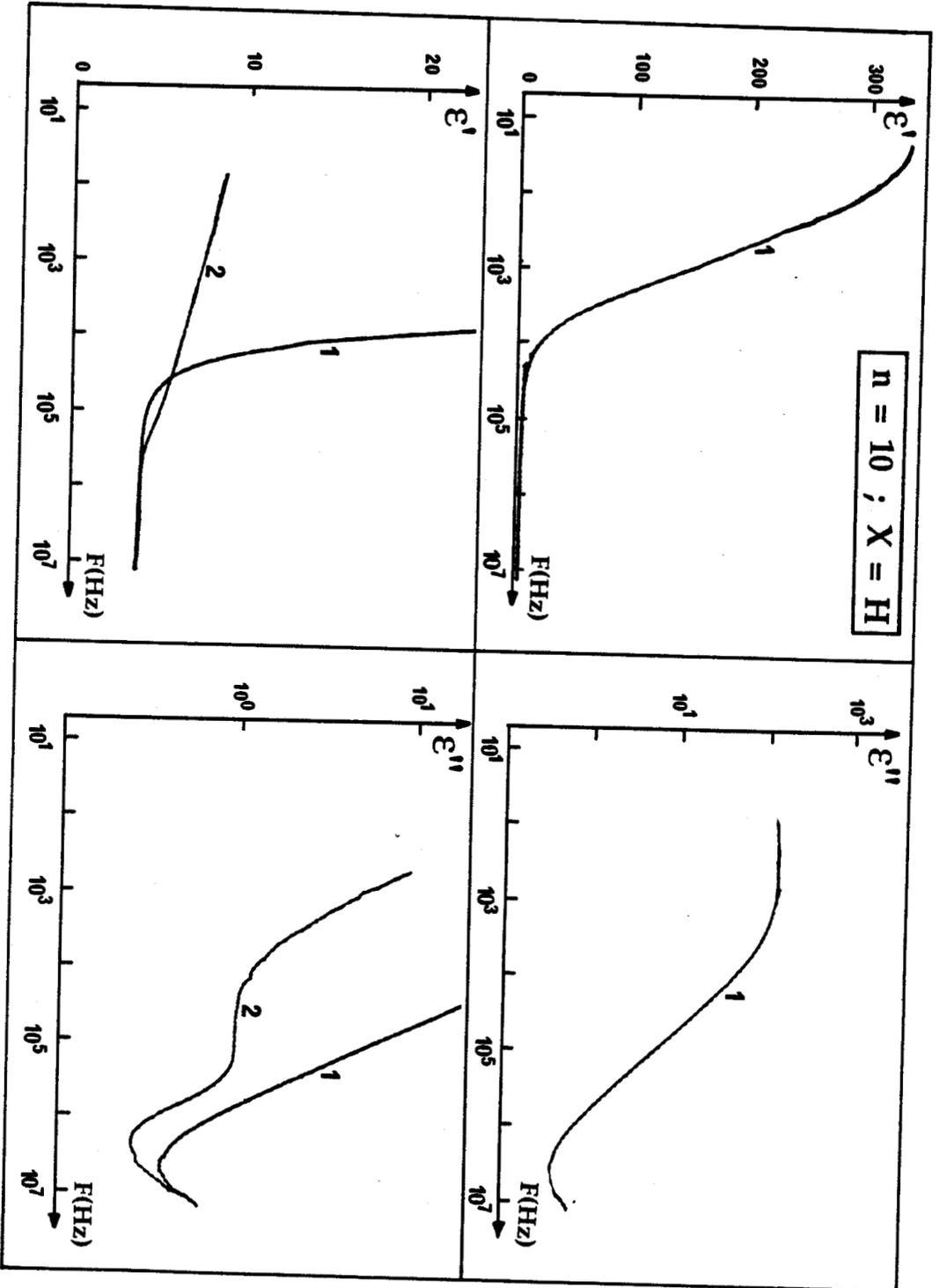


Figure V-20 : Effet de la tension de polarisation continue (Bias) sur les spectres diélectriques

- 1 : Tension continue = 0 volt
- 2 : Tension continue = 35 volts

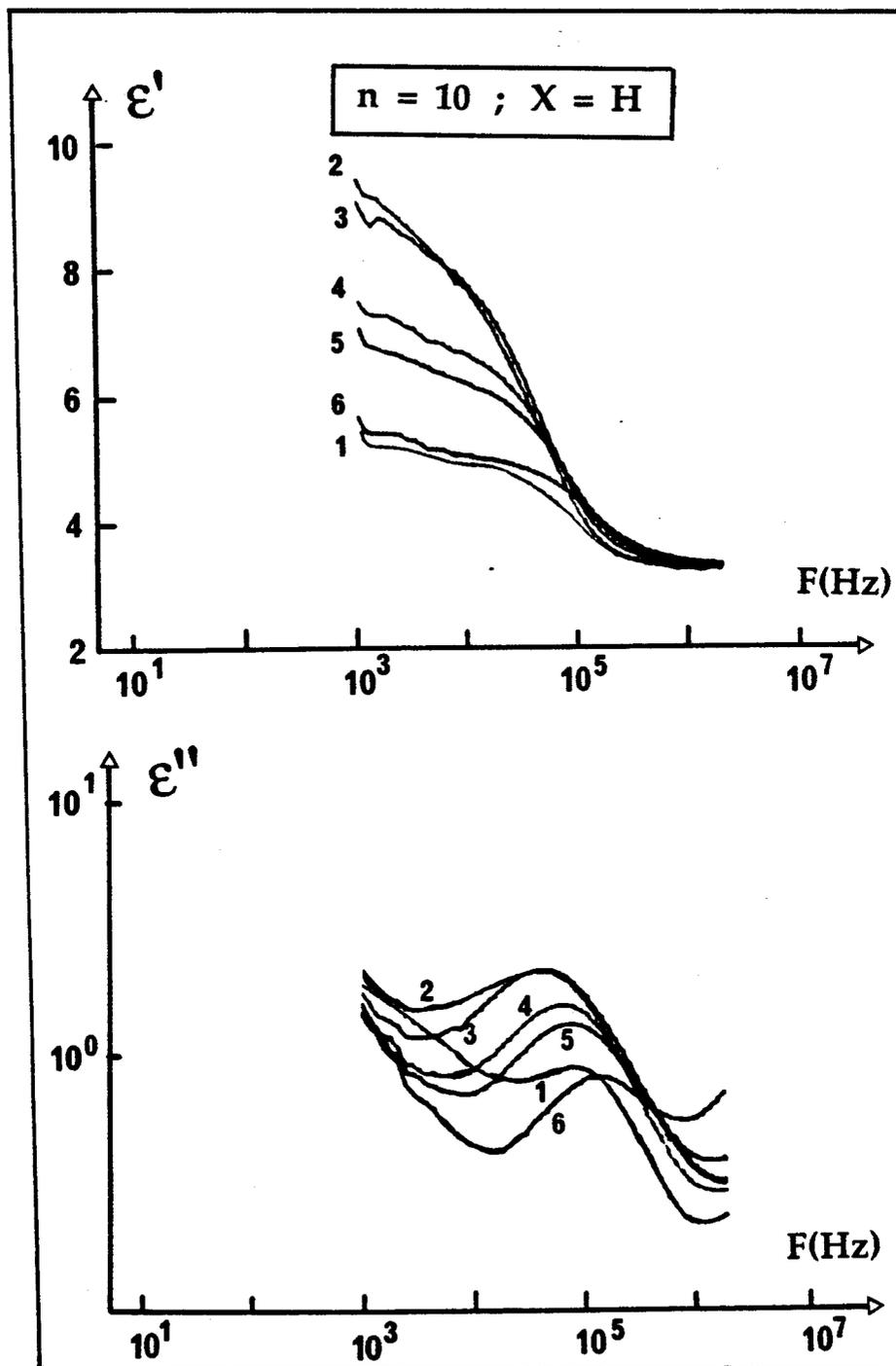


Figure V-21: Quelques spectres diélectriques obtenus en appliquant une tension continue égale à 35 Volts.

$S_C^*$ ; 1:  $T - T_C = -1^\circ C$ ; 2:  $-0,1^\circ C$   
 $S_A$ ; 3:  $T - T_C = +0,2^\circ C$ ; 4:  $+0,5^\circ C$   
 $N^*$ ; 5:  $T - T_C = +0,7^\circ C$ ; 6:  $+1,3^\circ C$

Ce mode est observé de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$  et existe dans les phases ferroélectrique et paraélectrique. Son amplitude, dans la phase  $S_C^*$  est comparable au mécanisme H.F. en phase  $S_A$ .

Nous faisons aussi remarquer que ce mécanisme ne disparaît pas complètement à la transition  $S_A - N^*$ , mais persiste jusqu'à 2 à 2,5° C dans la phase  $N^*$ .

Ce mécanisme de relaxation H.F. observé de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$ , et même dans la phase  $N^*$ , est le mode mou ou "soft mode".

### V-B-2. Amplitude et fréquence de relaxation

Nous présentons sur les figures (V-22 et V-23) les variations de l'amplitude et de la fréquence critique de ce mécanisme de relaxation en fonction de la température.

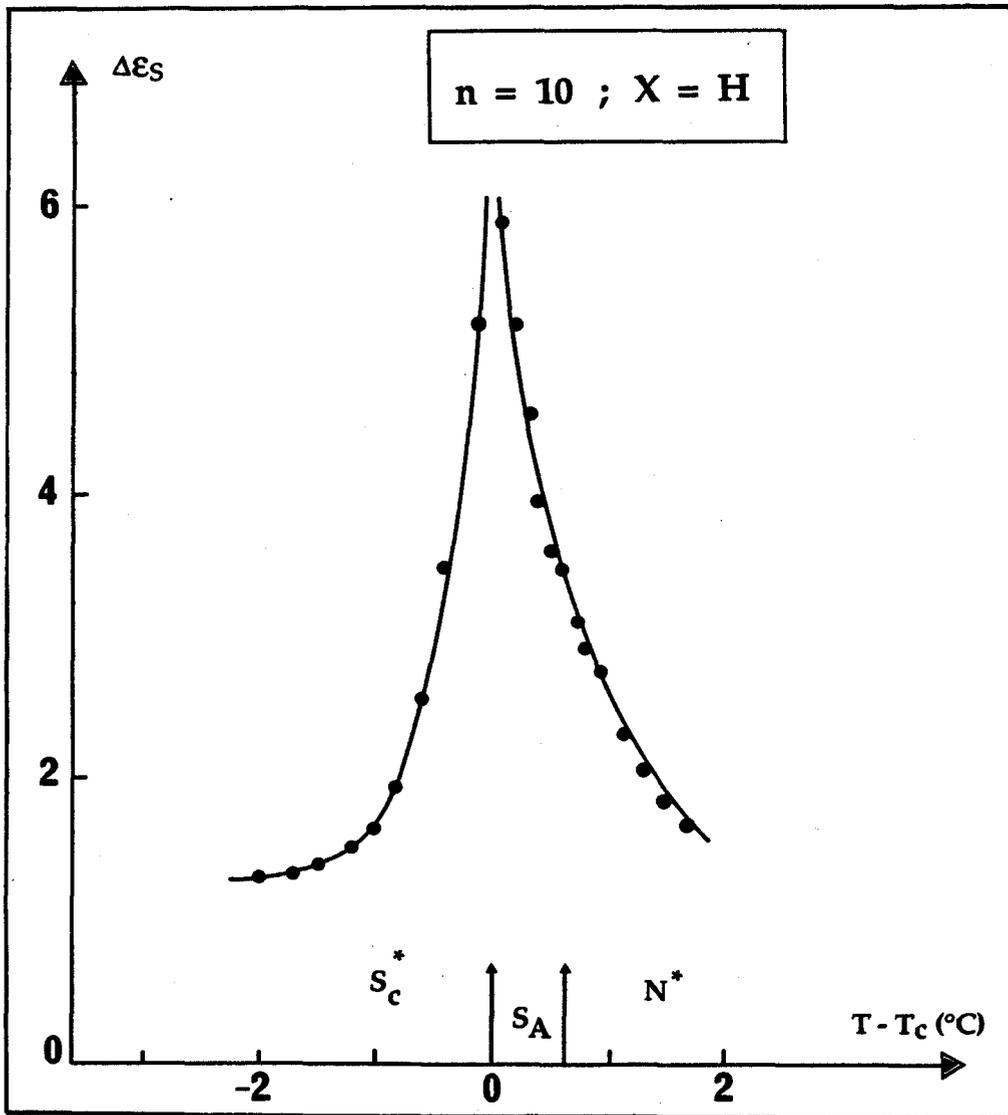
L'amplitude de ce mécanisme de relaxation présente un maximum :  $\Delta \epsilon_S(T_C) \simeq 5$ , à la température de transition  $S_C^* - S_A$ , décroît fortement de part et d'autre de  $T_C$ , et se prolonge en s'atténuant dans la phase  $N^*$ .

La variation de la fréquence critique présente un minimum :  $f_S(T_C) = 35$  KHz à la température  $T_C$  de transition.

Pour  $T < T_C$  et loin de la transition, la fréquence de relaxation est de l'ordre de  $f_S \sim 85$  KHz à  $T_C - T = +2,5^\circ$  C, reste constante jusqu'à  $T_C - T = +1^\circ$  C, puis diminue lentement et linéairement quand la température s'approche de la température de transition  $T_C$ .

Pour  $T > T_C$ , la fréquence de relaxation croît linéairement avec la température dans les deux phases  $S_A$  et  $N^*$ , mais avec des pentes différentes (figure V-23). La fréquence de relaxation du mode mou, observé dans les deux phases  $S_A$  et  $N^*$  est assez élevée ( $f_S \sim 200$  KHz à  $T - T_C = 2,5^\circ$  C), comparée aux fréquences habituelles [65, 71, 80] ; mais elle est comparable aux fréquences trouvées par S.M. Khened et Col. [81] dans la phase  $S_A$ .

Nous avons aussi représenté sur la figure V-24, la variation de l'inverse de l'amplitude ( $1/\Delta \epsilon_S$ ) du mécanisme H.F., obtenu lors de l'étude de ce mécanisme avec une tension de polarisation continue égale à 35 Volts.



*Figure V-22 : Variation en fonction de la température, de l'amplitude du mécanisme H.F. dans les phases  $S_C^*$ ,  $S_A$  et  $N^*$  (Tension continue = 35 volts).*

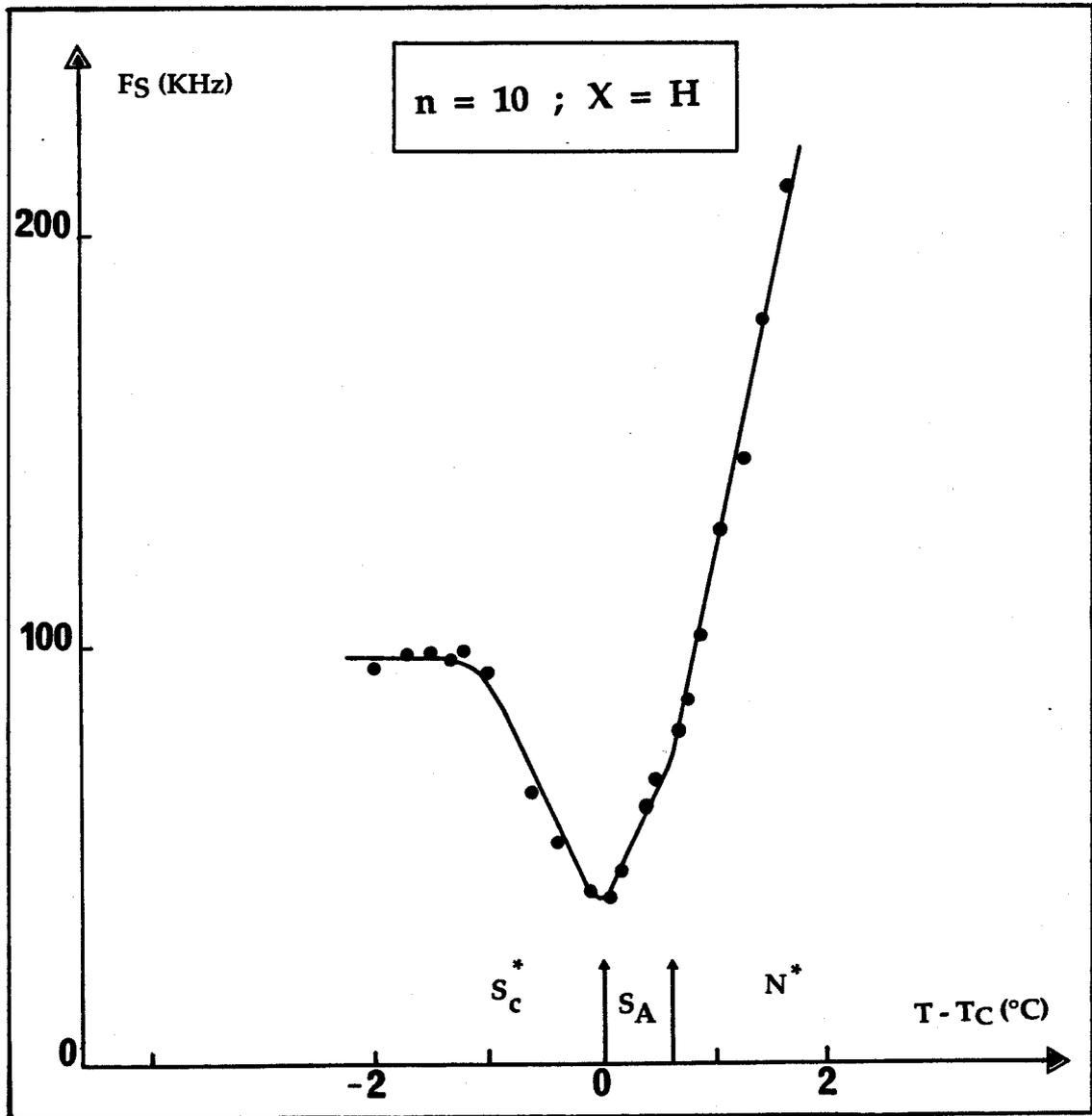


Figure V-23 : Fréquence de relaxation diélectrique H.F. observée en phase  $S_C^*$ ,  $S_A$  et  $N^*$  (Tension continue = 35 volts).

Nous pouvons constater que pour  $-1,5 \leq T - T_C \leq +2^\circ \text{ C}$ , l'inverse de l'amplitude du M.H.F. (mode mou) est une fonction linéaire de la température en  $S_C^*$ ,  $S_A$  et même en  $N^*$  ; nous obtenons comme pour la fréquence de relaxation (figure V-24), un changement de pente lors de la transition  $S_A - N^*$ .

Les courbes représentatives de  $\Delta \epsilon_S^{-1}$  en fonction de la température, sont donc des droites de pentes opposées, présentant un minimum à  $T = T_C$ .

### V-2-2. Résultats expérimentaux concernant le composé où $n = 8$ ; $X = H$

Les caractéristiques de cet échantillon sont tout à fait particulières. Ce composé ne présente pas de phase  $S_A$  sous la pression atmosphérique. Mais son étude sous pression à l'aide d'un métabolémètre, met en évidence l'existence d'une phase  $S_A$  au dessus de 150 bars (figure V-16). Dans le paragraphe V-1-4-2-b, nous avons situé le point d'intersection multicritique des droites :  $S_C^* - S_A$ ,  $S_A - N^*$  et  $S_C^* - N^*$ .

### V-C. Résultats obtenus en absence de la tension de polarisation continue

Nous examinons tout d'abord la géométrie plane enroulée (Tension continue = 0 volt) à forte épaisseur ( $e \sim 50 \mu\text{m}$ ) où l'axe de l'hélice est dans le plan de la préparation et donc parallèle aux plans des lames constituant le condensateur.

Pour ne pas perturber les réponses linéaires, nous avons choisi de travailler avec une tension de mesure faible de l'ordre de 0,1 Volt.

#### V-C-1. Spectres et modes diélectriques

Sur la figure V-25-a et b, nous donnons respectivement les variations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence, pour plusieurs températures de part et d'autre de la transition  $S_C^* - N^*$ .

A l'approche de la transition  $S_C^* - N^*$  et dans la phase  $N^*$ , nous avons effectué des mesures tous les  $0,2^\circ \text{ C}$ , et à chaque fois, nous avons laissé se stabiliser la température avant de lancer la manipulation. Ceci nous a permis de faire des mesures correctes et soignées dans la phase  $S_C^*$  comme dans la phase  $N^*$ , et d'atteindre la température de transition  $S_C^* - N^*$  sans ambiguïté.

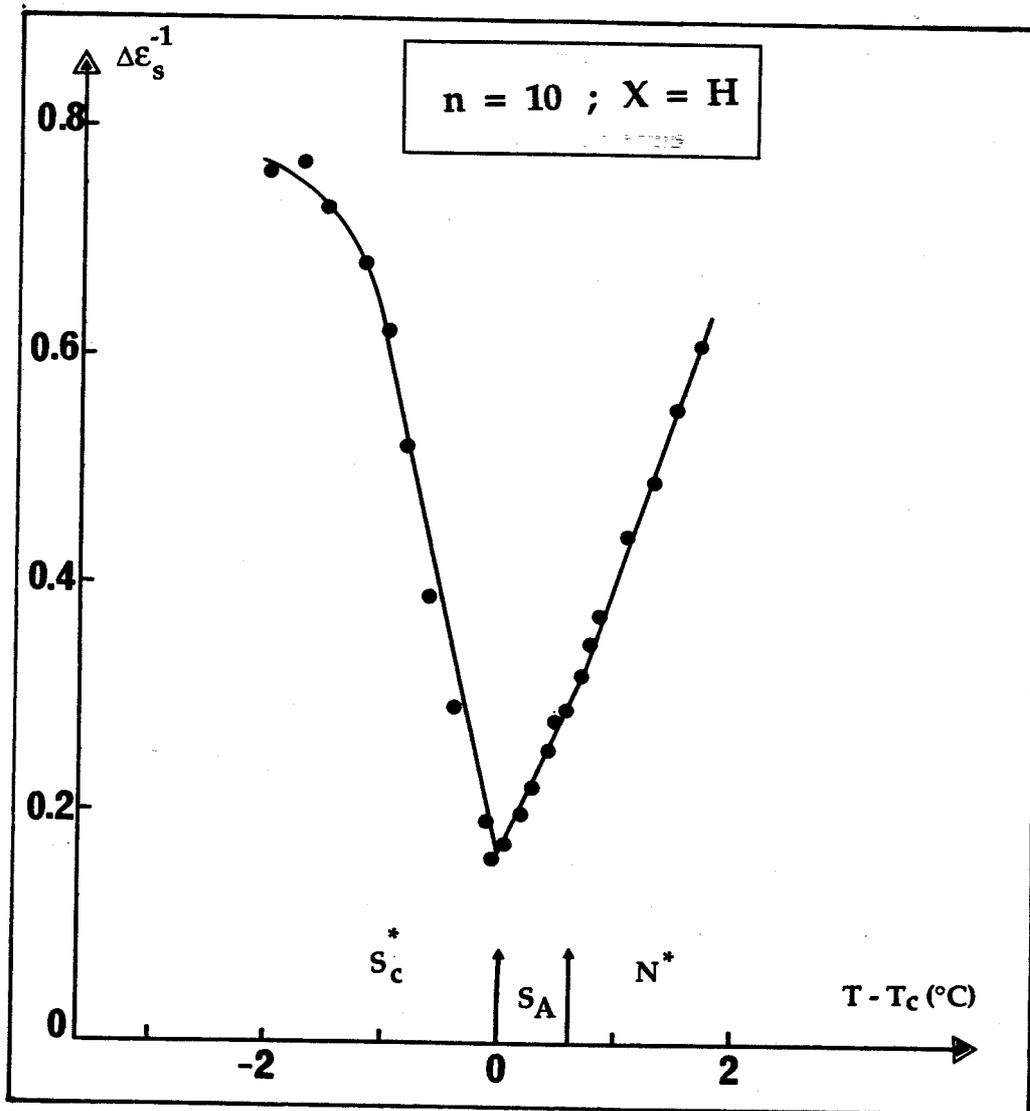


Figure V-24 : Variation de l'inverse de l'amplitude du mécanisme H.F. autour des transitions  $S_c^* - S_A$  et  $S_A - N^*$  (Tension continue = 35 volts).

Dans la gamme de température étudiée les spectres obtenus montrent l'existence de deux mécanismes de relaxation :

. Un mécanisme basses fréquences (M.B.F.) en  $S_C^*$ , comme on s'y attendait, attribué au mode du Goldstone (figure V-25-a).

Le mécanisme H.F. (soft) n'est pas visible ; il existe en principe dans la phase  $S_C^*$ , mais il est dominé par le mécanisme B.F.

. Un deuxième mécanisme spectaculaire et inhabituel est observé dans la phase  $N^*$ . Il s'agit d'un mode de relaxation situé aux hautes fréquences (figure V-25-b).

### V-C-2. Amplitude et fréquence de relaxation

Les variations des amplitudes du mode B.F. ( $\Delta \epsilon_G$ ) de Goldstone dans la phase  $S_C^*$  et du mode H.F. ( $\Delta \epsilon_S$ ) dans la phase  $N^*$ , en fonction de la température sont représentées sur la figure V-26. Le comportement de ces deux paramètres du composé où  $n = 8$  ;  $X = H$  ressemble beaucoup à ce que nous avons obtenu pour le composé où  $n = 10$  ;  $X = H$ .

L'amplitude du mode de Goldstone, loin de  $T_C$ , dans la phase  $S_C^*$  est assez importante et vaut  $\Delta \epsilon_G \sim 150$  à  $T - T_C = -5^\circ C$ . Cette valeur, est comparable à celle observée par d'autres auteurs sur divers composés [17, 81]. Quand la température augmente vers la phase  $N^*$ , l'amplitude du Goldstone  $\Delta \epsilon_G$  décroît lentement pour chuter fortement à  $T_C$ .

Le deuxième mode H.F. observé dans la phase  $N^*$  a une amplitude très importante à la transition  $S_C^* - N^*$ , vaut  $\Delta \epsilon_S \simeq 21$  et diminue progressivement quand on s'éloigne de la température de transition (figure V-26).

Nous avons représenté aussi, sur la figure V-27 les comportements des fréquences du mécanisme basses fréquences  $f_G$  dans la phase  $S_C^*$  et hautes fréquences (mode mou) dans la phase  $N^*$ . La fréquence critique de relaxation du mode B.F. de Goldstone est assez élevée :  $f_G \simeq 3$  KHz à  $T - T_C = -5^\circ C$ , et varie peu quand la température varie (figure V-27).

Sur cette même figure, nous avons représenté la variation de la fréquence de relaxation du mécanisme H.F., observé lors de l'étude sans tension de polarisation continue. Cette fréquence de relaxation du mode mou, atteint sa valeur minimale :  $f_S \simeq 14$  KHz, proche de  $T_C$  et augmente linéairement avec la température, dans la phase  $N^*$  pour atteindre  $f_S \simeq 200$  KHz à  $T - T_C \simeq +1^\circ C$ .

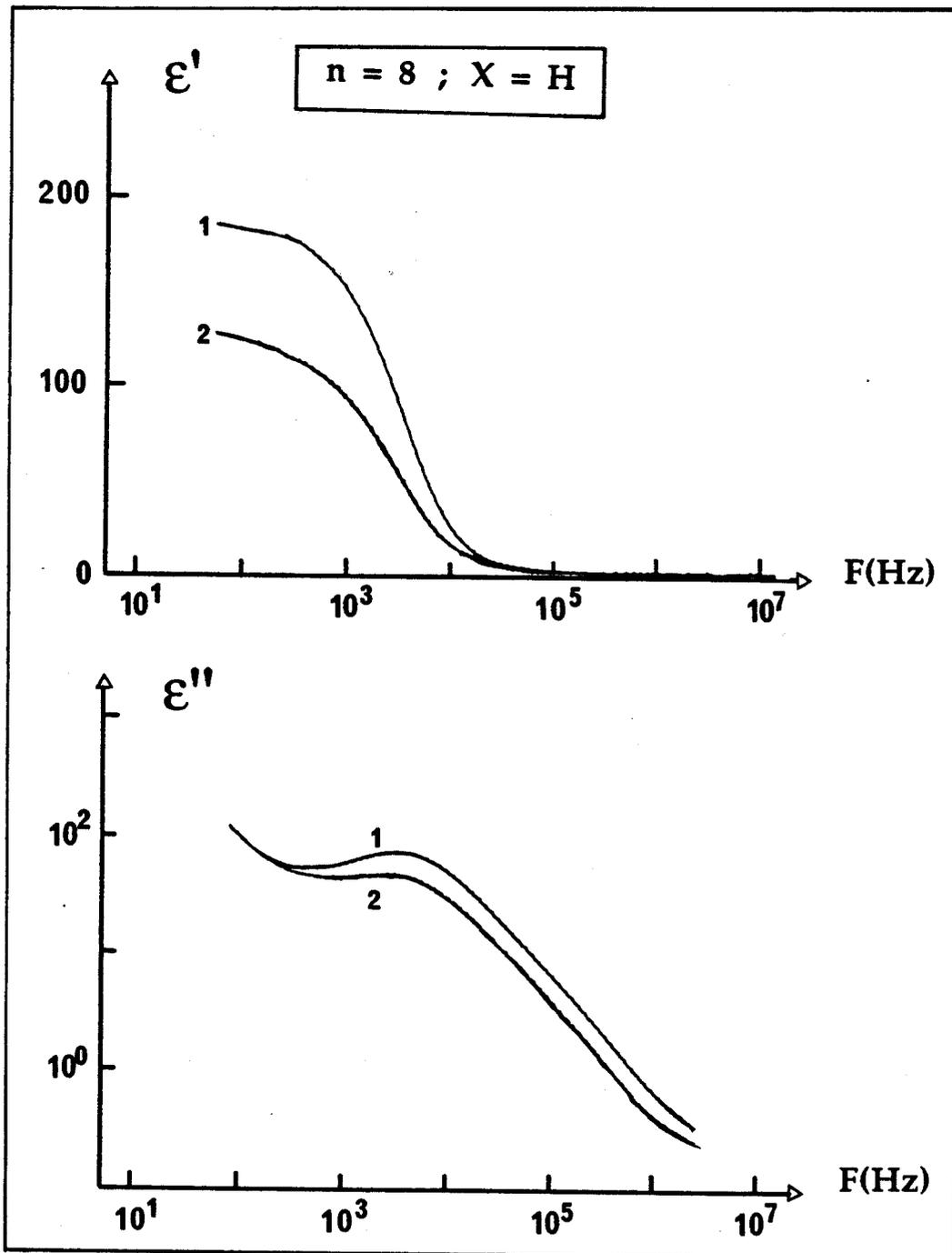
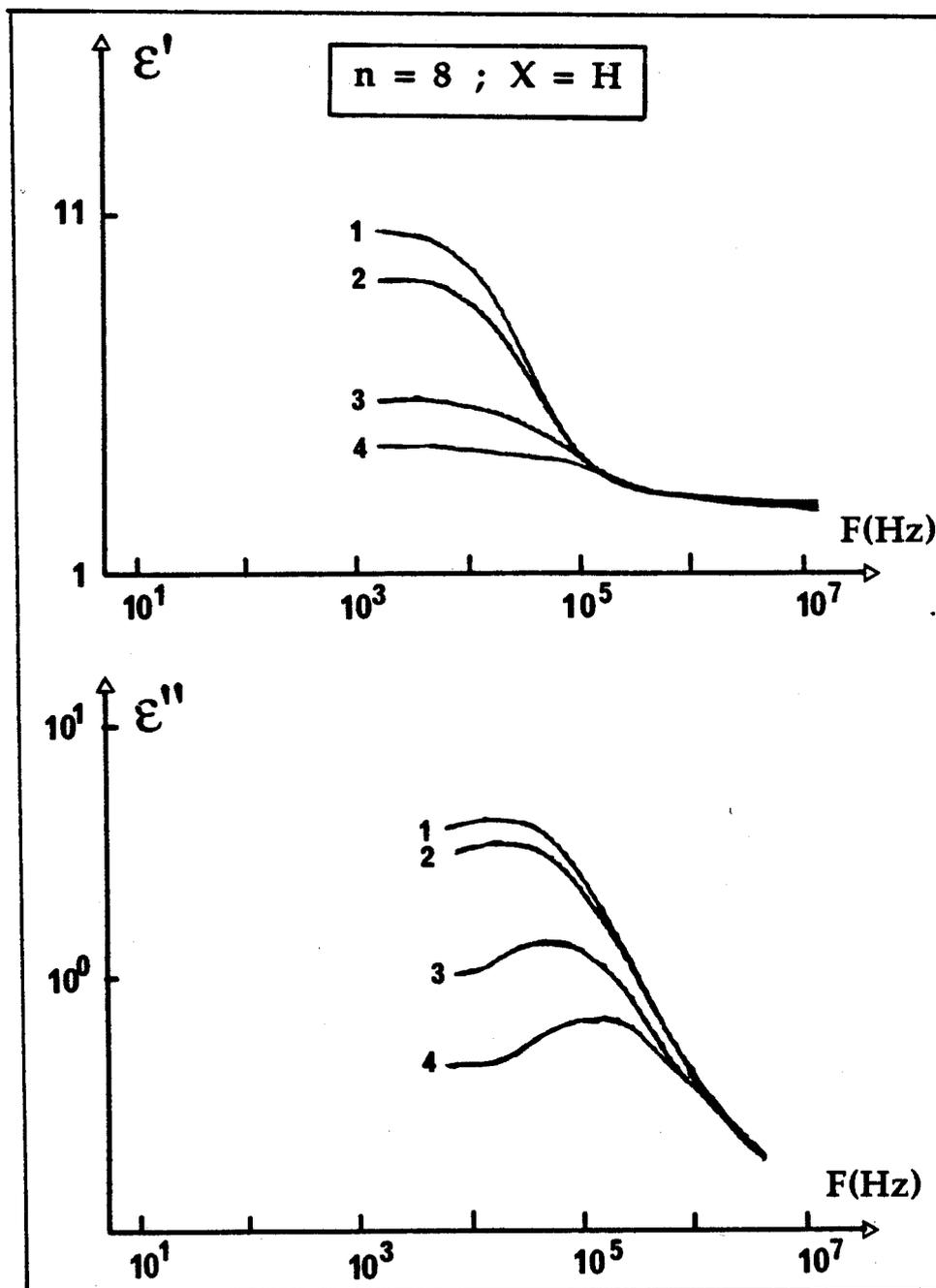


Figure V-25-a : Quelques spectres diélectriques obtenus dans la phase  $S_C^*$  (Tension continue = 0 volt)

1 :  $T - T_C = -4,6^\circ C$  ; 2 :  $T - T_C = -0,4^\circ C$



*Figure V-25-b : Exemples de spectres diélectriques obtenus dans la phase N\*  
(Tension continue = 0 volt).*

1:  $T - T_C = +0,2^\circ C$  ; 2:  $+0,3^\circ C$  ; 3:  $+0,5^\circ C$  ; 4:  $0,9^\circ C$

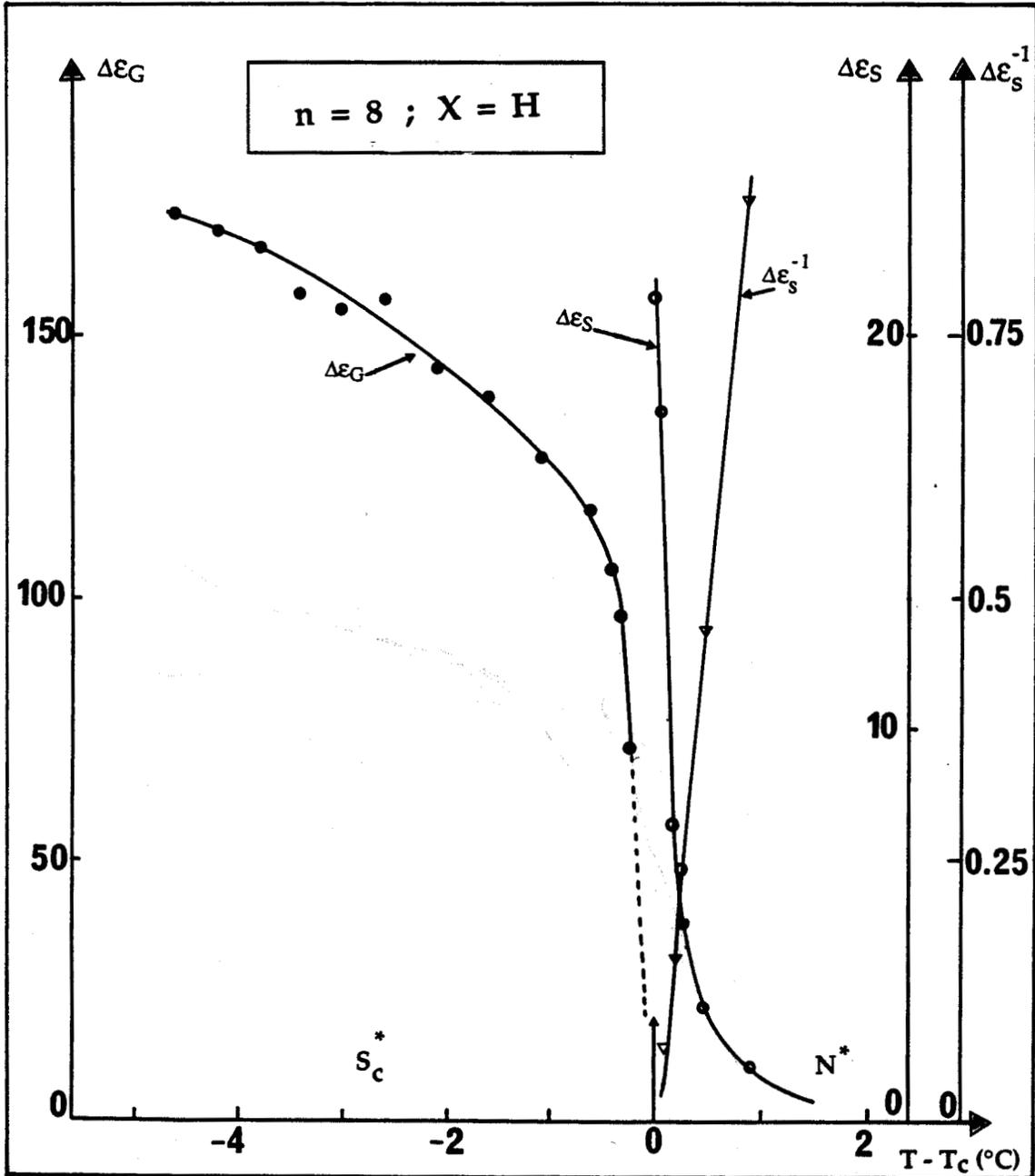


Figure V-26 : Variations en fonction de la température de l'amplitude du mode Goldstone ( $\Delta \epsilon_G$ ) dans la phase  $S_C^*$  et du mode mou ( $\Delta \epsilon_S$ ) dans la phase  $N^*$  (Tension continue = 0 volt).

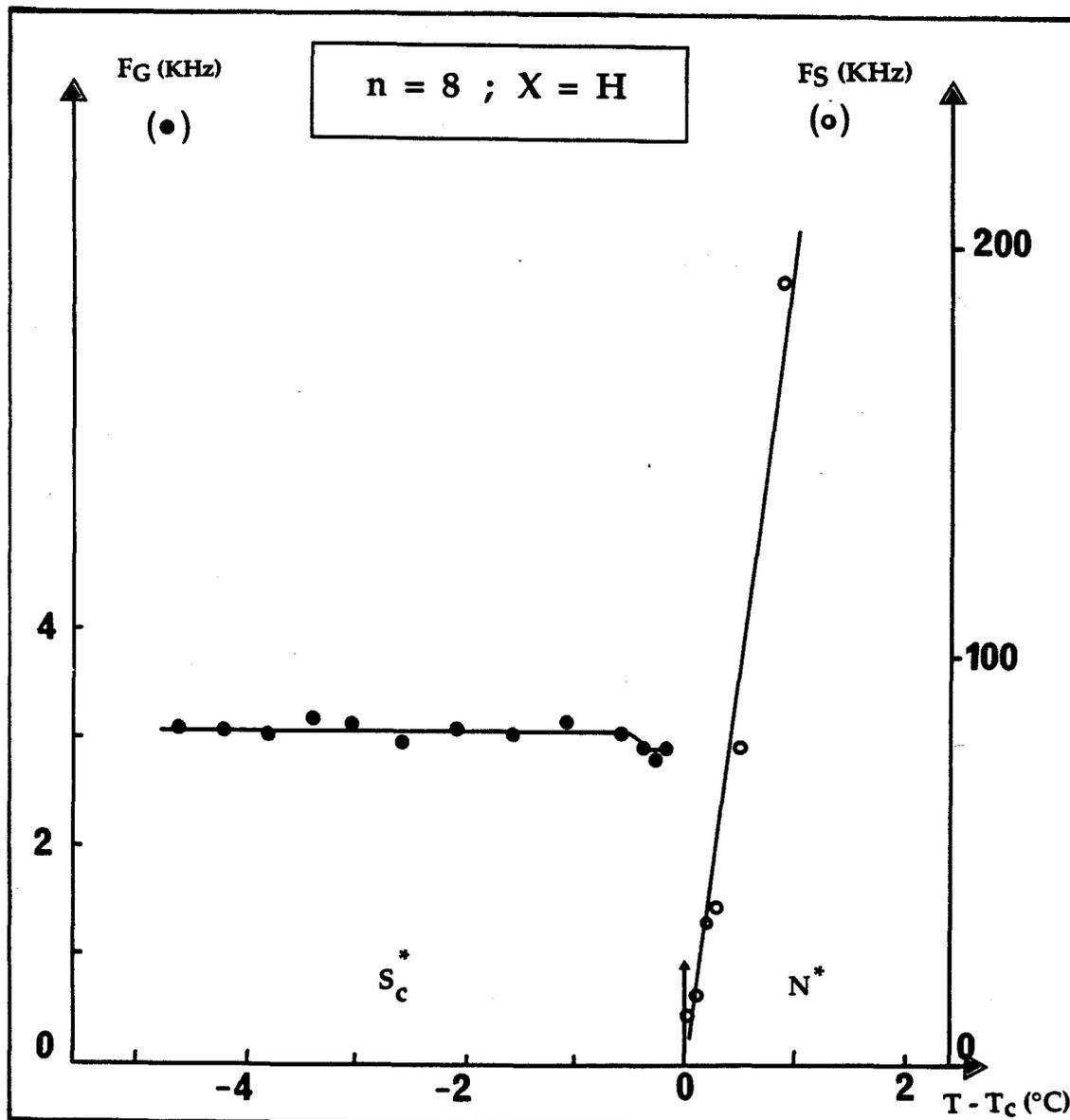


Figure V-27 : Fréquences du mécanisme B.F. de Goldstone ( $\bullet$ ) et du mode H.F. (mode mou) ( $\circ$ ) autour de la transition  $S_c^* - N^*$  (Tension continue = 0 volt).

## V-D. Application d'une tension de polarisation continue (Géométrie planaire déroulée)

L'application d'une tension de polarisation continue permet d'obtenir le déroulement de l'hélice dans la phase  $S_C^*$ . Pour un échantillon de grande épaisseur ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) une tension continue égale à 30 volts est nécessaire.

### V-D-1. Spectres et modes diélectriques

L'effet de la tension continue sur les spectres diélectriques est illustré sur la figure V-28 : en présence de la tension de polarisation continue, le mécanisme de relaxation B.F. disparaît complètement, le seul mécanisme qui subsiste est celui du mécanisme H.F.

Ceci nous permet donc, d'étudier les caractéristiques diélectriques de ce mécanisme dans la phase  $S_C^*$  où celui-ci était masqué par le mécanisme B.F. L'étude systématique de ce mode, en présence d'une tension de polarisation continue (Bias) a été effectuée aussi bien en phase  $S_C^*$  qu'en phase  $N^*$  (figure V-29).

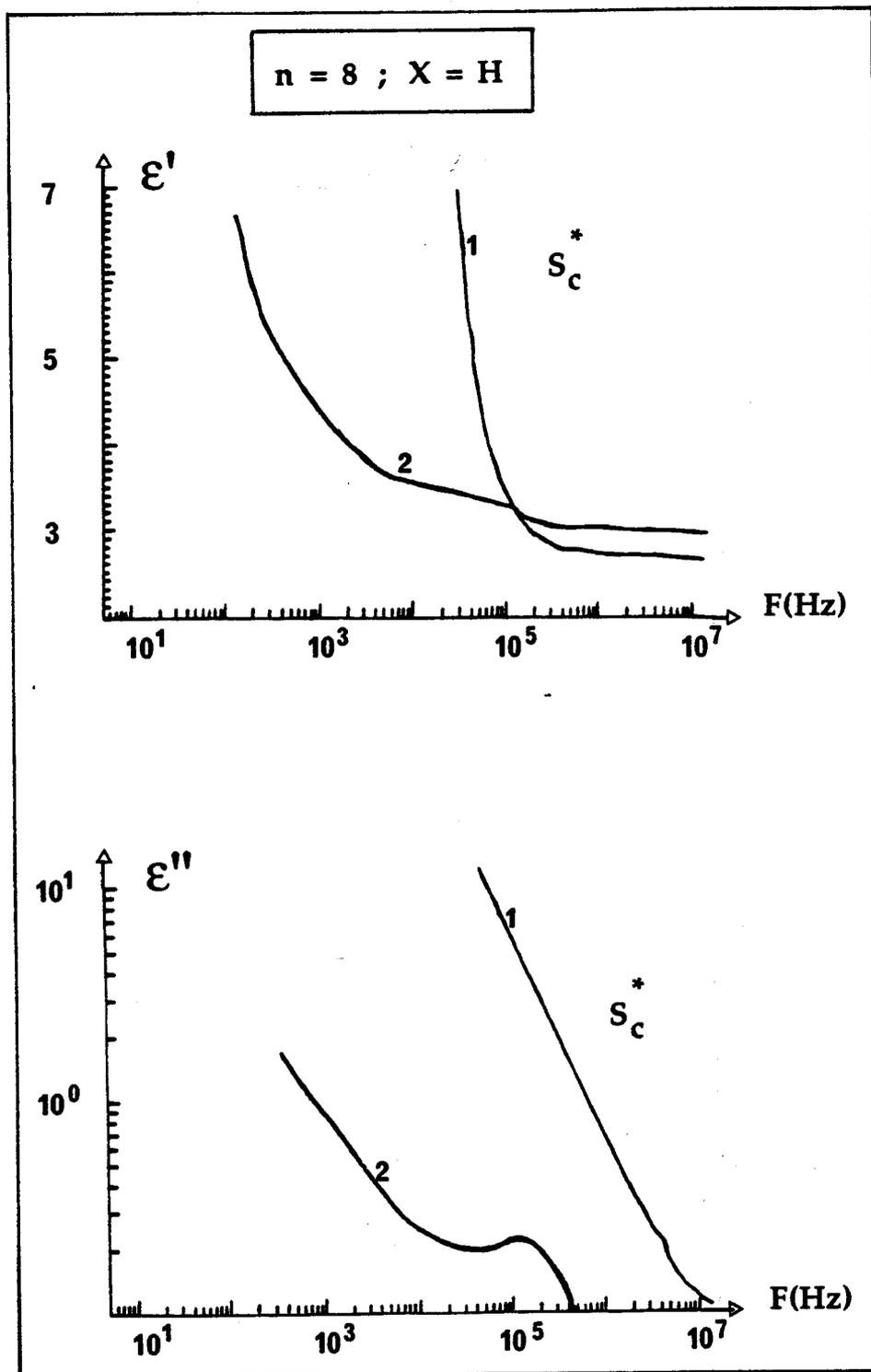
### V-D-2. Amplitude et fréquence de relaxation

Sur les figures V-30 et V-31 sont représentées respectivement les variations de l'amplitude et de la fréquence du mécanisme H.F., en fonction de la température.

L'amplitude de ce mécanisme de relaxation présente un maximum à la température de transition  $S_C^* - N^*$  :  $\Delta \epsilon_s (T_C) \simeq 2$ , décroît fortement de part et d'autre de  $T_C$  et s'atténue dans la phase  $N^*$  à  $T - T_C = +3^\circ \text{C}$  de la transition  $S_C^* - N^*$ .

Pour  $T < T_C$  et loin de  $T_C$  dans la phase  $S_C^*$ , la fréquence de relaxation reste constante ( $f_G \sim 90 \text{ KHz}$ ) ; commence à chuter quand la température croît, et atteint sa valeur minimale :  $f_s (T_C) \simeq 60 \text{ KHz}$  à  $T \simeq T_C$ .

Pour  $T > T_C$  ; dans la phase  $N^*$  (comme dans la phase  $S_A$ , pour  $n = 10$  ;  $X = H$ ) la fréquence croît linéairement avec la température. Cette fréquence de relaxation atteint une valeur assez élevée ( $f_s \sim 300 \text{ KHz}$  à  $T - T_C = 1^\circ \text{C}$ ) comparée aux fréquences obtenues dans la phase  $S_A$  sur différents matériaux [65, 71, 80].



*Figure V-28 : Extinction du mode de Goldstone sous l'application d'une tension de polarisation continue égale à 30 volts à  $T = T_C - 5,5^\circ C$*

*1 : Tension continue = 0 volt*

*2 : Tension continue = 30 volts*

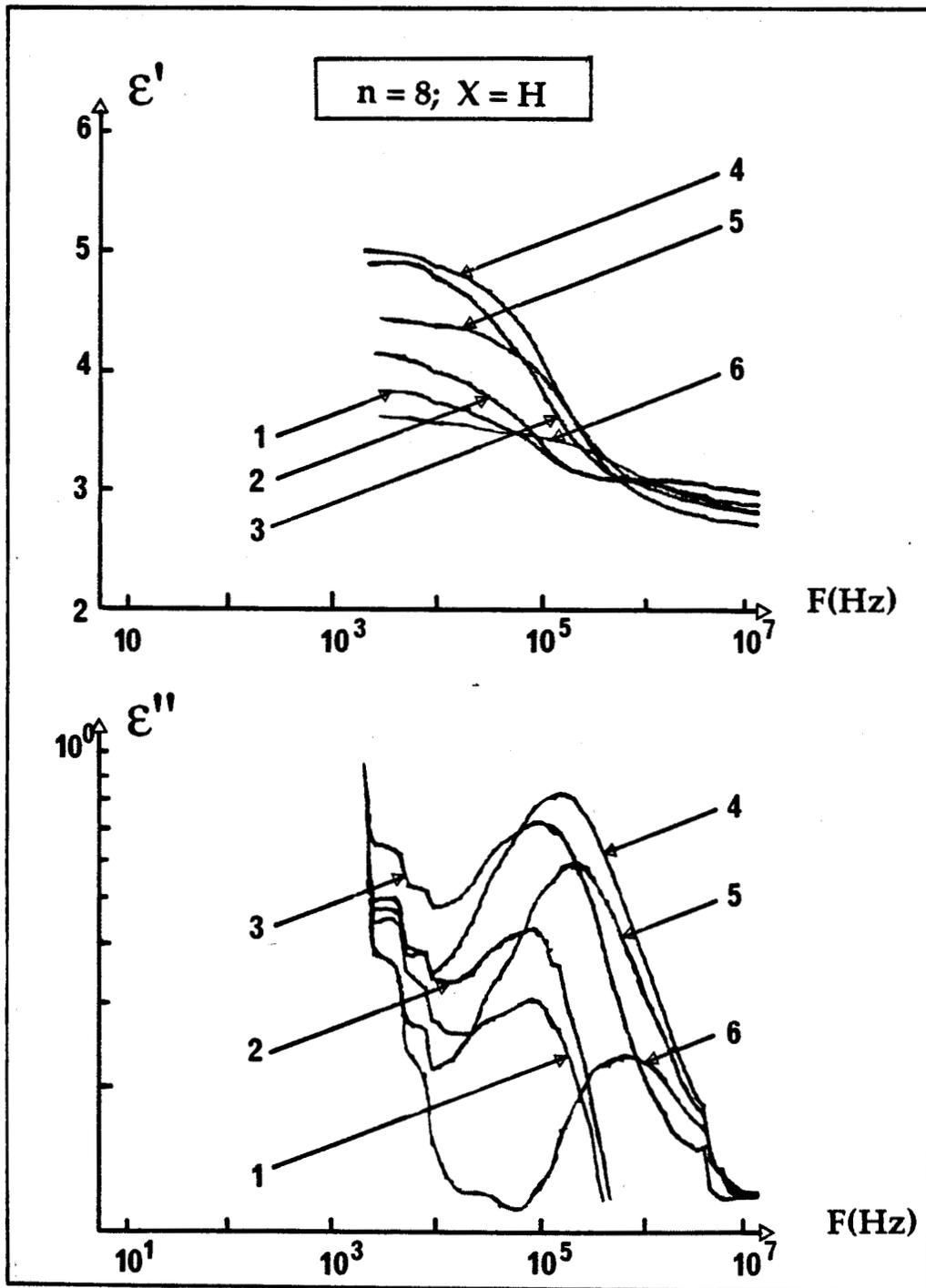


Figure V-29: Quelques exemples de spectres diélectriques obtenus dans les phases  $S_C^*$  et  $N^*$  en présence d'une tension de polarisation égale à 30 volts.  
 $S_C^*$ ; 1:  $T - T_C = -2^\circ C$ ; 2:  $-0,7^\circ C$ ; 3:  $-0,1^\circ C$   
 $N^*$ ; 4:  $T - T_C = +0,1^\circ C$ ; 5:  $+0,5^\circ C$ ; 6:  $+1,9^\circ C$

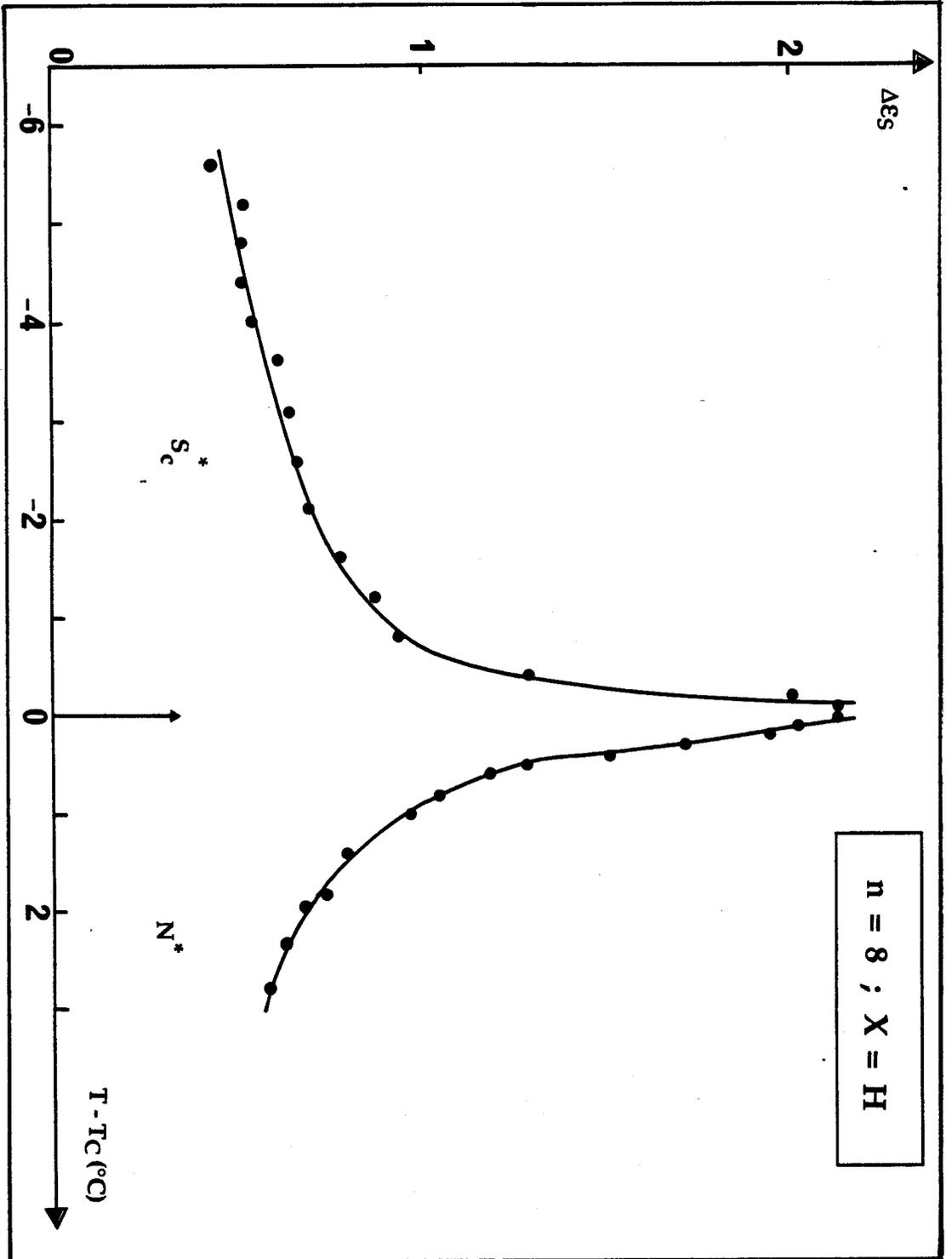
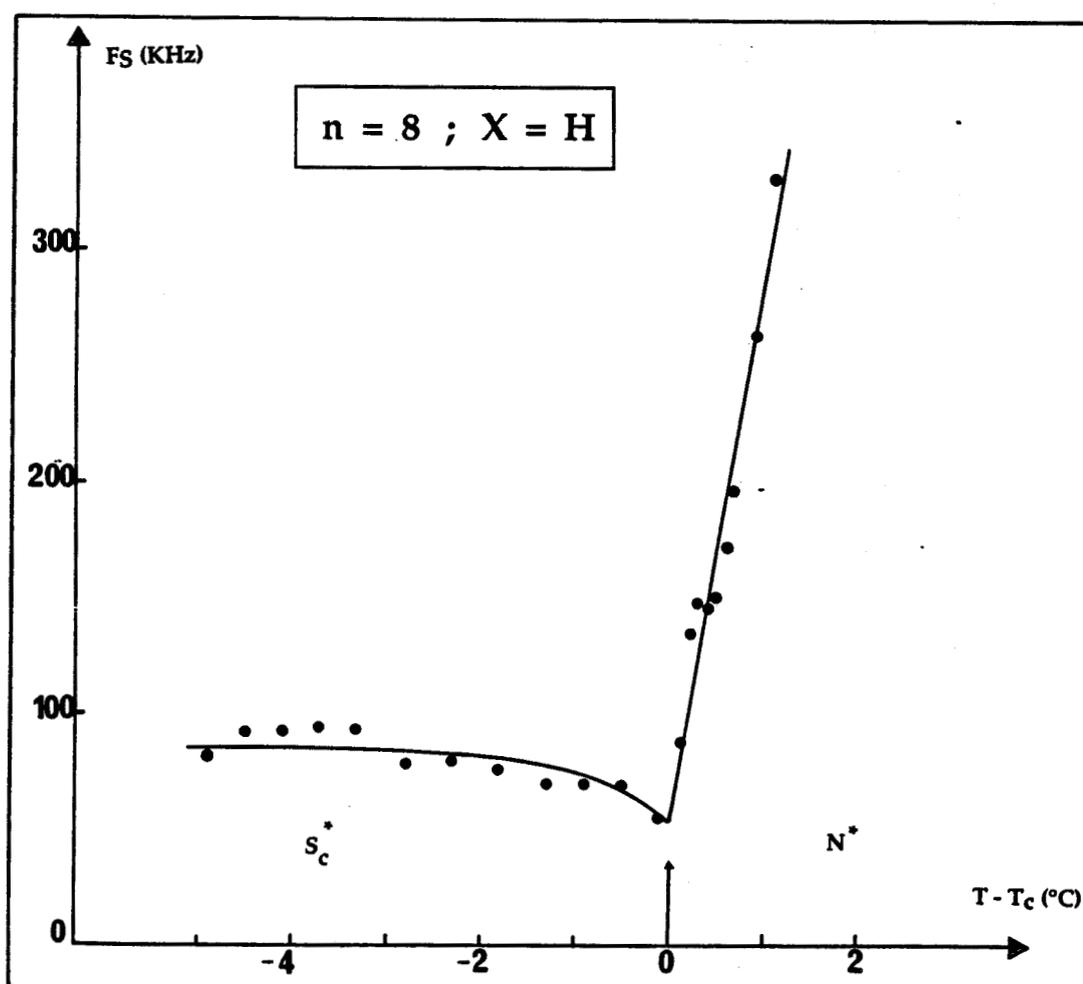


Figure V-30 : Amplitude du mécanisme H.F., de part et d'autre de la transition  $S_c^* - N^*$  (Tension continue = 30 volts)



*Figure V-31 : Fréquence critique du mécanisme H.F. observée autour de la transition  $S_C^* - N^*$  (Tension continue = 30 volts).*

Nous avons aussi donné sur la figure V-32, la variation expérimentale, en fonction de la température, de l'inverse de l'amplitude ( $1/\Delta \epsilon_s$ ) du mécanisme H.F. dans les deux phases  $S_C^*$  et  $N^*$ . Nous pouvons constater la variation linéaire de l'inverse de l'amplitude du mode mou (soft mode) dans la phase  $N^*$ .

Nous pouvons enfin comparer les amplitudes et les fréquences de relaxation du mécanisme hautes fréquences (H.F.) obtenues à la température de transition  $S_C^* - N^*$ , lors des deux études, sans et avec une tension de polarisation continue (Tension continue = V):

$$\begin{array}{l} (\Delta \epsilon_s)_{(V = 0 \text{ volt})} (T_C) \simeq 21 \quad ; \quad (\Delta \epsilon_s)_{(V = 30 \text{ volts})} (T_C) \simeq 2 \\ (f_s)_{(V = 0 \text{ volt})} (T_C) \simeq 14 \text{ KHz} \quad ; \quad (f_s)_{(V = 30 \text{ volts})} (T_C) \simeq 60 \text{ KHz} \end{array}$$

Nous constatons que l'amplitude du mode mou (H.F.) à la transition  $S_C^* - N^*$ , lors de l'étude sans un champ statique est à peu près 10 fois plus importante que celle obtenue lors de l'étude avec un champ statique.

Quant à la fréquence de relaxation de ce mode H.F. à la transition  $S_C^* - N^*$  lors de l'étude sans champ statique est 4 fois plus petite que celle atteint lors de l'étude avec un champ statique.

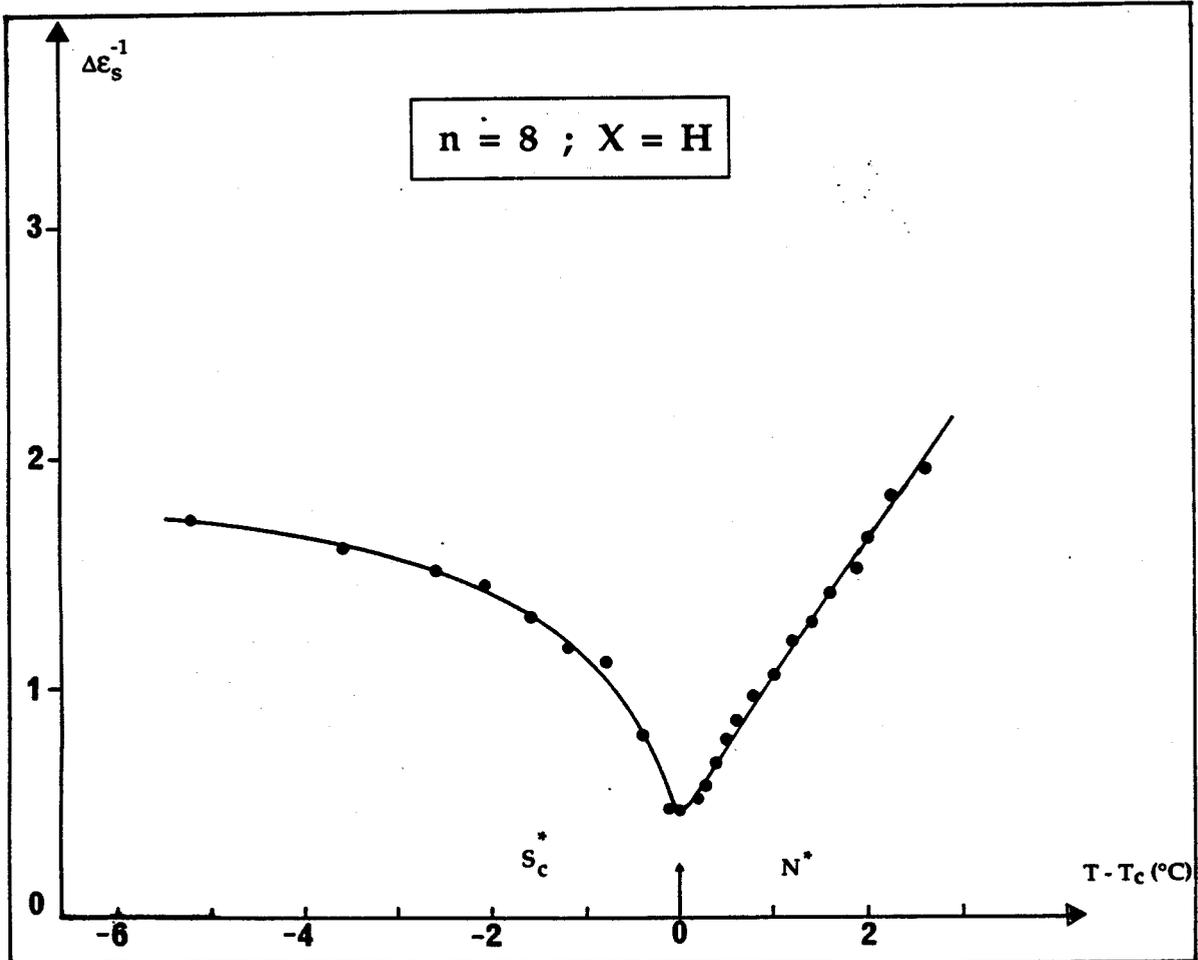


Figure V-32 : Variation de l'inverse expérimentale de l'amplitude du mode mou autour de la transition  $S_C^* - N^*$  (Tension continue = 30 volts).

### V-3. Discussion des résultats

#### V-3-1. Variation de l'angle d'inclinaison en fonction de la température

##### *- Composé $n = 10$ ; $X = H$*

L'ensemble des données thermodynamiques, obtenues sur ce matériau confronté (a) aux variations du pas de l'hélice "p" où l'on observe une très forte décroissance à la transition de phases  $S_C^* - S_A$  et (b) au comportement de l'angle d'inclinaison des molécules " $\theta$ " et de la polarisation spontanée " $P_S$ " qui s'annulent à la transition  $S_C^* - S_A$ , révèlent son caractère nettement du second ordre. Ce composé présente une phase  $S_A$ , dont le domaine d'existence, sous pression atmosphérique, est étroit et ne dépasse pas  $1^\circ \text{C}$ . Son étude sous pression par A.T.B. conduit à la stabilisation de la phase  $S_A$  qui se traduit dans le diagramme de phase pression-température, par un élargissement de la plage de la phase  $S_A$  au détriment de la phase  $S_C^*$ .

##### *- Composé $n = 8$ ; $X = H$*

Ce composé ne présente pas de phase  $S_A$  à la pression atmosphérique ; la séquence de phases que présente ce matériau est de type  $S_C^* - N^*$  avec une transition du premier ordre. Le diagramme de phase pression-température établi par analyse thermobarométrique (A.T.B.), est présenté sur la figure V-16 met en évidence la présence d'un point multicritique  $N^*AC^*$  expliqué par l'induction d'une phase  $S_A$ , stabilisée sous pression. La pression de ce point est relativement modérée :  $P_T = 150$  bars.

La proximité de ce point multicritique avait été soupçonnée à travers du comportement inhabituel de l'angle d'inclinaison  $\theta$  et de la polarisation spontanée  $P_S$  qui décroissent fortement à l'approche de la phase  $N^*$ .

En conclusion, l'étude et l'analyse optique confrontées à l'analyse thermodynamique (A.E.D. et A.T.B.), révèlent qu'à pression atmosphérique, les transitions entre les mésophases  $S_C^*$ ,  $S_A$  et  $N^*$  se font au voisinage d'un point multicritique.

**V-3-2. Relaxation diélectrique autour du point multicritique N\* A C\* ; cas des composés où n = 10 ; X = H et n = 8 ; X = H**

**- Mode de Goldstone**

La variation en fonction de la température de l'amplitude et de la fréquence du mode B.F. (mode de Goldstone) respectivement  $\Delta \epsilon_G$  et  $f_G$ , pour le composé où  $n = 10 ; X = H$  est classique et a été déjà observé par divers auteurs sur des matériaux présentant la séquence de phases  $S_C^* - S_A$  du second ordre [17, 65]. Pour le composé  $n = 8 ; X = H$ , nous avons obtenu le même comportement que pour le composé où  $n = 10 ; X = H$ , malgré le caractère de la transition  $S_C^* - N^*$  qui est du premier ordre. L'amplitude de ce mode B.F. décroît fortement à la transition  $S_C^* - N^*$ . Ce comportement est peut être expliqué par le fait que ce composé présente une transition  $S_C^* - N^*$  qui apparaît proche du point multicritique  $N^* A C^*$ .

Il faut remarquer aussi les valeurs un peu plus importantes de la fréquence de relaxation du mode de Goldstone ; elles valent respectivement dans la phase  $S_C^*$ , pour  $n = 10 ; X = H$  et  $n = 8 ; X = H$  :  $f_G = 2 \text{ KHz}$  et  $f_G = 3 \text{ KHz}$  à  $T_C - T = 6^\circ \text{ C}$ . Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles généralement données dans la littérature (50 à 500 Hz) [17, 65, 80, 81].

Les valeurs expérimentales de l'amplitude et de la fréquence de relaxation du mode de Goldstone  $\Delta \epsilon_G$  et  $f_G$  d'une part, la connaissance de l'angle  $\theta$ , de la polarisation "Ps" et du pas "p" d'autre part, dans la phase  $S_C^*$  pour les deux composés permettent d'évaluer, à partir des expressions théoriques développées dans le chapitre III, la constante élastique K et la viscosité rotationnelle du mode de Goldstone. Nous avons ainsi obtenu pour la viscosité rotationnelle  $\gamma_G$  et la constante élastique  $K = K_3$  (en négligeant le terme flexoélectrique :  $\mu = 0$ ) respectivement pour  $n = 10 ; X = H$  et  $n = 8 ; X = H$  :  $\gamma_G = 40 \text{ mPa.s}$ ,  $K = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ N}$  et  $\gamma_G = 80 \text{ mPa.s}$ ,  $K = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ N}$  à  $T_C - T = +5^\circ \text{ C}$ .

Les temps de relaxation liés à ce mode sont évalués à  $\tau_G = 80 \mu\text{s}$  pour  $n = 10 ; X = H$  et  $\tau_G = 52 \mu\text{s}$  pour  $n = 8 ; X = H$  à  $T_C - T = +5^\circ \text{ C}$ .

Les valeurs trouvées de  $\gamma_G$  et K de nos matériaux sont assez comparables avec les valeurs rencontrées dans la littérature [17, 92] ; ainsi A. Levstik et Col. ont procédé de la même manière pour estimer les valeurs expérimentales de la viscosité rotationnelle  $\gamma_G$  et la constante élastique K du mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$  : à  $T_C - T = +5^\circ \text{ C}$ ,  $\gamma_G = 50 \text{ mPa.s}$ ,  $K = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ N}$  pour DOBAMBC et  $\gamma_G = 70 \text{ mPa.s}$ ,  $K = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ N}$  pour DOBA-1-MPC.

En conclusion, les mesures diélectriques nous ont permis de déterminer les principaux coefficients du mode de Goldstone dans la phase  $S_C^*$  ; Ceci ne peut être réalisé rigoureusement que si l'on connaît les principales caractéristiques optiques et structurales :  $\theta$ ,  $P_S$ ,  $p...$  à une température donnée.

### - Mode mou ou "soft mode"

L'étude diélectrique sous une tension continue suffisante permet de mettre en évidence le mécanisme H.F.

Pour le composé  $n = 10$  ;  $X = H$ , ce mécanisme qui existe dans les phases  $S_C^* - S_A$  se prolonge et s'atténue dans la phase  $N^*$  ; sa fréquence critique de relaxation atteint, dans cette phase, une valeur très importante :  $f_S \sim 200$  KHz à  $T - T_C = 2,5^\circ C$ . A la température de transition  $S_C^* - S_A$ , nous avons obtenu un minimum dont la fréquence est égale à  $f_S(T_C) \approx 35$  KHz. La fréquence critique de ce mode varie ensuite linéairement de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$ , cette variation linéaire, en fonction de la température, se prolonge dans la phase  $N^*$  avec une cassure de pente à la transition  $S_A - N^*$ .

La représentation graphique de l'inverse expérimental de l'amplitude de ce mécanisme ( $1/\Delta \epsilon_S$ ) en fonction de la température est également linéaire, avec un changement de pente à la transition  $S_A - N^*$ .

Nous avons aussi calculer les valeurs des pentes de la fréquence ( $f_S$ ) et de l'inverse de l'amplitude ( $1/\Delta \epsilon_S$ ) du mode mou dans les trois phases  $S_C^*$ ,  $S_A$  et  $N^*$ , nous avons trouvé respectivement les valeurs suivantes :

$(df_S/dT)_{S_C^*} = -60$  KHz/ $^\circ C$ ,  $(df_S/dT)_{S_A} = 56$  KHz/ $^\circ C$  et  $(df_S/dT)_{N^*} = 137$  KHz/ $^\circ C$   
pour les fréquences et :  $d/dT ((1/\Delta \epsilon_S))_{S_C^*} = -0,46$  / $^\circ C$ ,  $(d/dT (1/\Delta \epsilon_S))_{S_A} = 0,23$  / $^\circ C$   
et  $(d/dT (1/\Delta \epsilon_S))_{N^*} = 0,45$  / $^\circ C$ , pour l'inverse des amplitudes.

Les rapports des pentes concernant respectivement les fréquences et les inverses des amplitudes en phases  $S_C^*$  et  $S_A$  sont : -1,07 et -2.

Ces valeurs sont compatibles avec une valeur égale à 2 prévue théoriquement en supposant constants les coefficients  $\chi_C$  (coefficient piézoélectrique) et  $\gamma_S$  (viscosité rotationnelle du mode mou) de part et d'autre de la transition  $S_C^* - S_A$ .

En utilisant les expressions développées dans le chapitre consacré au modèle théorique, nous avons déterminé les principaux coefficients et constantes liés à ce mécanisme H.F. : la viscosité rotationnelle  $\gamma_S$  de ce mode est évaluée à :  $\gamma_S \sim 0,25$  Pa.s en phase  $S_C^*$  à  $T_C - T = +0,5^\circ C$  ; cette valeur est nettement supérieure à celle de la viscosité du mode de Goldstone ( $\gamma_G \sim 40$  mPa.s) pour  $n = 10$  ;  $X = H$ .

Le temps de relaxation de ce mode de relaxation  $\tau_S$  a été également estimé, il est de l'ordre de  $\tau_S \approx 3,8$   $\mu s$ .

Les valeurs expérimentales de la viscosité rotationnelle du mode mou  $\gamma_S$  et de la pente  $\frac{df_S}{dT}$  dans la phase  $S_C^*$ , nous permettent de calculer le coefficient  $\alpha$  ( $a = \alpha(T - T_0)$ ) introduit dans l'expression de l'énergie libre ; nous trouvons ainsi une valeur raisonnable et compatible avec les valeurs trouvées dans la littérature, de l'ordre de  $4,7 \cdot 10^4 \text{ N}/(\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{rad}^2)$ . On suppose que ce coefficient  $\alpha$  ne change pas quand on transite vers la phase  $S_A$  et que la valeur de la pente de la fréquence dans la phase  $S_A$  est égale à  $56 \text{ KHz}/^\circ \text{ C}$ , nous pouvons calculer la viscosité rotationnelle du mode mou dans cette phase ( $\gamma_{SA}$ ) ; elle est évaluée à :  $\gamma_{SA} \approx 0,13 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ; valeur deux fois plus faible qu'en  $S_C^*$  ; on pouvait s'attendre à ce résultat car les pentes  $|df_S/dT|$  sont pratiquement égales en phases  $S_C^*$  et  $S_A$ . Le coefficient électroclinique donné par la relation (22),  $e_C \approx \frac{\chi_C}{\alpha(T - T_C)}$  dans la phase  $S_A$  est évalué à  $e_C \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ rad}/\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  à  $T - T_C = +0,5^\circ \text{ C}$  ; l'angle induit par le champ statique est donc de l'ordre de  $\theta_0 = e_C \cdot E \approx 4,8$  degré, celui induit par le champ de mesure vaut  $\theta_0 \approx 0,14$  degré. La valeur du coefficient électroclinique obtenue ici très près de la transition  $S_A - N^*$  est environ 100 fois supérieure à la valeur trouvée par Z. Li [99, 100] dans la phase  $S_A$  à  $3^\circ \text{ C}$  de la transition  $S_A - N^*$  sur un produit commercial SCE 12 de chez BDH. Elle est aussi 3,5 fois supérieure à ce que trouve G. Andersson [101] dans la phase  $S_A$  à  $0,1^\circ \text{ C}$  de la transition  $S_C^* - S_A$  et qui obtient un effet électroclinique géant de l'ordre de  $11^\circ$  sur des cellules minces de quelques microns.

L'étude diélectrique effectuée sur le composé où  $n = 8$  ;  $X = \text{H}$ , en présence d'un champ statique suffisant (Bias) a révélé un mécanisme hautes fréquences qui existe aussi bien en phase  $S_C^*$  qu'en phase  $N^*$ , et qui s'éteint à  $+4,5^\circ \text{ C}$  de la transition  $S_C^* - N^*$ , sa fréquence critique de relaxation croît linéairement dans cette dernière phase et atteint  $f_S \approx 300 \text{ KHz}$  à  $T - T_C = +1^\circ \text{ C}$ .

La variation de l'amplitude et de la fréquence de ce mode mou autour de la transition  $S_C^* - N^*$  du premier ordre fait penser au comportement déjà obtenu sur des matériaux présentant la séquence de phases  $S_C^* - S_A$  avec une transition du second ordre. La représentation expérimentale de l'inverse de l'amplitude du mode mou autour de la transition  $S_C^* - N^*$ , varie aussi linéairement pour  $-1 \leq T - T_C \leq +3^\circ \text{ C}$ .

Comme pour le composé où  $n = 10$  ;  $X = \text{H}$ , nous avons estimé les principales constantes ou coefficients dans la phase  $S_C^*$  pour ce composé. La viscosité rotationnelle de ce mode H.F. est évaluée à :  $\gamma_S \approx 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  à  $T_C - T = +0,5^\circ \text{ C}$  et est supérieure à la valeur trouvée pour  $n = 10$  ;  $X = \text{H}$  où  $\gamma_S \approx 0,25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , le temps

de relaxation associé à ce mécanisme est de l'ordre de :  $\tau_s \sim 2 \mu s$  et est inférieur à celui trouvé pour le composé où  $n = 10$  ;  $X = H$ .

Nous pouvons enfin remarquer la valeur importante de la tension de polarisation continue (tension continue = 30 v ou 35 v) nécessaire pour dérouler l'hélice dans la phase  $S_C^*$ , et permettre l'étude du mécanisme H.F. de part et d'autre des transitions  $S_C^* - S_A$  ;  $S_A - N^*$  et  $S_C^* - N^*$  ; Ceci est dû sûrement à la valeur du pas hélicoïdal qui est faible pour cette série de composés ( $\sim 1 \mu m$ ), ce qui entraîne un champ critique important. En effet, l'expression littérale du  $c h a m p$  critique :  
$$E_C = \frac{\pi^4}{4} \frac{K \cdot \theta}{P_{sp}^2} [102]$$
, permet de calculer  $E_C \simeq 0,3 V/\mu m$ . La valeur de  $1V/\mu m$  que nous avons dû utiliser n'est donc pas surprenante.

On remarquera enfin l'importante différence des amplitudes et des fréquences du mode mou obtenues avec et sans tension continue : par exemple pour le composé avec  $n = 10$  ;  $X = H$ , nous obtenons les amplitudes et les fréquences suivantes :

$$\Delta \epsilon_s (T_C) \simeq 6 \quad \text{et } f_s (T_C) \simeq 10 \text{ KHz sous une tension égale à 35 volts.}$$

$$\Delta \epsilon_s (T_C) \simeq 26 \quad \text{et } f_s (T_C) \simeq 35 \text{ KHz en l'absence de la tension de polarisation continue (Tension continue = 0 volt).}$$

Des résultats analogues ont été obtenus par M. Glogarova et Col. [103] et S.M. Khened et Col. [81].

L'important champ statique utilisé ici qui induit un angle d'inclinaison élevé ( $\sim 5^\circ$ ) comparé à celui dû au champ de mesure pourrait être responsable de ces différences.

### **V-3-3. Comparaison du mode haute fréquence obtenu sur les quatre composés de la série : n = 8, 9, 10 et 11 ; X = H**

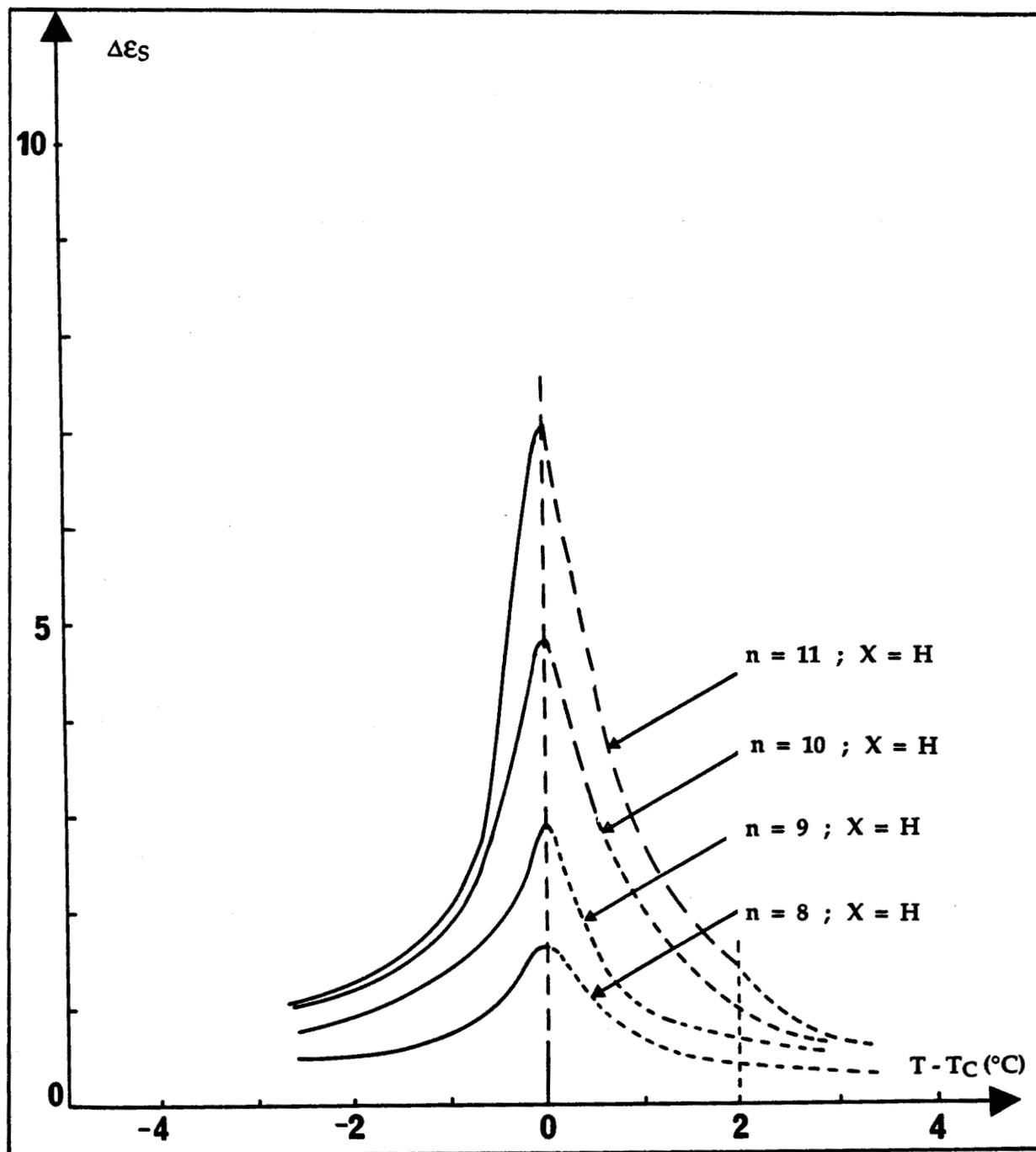
Seuls les composés  $n = 8$  et  $10$  ;  $X = H$  ont fait l'objet d'une étude structurale, thermodynamique et diélectrique totale. Nous avons fait l'étude diélectrique complète des composés avec  $n = 9$  et  $11$  ;  $X = H$  ; nous donnons ci-dessous les résultats concernant le mode H.F., dans les phases  $S_C^*$  et  $N^*$  (du composé où  $n = 9$  ;  $X = H$ ) ;  $S_C^*$ ,  $S_A$  et  $N^*$  (du composé où  $n = 11$  ;  $X = H$ ), sous une tension de polarisation continue de l'ordre de  $1V/\mu m$ . Nous présentons, afin de les comparer, les résultats obtenus sur les quatre composés sous forme graphique.

Nous faisons remarquer que ces résultats, sont des résultats bruts, alors que ceux du paragraphe précédent (§ V-2) ont été corrigés ("fités"), il ne faudra donc pas s'étonner de ne pas retrouver exactement pour les composés  $n = 8$  ;  $X = H$  et  $n = 10$  ;  $X = H$  les valeurs du paragraphe précédent.

Nous donnons sur la figure V-33, les amplitudes ( $\Delta \epsilon_S$ ) du mode H.F. pour les quatre matériaux étudiés. Nous pouvons constater que (i) l'intensité du mode mou croît à la transition quand la chaîne alkyle augmente, c'est à dire lorsqu'on favorise l'existence et l'élargissement de la phase  $S_A$  (ii) l'amplitude de l'effet électroclinique obtenue dans la phase  $N^*$  est maximum pour les composés où  $n = 9$  ;  $X = H$  et  $n = 10$  ;  $X = H$  ; pour  $n = 11$  ;  $X = H$ , l'effet en phase  $N^*$  disparaît presque totalement. C'est pour les composés où  $n = 9$  et  $10$  ;  $X = H$  qu'on est le plus proche du point multicritique  $N^* - A - C^*$ . Ce voisinage favorise donc l'effet électroclinique en phase  $N^*$ .

La figure V-34 donne la variation en fonction de la température des fréquences critiques de relaxation des quatre matériaux étudiés. La fréquence de relaxation observée à la température  $T_C$  de transition diminue quand la longueur de la chaîne de la molécule augmente ; nous obtenons ainsi respectivement pour  $n = 8, 9, 10$  et  $11$  ;  $X = H$  les valeurs de la fréquence suivantes :  $f_S(T_C) = 60$  KHz, 58, 35 et 24 KHz. Nous pouvons enfin remarquer : le comportement linéaire avec la température aussi bien en phase  $S_A$  qu'en phase  $N^*$ , le changement et l'augmentation de la pente de la droite des composés où  $n = 10$  ;  $X = H$  et  $n = 11$  ;  $X = H$ , quand on transite de la phase  $S_A$  vers la phase  $N^*$ .

Les mêmes comportements ont été observés sur la figure V-35 sur laquelle, nous avons exposé les inverses expérimentales de l'amplitude du mode mou ( $\Delta \epsilon_S^{-1}$ ) en fonction de la température pour les quatre matériaux : linéarité des variations de  $\Delta \epsilon_S^{-1}$  aussi bien en phase  $S_C^*$  qu'en phase  $S_A$  ou  $N^*$ , une augmentation brutale de la pente est observée à la transition  $S_A - N^*$  pour les deux composés  $n = 10$  ;  $X = H$  et  $n = 11$  ;  $X = H$ .



**Figure V-33** : Variations en fonction de la température du mode H.F (mode mou) pour les quatre composés avec  $n = 8, 9, 10$  et  $11$  ;  $X = H$ , dans les phases :

$S_C^*$  (—),  $SA$  (- - - -) et  $N^*$  (— — —).

$T_C$  est la température de transition  $S_C^* - N^*$  ( $n = 8$  et  $9$ ) et  $S_C^* - SA$  ( $n = 10$  et  $11$ )  
(champ statique =  $1v/\mu m$ )

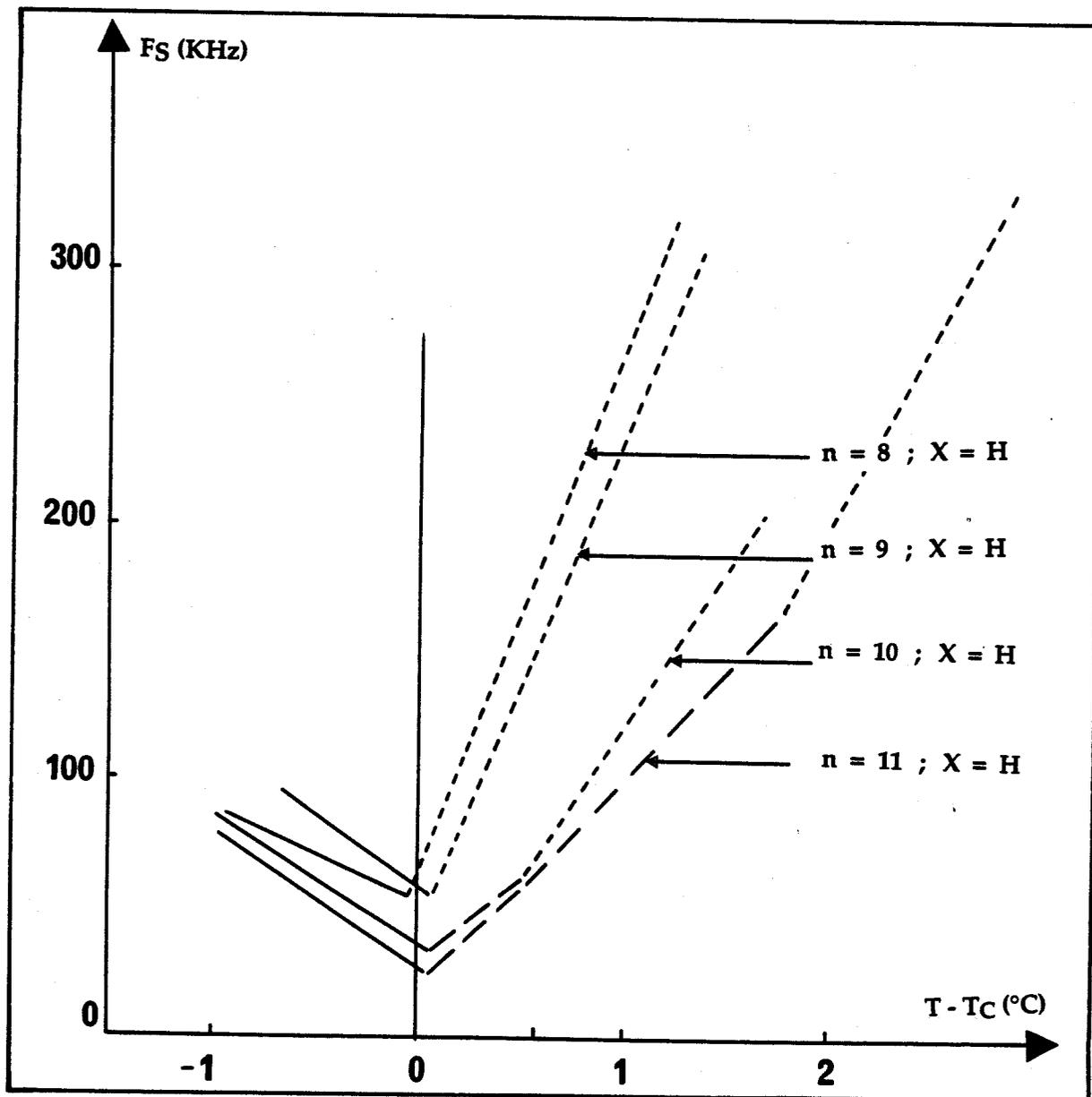
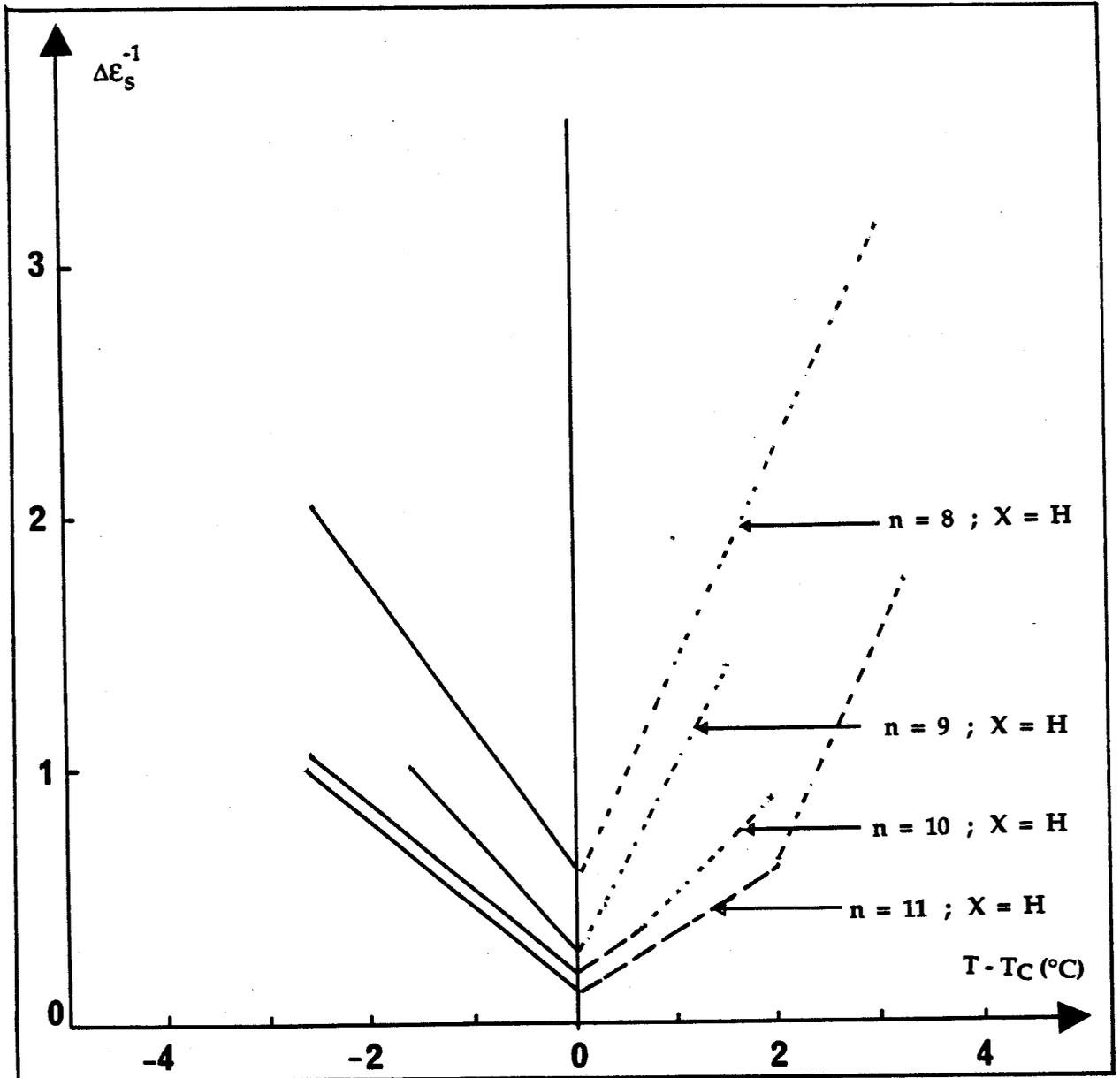


Figure V-34 : Fréquences critiques observées dans les phases  $S_C^*$  (—),  $S_A$  (- - -) et  $N^*$  (-----) pour les quatre composés étudiés ( $n = 8, 9, 10$  et  $11 ; X = H$ ).  
(champ statique =  $1v/\mu m$ )



*Figure V-35 : Variations en fonction de la température de l'inverse de l'amplitude du mode mou autour des phases  $S_C^*$  (—),  $S_A$  (---) et  $N^*$  (.....) pour les quatre composés étudiés ( $n = 8, 9, 10$  et  $11 ; X = H$ ) (champ statique =  $1v/\mu m$ )*

#### V-3-4. Effet électroclinique en phase cholestérique. Principe et difficulté d'une étude optique

##### *- Amplitude du phénomène*

Nous attribuons le mode diélectrique observé en phase cholestérique au même effet qu'en phase  $S_A$  : l'effet électroclinique. Le champ électrique induit une polarisation qui provoque une rotation du directeur dans un plan perpendiculaire au champ.

Peu d'études concernent ce phénomène en phase  $N^*$  : Z. Li et Col. [99, 100], en 1989 et 90 et L. Komitov et Col. en 1991 [104] ont effectué des mesures optiques sur des composés cholestériques commerciaux de grands pas. Ils obtiennent des effets électrocliniques de l'ordre de  $e_c \simeq 1.8.10^{-4} \text{ rad}/(\text{v } \mu\text{m}^{-1})$  en phase  $N^*$  très près de la transition  $N^* - S_A$  et  $1,14.10^{-4} \text{ rad}/(\text{v}\mu\text{m}^{-1})$  dans la phase  $N^*$  ( $p \rightarrow \infty$ ) à  $3^\circ \text{ C}$  de la transition  $N^* - S_C^*$  respectivement pour Z. Li et L. Komitov, soit des rotations de  $\theta_0 \simeq 0,86.10^{-2}$  degré sur une cellule de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur avec une tension égale à 44 volts ; et  $\theta_0 = 0,3$  degré sur une cellule de  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur avec une tension égale à 50 volts .

Les rotations que nous obtenons ici sont vraisemblablement bien supérieures. En effet, pour le composé avec  $n = 10$  ;  $X = H$ , compte tenu du coefficient électroclinique en phase  $S_A$  à la transition  $S_A \rightarrow N^*$   $5.10^{-2} \text{ rad}/(\text{v}.\mu\text{m}^{-1})$ , et si ce coefficient est supposé rester du même ordre de grandeur en phase  $N^*$ . Les rotations que nous calculons près de la transition  $S_A - N^*$  valent :  $\theta_0 \simeq 0,095^\circ$  avec  $V_{\sim} = 1$  volt sur une épaisseur de  $30 \mu\text{m}$  ; et  $\theta_0 \simeq 3,3$  degré avec un champ statique  $V = 35$  volts sur une épaisseur de  $30 \mu\text{m}$ .

L'origine du phénomène est intimement lié, d'après Z. Li [100], à l'ordre local de type smectique. On conçoit donc parfaitement que l'effet soit particulièrement important ici : d'une part les fluctuations de type smectique en phase  $N^*$  sont vraisemblablement amplifiées au voisinage d'un point multicritique  $N^* S_A S_C^*$ , d'autre part cette phase  $N^*$  est ici très proche d'une phase ferroélectrique  $S_C^*$ . L'effet électroclinique observé en phase  $N^*$  est un effet prétransitionnel dû aux fluctuations smectiques qui se traduisent en phase  $N^*$  par des groupes cybotactiques [105, 106].

### - Observations optiques

L'effet d'un champ alternatif est très visible en phase cholestérique (composé avec  $n = 10$ ), maximal près de la transition  $S_A$  : des oscillations de l'aspect de la préparation (couleur), à la même fréquence que le champ, sont observées au microscope polarisant ; elles sont probablement liées à l'activité optique (variations du pouvoir rotatoire et / ou d'ellipticité). Par ailleurs, à proximité de la transition  $N^* - S_A$  très près du front de séparation des phases  $N^*$  et  $S_A$ , il est possible d'observer des noyaux de type nématique, entourés de quatre brosses noires (lieu des points où le directeur est parallèle à un polariseur) ; Ces brosses tournent en oscillant autour du coeur du noyau à la fréquence du champ ; il faut remarquer que cette mise en évidence directe est très difficile à réaliser : le pas cholestérique est très petit, même très près de la phase  $S_A$  ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) ; l'observation de "schlieren" nématiques suppose donc être à proximité immédiate de la phase  $S_A$ , et nécessite des échantillons particulièrement minces ( $\lesssim 1 \mu\text{m}$ ).

### - Mesure optique de l'effet électroclinique

On comprend donc que toute la difficulté de mesure optique de l'effet électroclinique est liée à la valeur très petite du pas de nos composés : nous rappelons que Z. Li comme L. Komitov ont travaillé sur des composés de grands pas alignés par les surfaces en structure homogène "nématique" ; et que L. Komitov indique que l'effet optique disparaît dès que la structure est hélicoïdale.

#### a. Principe de la mesure en structure nématique (N) homogène

Le principe est le même qu'en phase  $S_A$  homogène. Nous utilisons pour l'analyser la représentation géométrique de Poincaré : sur la figure V-36.  $M_i$  représente le polariseur,  $N_0$  la ligne neutre ordinaire,  $M_e$  la vibration émergente,  $A$  la direction d'extinction de l'analyseur ; l'intensité transmise par l'analyseur est égale à  $I_0 \sin^2 \frac{A M_e}{2}$  ; elle est maximale pour les lames d'épaisseur demi-onde ( $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) e = (2k+1) \pi$ ). L'intensité transmise est alors égale à  $I_0 \sin^2 (\beta_A - \beta_e)$  où  $\beta_e$  et  $\beta_A$  sont les orientations de la vibration émergente et la direction d'extinction de l'analyseur. La réponse est linéaire quant aux variations de  $\beta_e$  si  $\beta_e \simeq \beta_A - \frac{\pi}{4}$  ; si l'analyseur est croisé avec le polariseur la lame nématique doit être orientée à  $\pi/8$  du polariseur.

Un effet électroclinique  $\delta\alpha$  entraîne  $\delta\beta_e = 2\delta\alpha$  ; l'intensité devient égale à  $\sin^2 (\pi/4 - 2\delta\alpha)$ , soit une variation relative :  $\delta I/I_0 \simeq 4\delta\alpha$

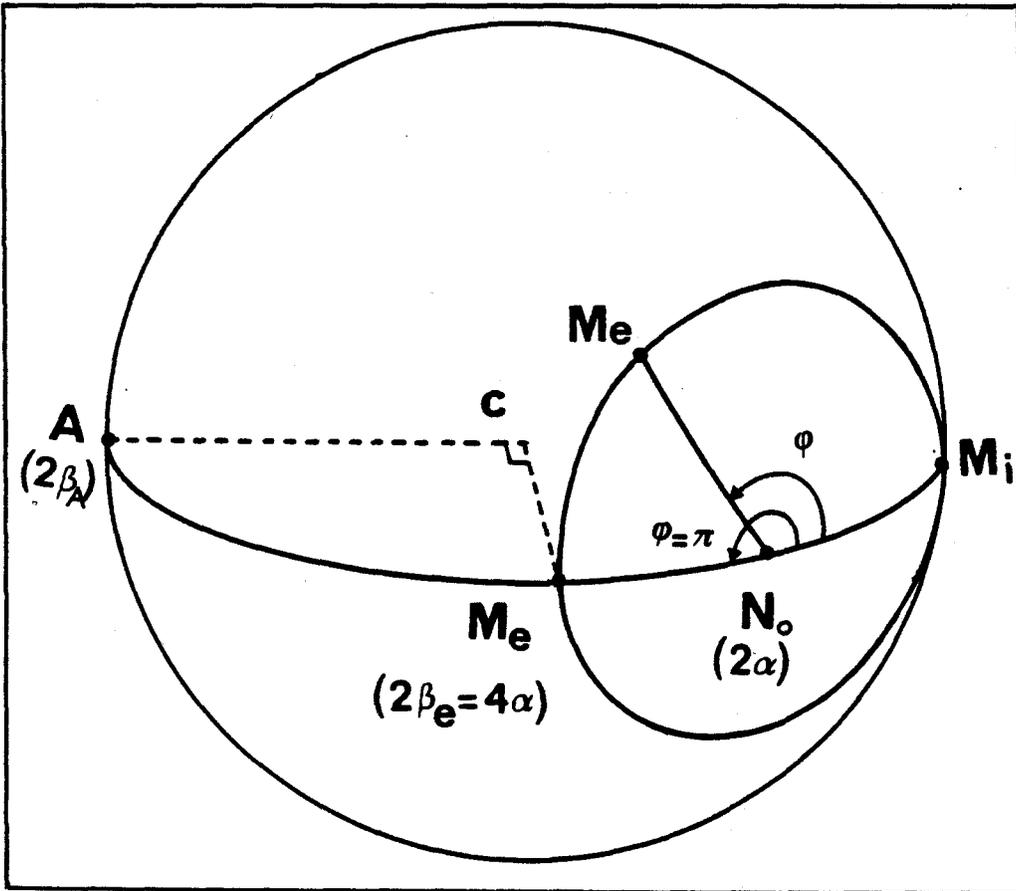


Figure V-36 : Représentation sur la sphère de Poincaré de l'action d'une lame biréfringente ( $S_A$  ou  $N$ ) sur la lumière polarisée. Une rotation  $\delta\alpha$  des lignes neutres de la lame (par effet électroclinique) est détectée linéairement par l'analyseur ( $A$ ) si celui-ci est orienté à  $45^\circ$  de la vibration émergente ( $M_e$ ) :  

$$\beta_A = \beta_e + \pi/4 .$$

Note : Les angles portés sur la sphère sont doubles des angles réels.

**b. Conséquence de l'effet électroclinique sur le pouvoir rotatoire.**  
**Principe de la mesure de l'effet électroclinique à l'aide du**  
**pouvoir rotatoire**

Nous appliquons maintenant le même calcul à un cholestérique doué de pouvoir rotatoire, où l'orientation de la vibration émergente vaut :

$$\beta_e \simeq -\frac{\pi \Delta n^2}{4 \lambda^2} p \cdot e$$

Si toutes les molécules tournent du même angle, excepté au voisinage immédiat des surfaces, l'hélice n'est pas pratiquement pas déformée et le pouvoir rotatoire n'est pas changé. Pour obtenir un effet, il faut donc concevoir une déformation de l'hélice : par exemple par effet électroclinique maximal au centre de la cellule, s'annulant aux parois, de la forme  $\delta\alpha \sin \frac{\pi}{e} \cdot z$ . La torsion n'est donc plus linéaire et vaut :

$$\varphi(z) = \frac{2\pi}{p_0} z + \delta\alpha \sin \frac{\pi}{e} \cdot z$$

on calcule alors :

$$\beta_e \simeq -\frac{\pi \Delta n^2}{4 \lambda^2} p_0 \cdot e \left[ 1 + \frac{p_0^2}{8\pi e^2} \delta\alpha^2 \right]$$

soit finalement une variation de  $\beta_e$  du deuxième ordre par rapport à l'effet électroclinique  $\delta\alpha$  qui vaut :

$$\delta\beta_e \simeq -\frac{1}{32} \frac{\Delta n^2 p_0^3}{\lambda^2 e} \cdot \delta\alpha^2$$

Cet effet du second ordre oscille à la fréquence double du signal de mesure ; l'origine du phénomène observé n'est donc pas lié à l'orientation  $\beta_e$  de la vibration émergente. On en comprend bien la raison en remarquant, que si  $\delta\alpha > 0$ , la torsion se trouve augmentée pour  $0 < z < \frac{e}{2}$ , ce qui diminue le pouvoir rotatoire ; la torsion se trouve diminuée, pour  $\frac{e}{2} < z < e$  ; ce qui augmente le pouvoir rotatoire ; en moyenne donc, le pouvoir rotatoire se trouve pratiquement inchangé.

Par contre, si le cristal liquide est orienté à une surface de verre, et n'est pas orienté à l'autre surface (surface libre par exemple), l'effet électroclinique est maximal sur cette dernière, la torsion aura donc la forme approximative :

$$\varphi(z) \simeq \frac{2\pi}{p_0} z + \delta\alpha \sin \frac{\pi}{2e} \cdot z ;$$

Si  $\delta\alpha > 0$ , la torsion se trouve augmentée et le pouvoir rotatoire diminué partout. On calcule alors une variation du premier ordre en  $\delta\alpha$  :

$$\delta\beta_e = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta n^2}{\lambda^2} \frac{2}{p_0} \cdot \delta\alpha$$

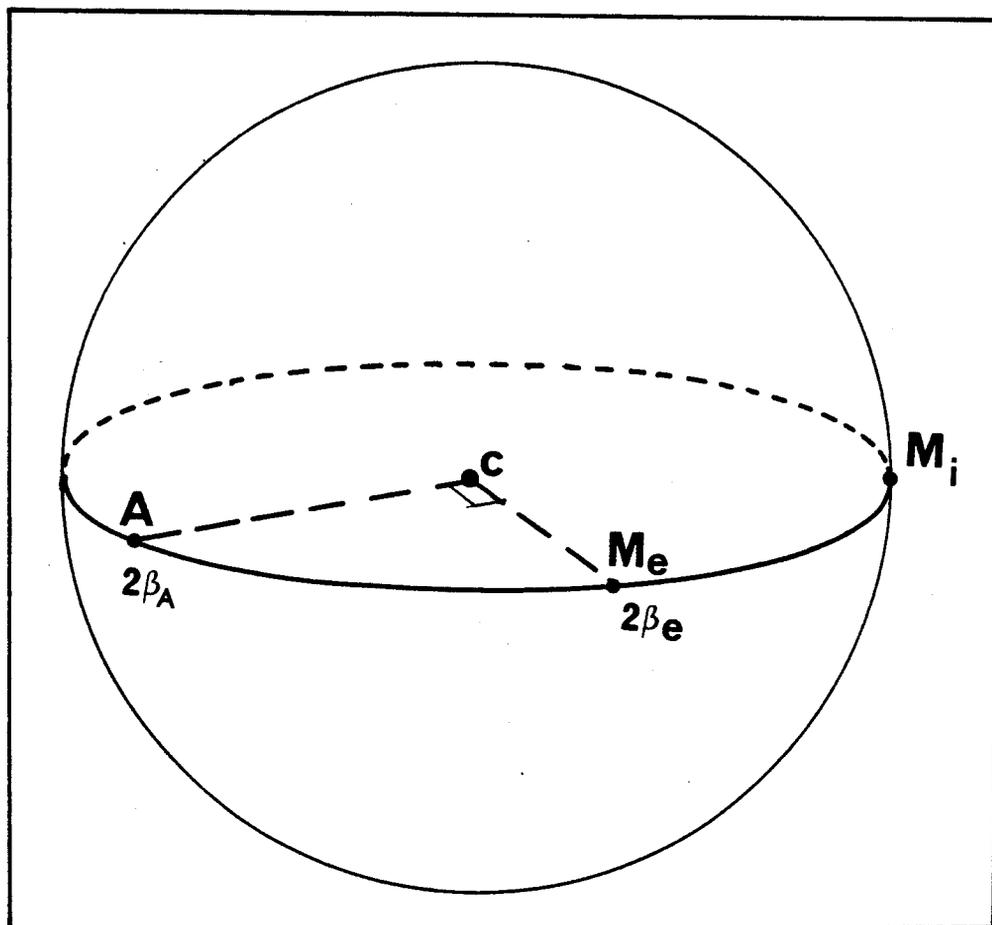
Un analyseur transmettra linéairement ces variations si  $\beta_A = \beta_e + \pi/4$ , de même qu'en phases  $S_A$  ou  $N$  (§ a) (figure V-37).

c. Conséquence de l'effet électroclinique sur l'ellipticité des vibrations émergentes

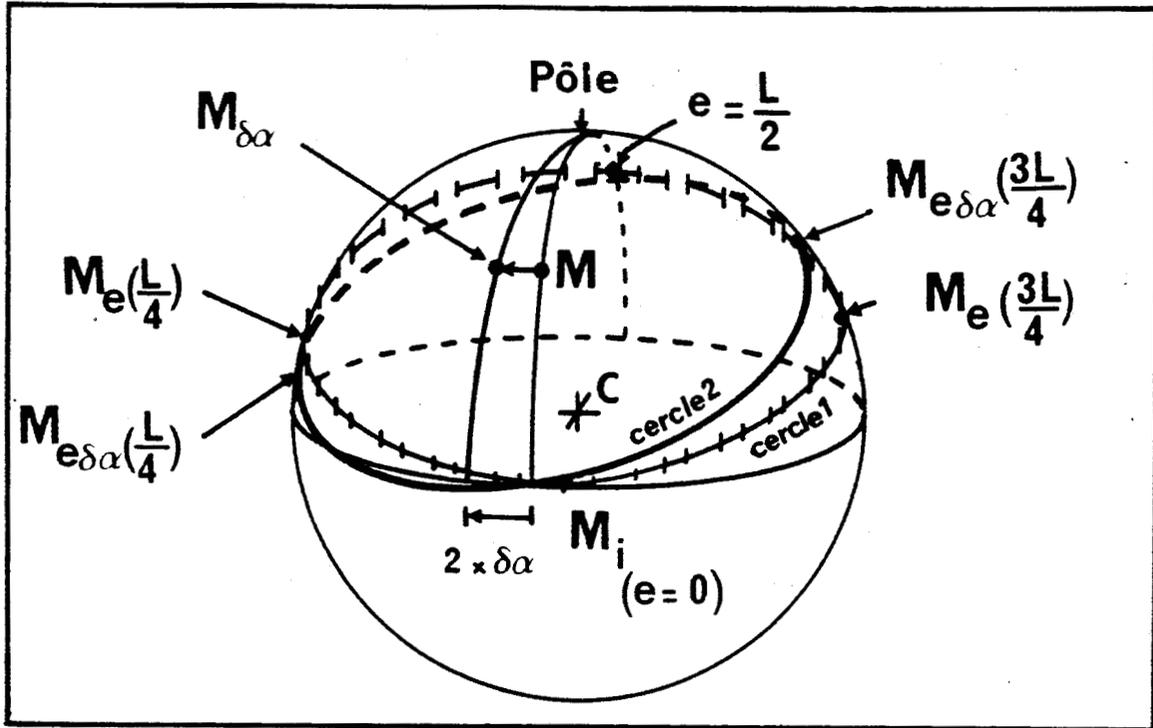
Nous avons dans un chapitre précédent (mesure du pas, méthode de la goutte) signalé l'existence de variations d'ellipticité de la vibration émergente, fonction périodique de l'épaisseur, de période  $L \simeq p/2$  ; nous avons aussi mentionné que l'amplitude de ces variations est fonction de l'orientation du directeur par rapport au polariseur. Un effet électroclinique  $\delta\alpha$  pourra donc entraîner des variations d'ellipticité détectables par un analyseur. Une étude sur la sphère de Poincaré (cf figures V-38 et V-39 et leurs commentaires) précise que l'amplitude  $\delta\eta$  des variations d'ellipticité est proportionnelle à  $\delta\alpha$  aux épaisseurs proches de  $\frac{L}{4} + k \frac{L}{2}$  :

$$\delta\eta = \frac{\Delta n p_0}{2\lambda} \cdot \delta\alpha$$

Elles sont transmises linéairement par un analyseur circulaire. Ce sont probablement ces variations d'ellipticité qui sont à l'origine des oscillations observées expérimentalement.



*Figure V-37 : Représentation sur la sphère de Poincaré du pouvoir rotatoire d'un cholestérique. Une variation  $\delta\beta_e$  due à un effet électroclinique est détectée linéairement si l'analyseur (A) est orienté à  $45^\circ$  de la vibration émergente.*



*Figure V-38 : Variation d'ellipticité d'une vibration émergente d'une lame cholestérique. Les ellipticités sont mesurées par la latitude des points représentatifs.*

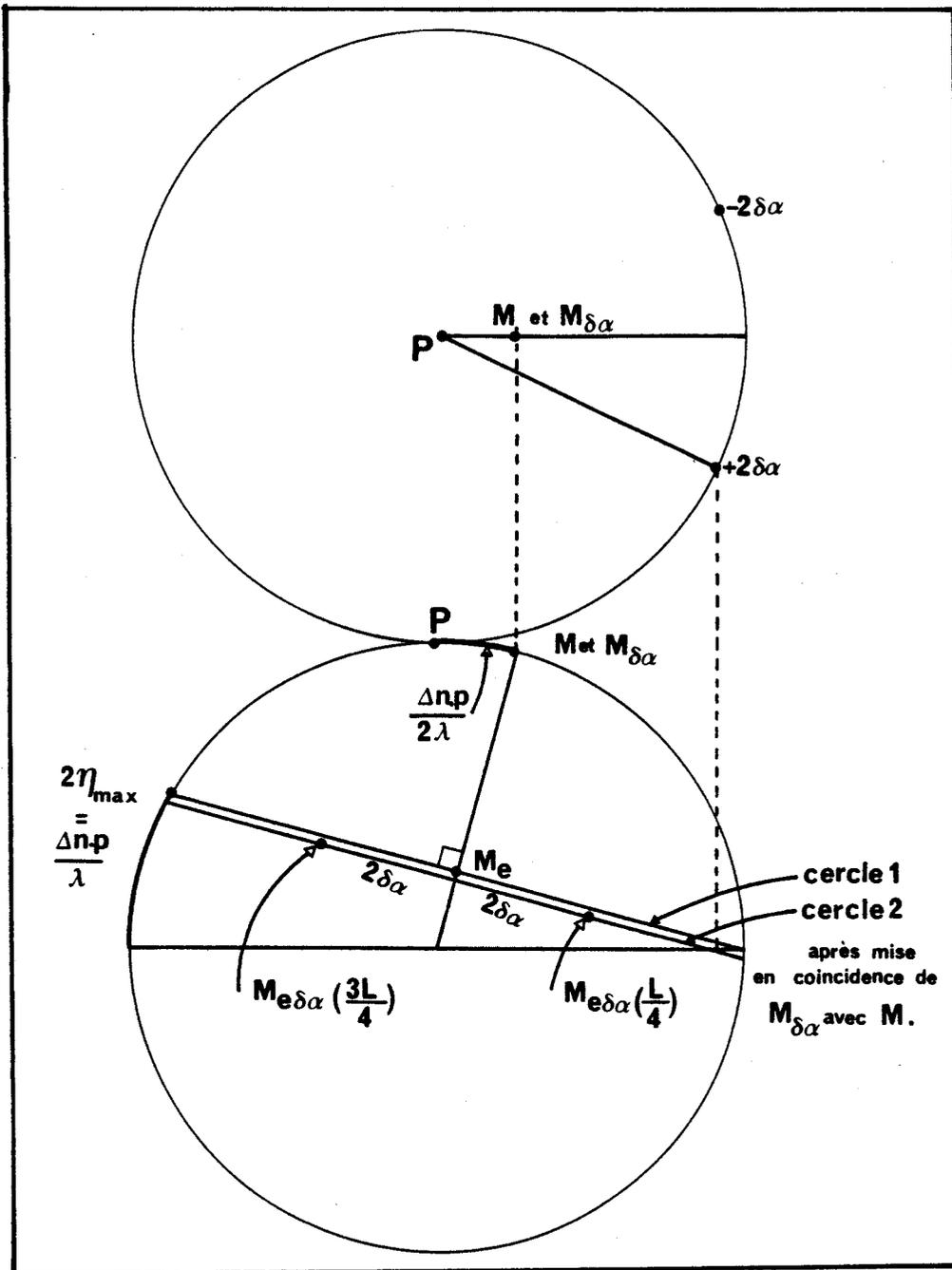
**Commentaires**

. Les modes propres pour les cholestériques ne sont pas circulaires. M ne coïncide pas exactement avec le pôle.

. L'émergente  $M_e$  se déduit de l'incidente  $M_i$  par rotation de  $\frac{2\pi}{L}$  e autour du rayon MC ; on observe donc des variations périodiques d'ellipticité : quand  $M_i$  est sur le même méridien que M (polariseur parallèle au directeur à l'entrée de la lame, cercle 1 -----), l'ellipticité est nulle pour  $e = kL$  ; maximale ( $\eta_{max}$ ) pour  $e = (k + \frac{1}{2}) L$  ; vaut  $\frac{1}{2} \eta_{max}$  pour  $e = (k \pm \frac{1}{4}) L$ .

. Un effet électroclinique  $\delta\alpha$  change le point M en  $M_{\delta\alpha}$ . Le cercle, lieu des points  $M_e$  devient celui représenté en traits épais (cercle 2). Les ellipticités changent ; au 2<sup>ème</sup> ordre en  $\delta\alpha$  quand  $e \sim k L$  et  $(k + \frac{1}{2}) L$  ; au 1<sup>er</sup> ordre en  $\frac{1}{3} \delta\alpha$  pour  $e \simeq (k + \frac{1}{4}) L$  avec diminution ; et au 1<sup>er</sup> ordre en  $\delta\alpha$  pour  $e \simeq (k + \frac{3}{4}) L$  avec augmentation (comparer  $M_{e\delta\alpha}$  à  $M_e$ ).

On établira aisément que le changement  $\delta\alpha$  en  $-\delta\alpha$  inverse ces effets.



**Figure V-39 :** Construction géométrique pour le calcul des variations d'ellipticité dues à l'effet électroclinique  $\delta\alpha$ . M et  $M_{\delta\alpha}$  sont remis en coïncidence.

- en haut : vue de dessus de la sphère. - en bas : vue de gauche .

Il est facile d'établir que l'amplitude de la modulation de l'ellipticité vaut

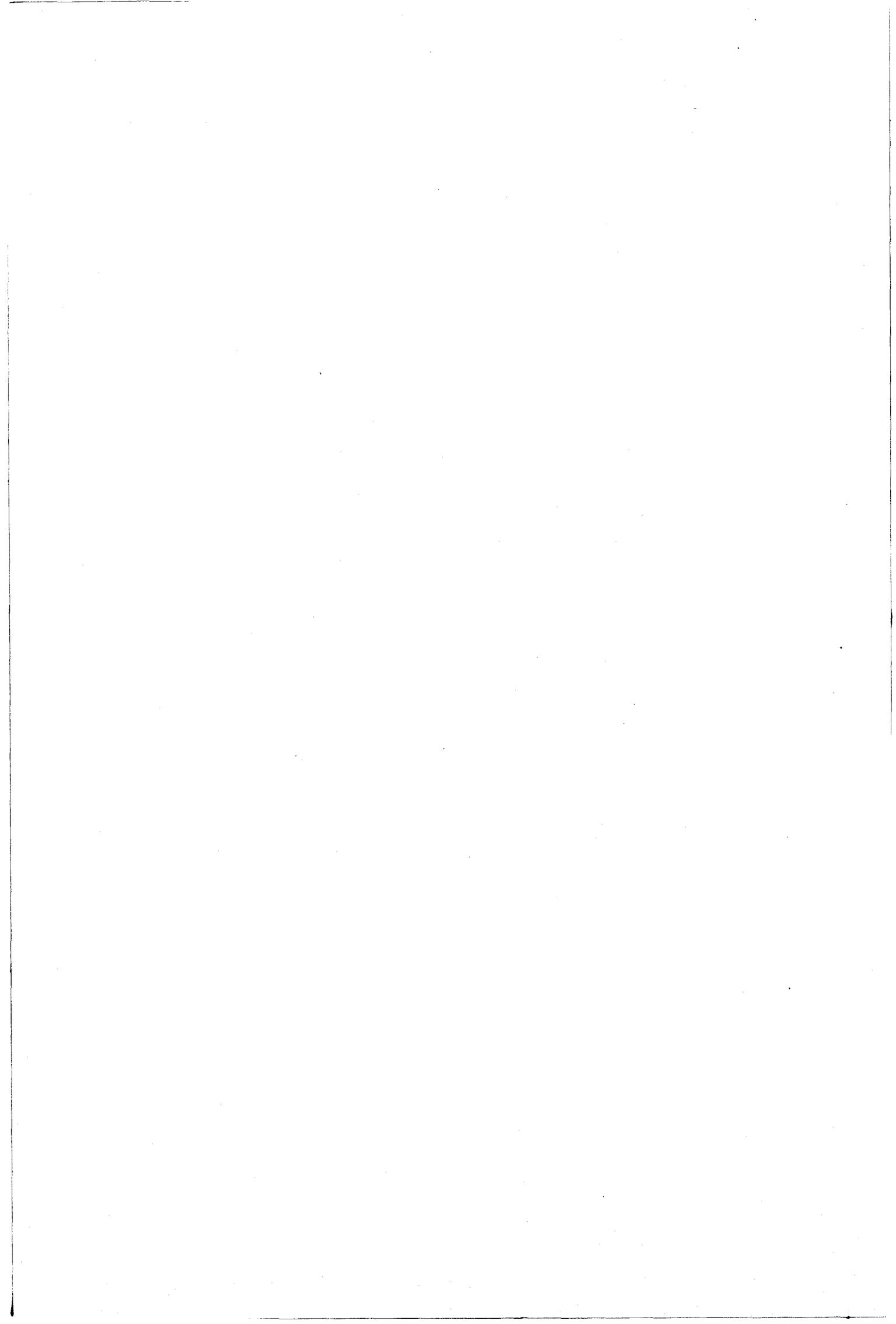
$$\delta\eta = \frac{\Delta n_p}{2\lambda} \delta\alpha$$

## CONCLUSION

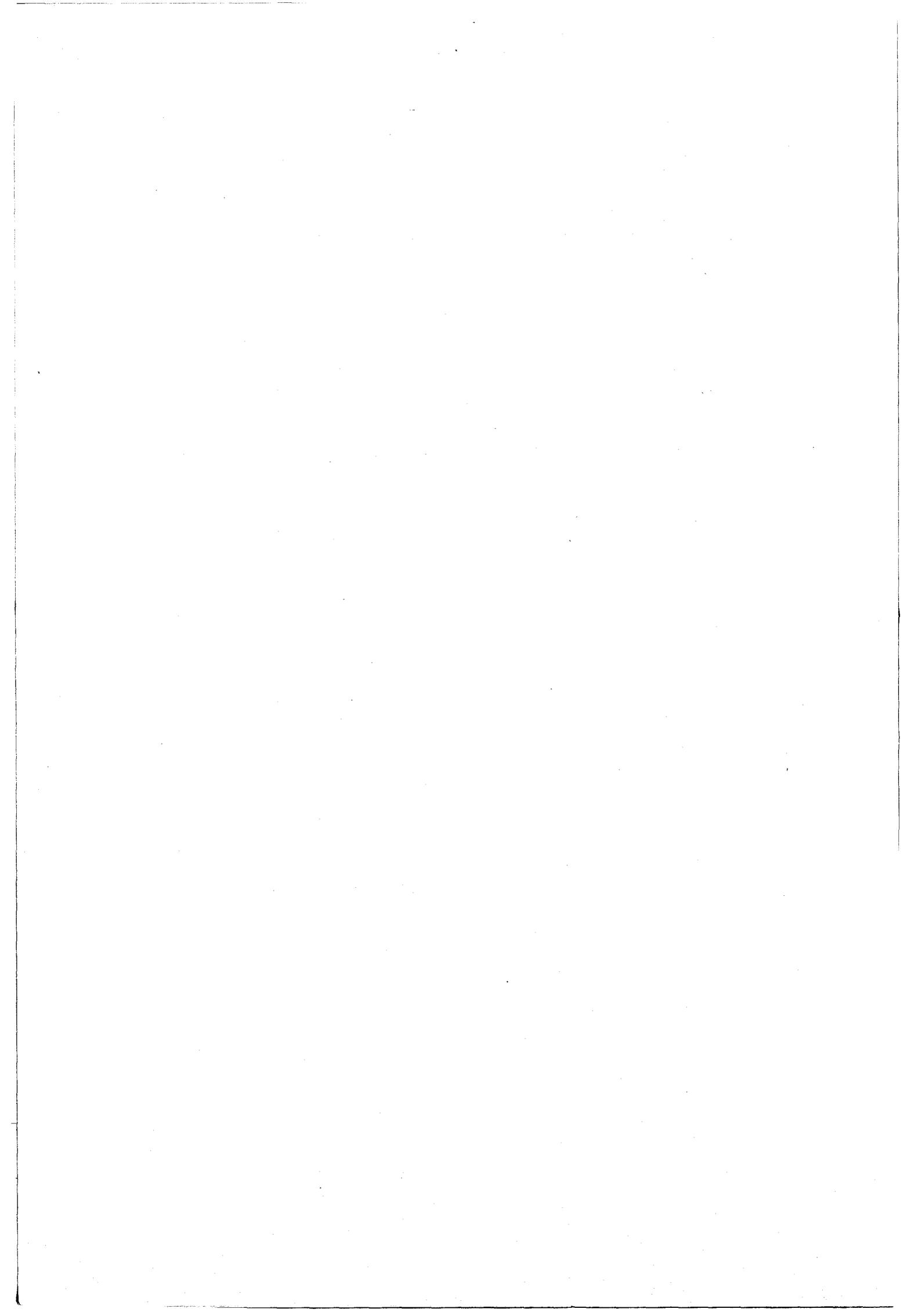
Deux voies doivent donc être exploitées pour faire la mesure optique de l'effet électroclinique : (1) les variations du pouvoir rotatoire qui se manifestent à condition qu'il n'y ait pas d'ancrage à l'une des surfaces. (2) les variations d'ellipticité. Il est intéressant de comparer les ordres de grandeur des quantités mesurées :

$$(1) : \frac{\pi}{2} \frac{\Delta n^2 p_0^2}{\lambda^2} \delta\alpha ; \quad (2) : \frac{\Delta n p_0}{2 \lambda} \delta\alpha ; \quad (S_A, N) : 2 \delta\alpha$$

Si la torsion est plus importante que la limite de Mauguin ( $\lambda/p > \frac{\Delta n}{2}$ ), on observe des effets beaucoup plus faibles qu'en phase homogène ( $S_A, N$ ) ; leur étude sera donc délicate.



# CONCLUSION GENERALE

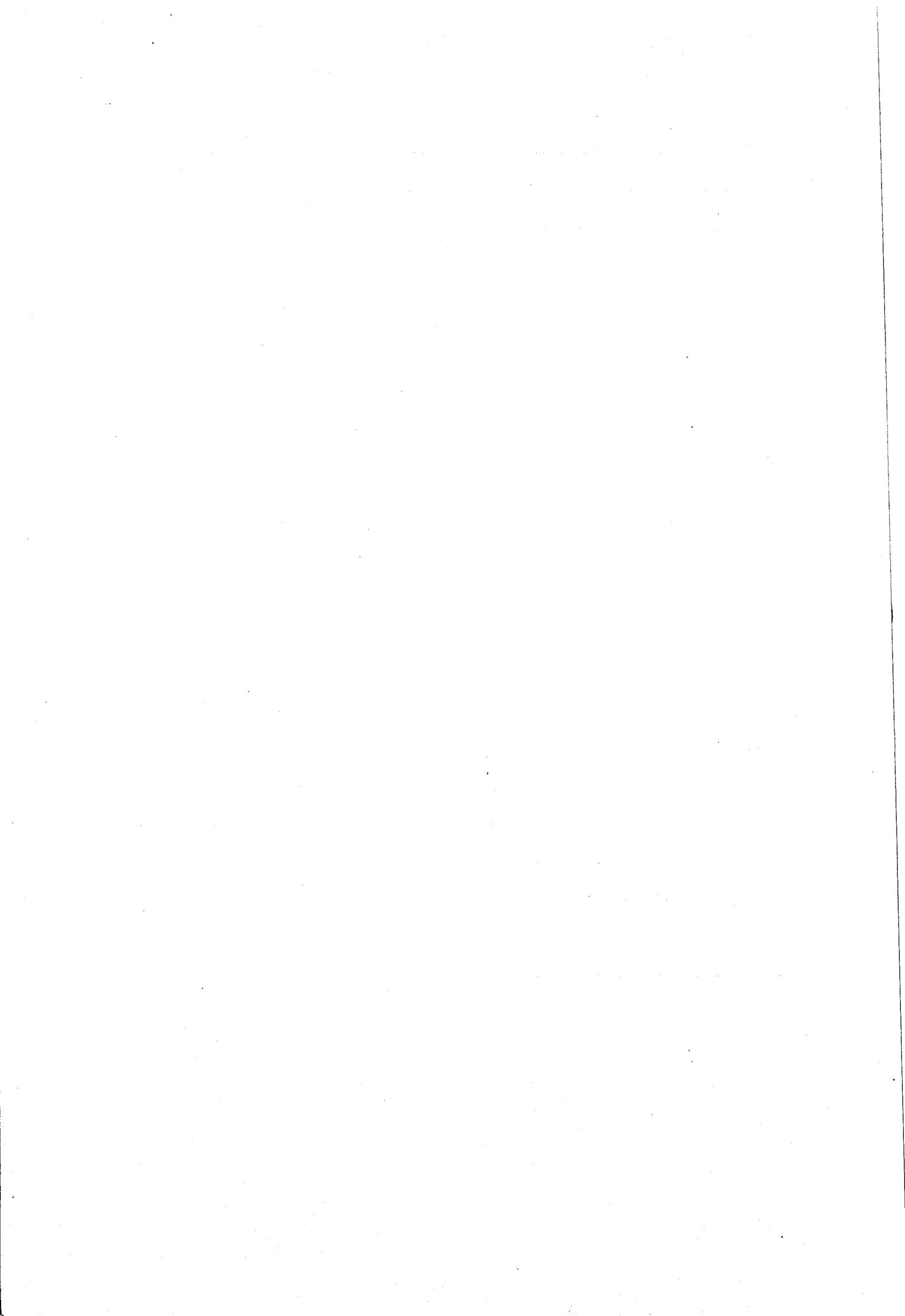


Nous avons étudié les caractéristiques thermodynamiques (ordre des transitions, diagramme de phase sous pression), structurales (pas de l'hélice  $p$  et l'angle d'inclinaison  $\theta$ ), ferroélectriques (polarisation spontanée  $P_S$ ) et diélectriques de composés présentant une phase smectique C torse ferroélectrique ( $S_C^*$ ).

Deux séries de cristaux liquides ferroélectriques ont été retenues pour leurs propriétés originales.

- Dans la première série, nous avons mis en évidence et mesuré de très grandes variations de pas d'hélice " $p$ ", de  $0,3 \mu\text{m}$  à quelques dizaines de microns ; et un phénomène rare d'inversion de sens de torsion (c'est à notre connaissance le second exemple pour un composé pur en phase  $S_C^*$ ). Nous avons initialement beaucoup espéré de cette série de composés ; pensant en particulier vérifier la divergence en  $p^2$  de l'amplitude et du temps de relaxation du mécanisme diélectrique du Goldstone. Ce comportement est bien observé qualitativement ; la tentative de vérification quantitative fait apparaître des anomalies de viscosité et de constante élastique qui accompagnent les anomalies de torsion.

A la transition  $S_C^* - S_A$  un mode mou est observable malgré le caractère premier ordre de la transition, son importance est vraisemblablement liée à la grande polarisation de cette famille de composés, et à une transition qui n'est pas franchement du premier ordre.



Un mode nouveau à fréquences intermédiaires entre le mode de Goldstone et le mode mou est mis en évidence ; il disparaît sous un champ statique comme le mode de Goldstone classique. Nous n'interprétons pas ce mécanisme actuellement.

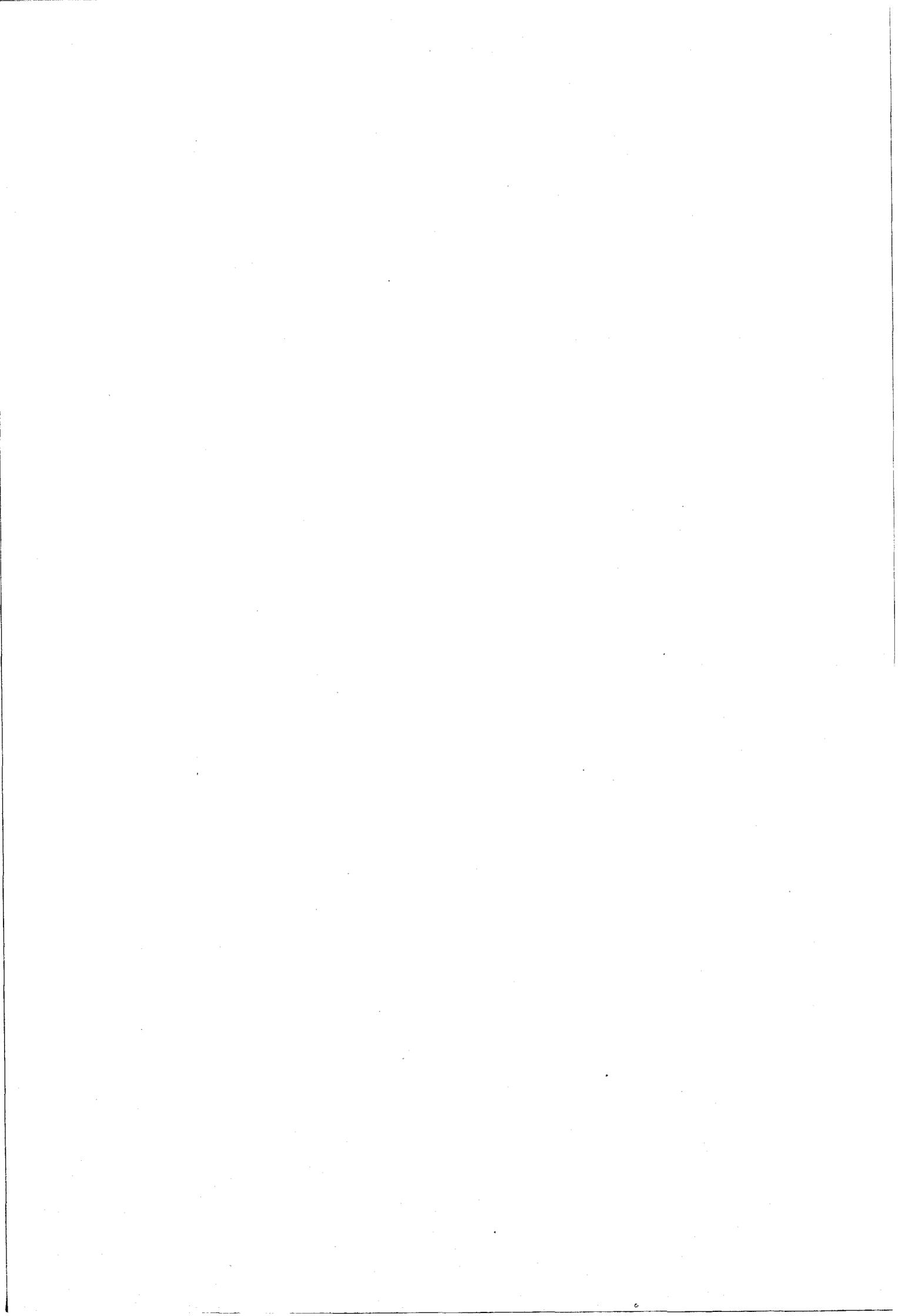
L'interprétation des anomalies relevées dans cette famille de composés à propriétés curieuses nécessiterait d'en poursuivre l'étude.

- Les résultats obtenus avec une deuxième famille de produits sont nettement plus satisfaisants.

Les transitions de phases  $S_C^* - S_A$ ,  $S_A - N^*$  et  $S_C^* - N^*$  apparaissent près d'un point multicritique  $N^*AC^*$ . Cette propriété apparaît à l'analyse des variations en fonction de la température du pouvoir rotatoire ( $\Omega$ ), de l'angle d'inclinaison ( $\theta$ ) et de la polarisation spontanée ( $P_S$ ). Elle a été prouvée par analyse enthalpique différentielle et thermobarométrique : la phase  $S_A$  n'existe pas à pression atmosphérique et est induite sous pression pour un composé à chaîne alkoxy courte ; pour un composé à chaîne plus longue, la phase  $S_A$  existe sur un domaine très étroit, qui s'élargit sensiblement en fonction de la pression.

L'étude diélectrique a permis de caractériser les mécanismes de relaxation de type ferroélectrique : mode de Goldstone en phase  $S_C^*$  et mode mou (soft mode) en phases  $S_C^*$  et  $S_A$ .

Le mode mou se prolonge sans discontinuité apparente en phase cholestérique ( $N^*$ ), tant pour les amplitudes que pour les fréquences critiques.

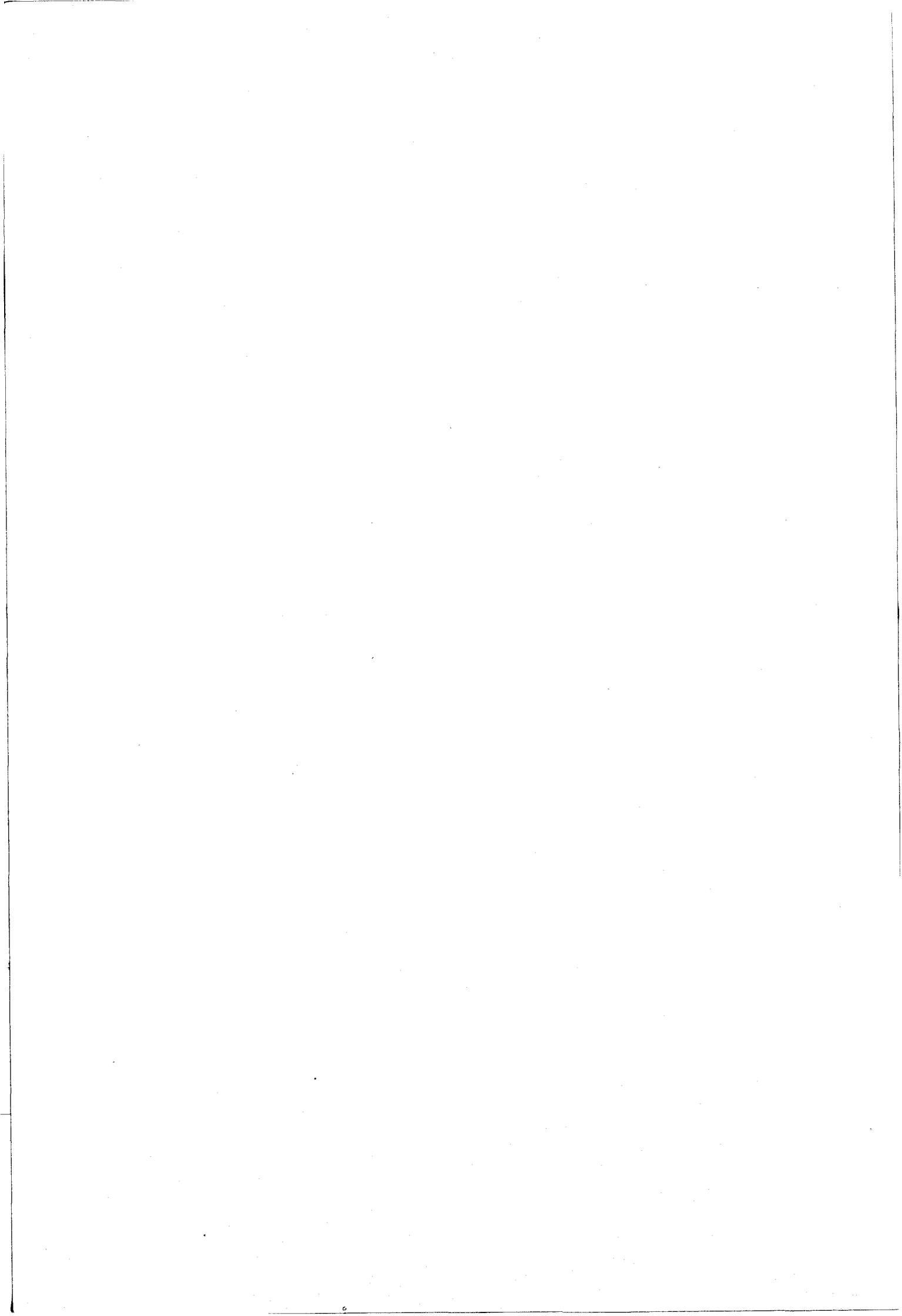


L'existence de ce mécanisme est attribué à un effet électroclinique en phase cholestérique. Il s'agit de la première détection d'un tel effet en phase N\* par mesure diélectrique.

Son amplitude a été évaluée à  $5 \cdot 10^{-2}$  rad/v. $\mu\text{m}^{-1}$ , et est supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à l'effet mesuré par de rares auteurs dans cette phase. La grande amplitude est due d'une part à la grande polarisation de nos composés ; et d'autre part au voisinage du point multicritique N\*AC\* ; en effet, l'effet électroclinique en phase N\* est lié aux fluctuations locales de type smectique qui se traduisent par des groupes cybotactiques. Ces dernières sont vraisemblablement amplifiées au voisinage du point multicritique N\*AC\*.

Les auteurs qui ont étudié l'effet électroclinique en phase N\* ont utilisé des phases N\* de grands pas en échantillons minces déroulés, ils ont mesuré l'amplitude du coefficient électroclinique par méthode optique. Le pas petit ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) que présente nos composés nous interdit une même étude optique d'échantillons homogènes.

Les auteurs cités signalent que quand la structure est hélicoïdale, l'effet n'est plus mesurable, ni observable. Au contraire, sur nos composés, l'effet électroclinique important entraîne des variations observables du pouvoir rotatoire et de l'éllipticité de la lumière transmise. Nous envisageons de les analyser pour mettre au point une méthode de mesure optique du coefficient électroclinique de phases N\* torsadées.





**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

34

- [1] J.P. Penot, J. Jacques, J. Billard  
Tétrahedron Lett., 4013 (1968)
- [2] G. Friedel  
C.R. Acad. Sci. Paris, 176, 475 (1923)
- [3] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzeleck, P. Keller  
J. Phys. Lett., 36, L69 (1975)
- [4] G. W Gray  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A309, 77 (1983)
- [5] Ph. Martinot - Largarde  
Thèse d'Etat, Paris-Sud (1982)
- [6] Ph. Martinot - Lagarde, R. Duke, G. Duraud  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 75, 249 (1981)
- [7] K. Kondo, K. Kobayashi, A. Fukuda, E. Kuze  
Jpn. J. Appl. Phys., 20, 1773 (1981)
- [8] K. Kondo, Y. Sato, K. Miyasato, H. Tabezoe, A. Fukuda, E. Kuze,  
K. Flatischler, K. Skarp  
Jpn. J. Appl. Phys., 21, 13 (1982)
- [9] N.A. Clark, S.T. Lagerwall  
Appl. Phys. Lett., 36, 899 (1980)
- [10] S.T. Lagerwall, I. Dahl  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114, 151 (1984)
- [11] P. Keller, S. Juge, L. Liébert, L. Strzeleck  
C.R. Acad. Sci. Paris, 282, 639 (1976)
- [12] T. Sakurai, K. Sakamoto, M. Honma, K. Yoshino, M. Ozaki  
Ferroelectrics, 58, 21 (1984)
- [13] J.W. Goodby, T.M. Leslie  
Liq. Cryst. and ordered fluids, 4, 1 (1984)
- [14] T.M. Leslie  
Ferroelectrics, 58, 9 (1984)
- [15] H.T. Nguyen, A. Babeau, C. Destrade  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett, 4, 87 (1987)
- [16] Y. Dvorak  
Ferroelectrics, Z, 1 (1974)
- [17] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, I. Levstik, B. Zeks, T. Carlsson  
Phys. Rev. A, 42, 2204 (1990)
- [18] P. Keller, L. Liebert, L. Strzelecki  
J. Phys. Coll., 37, C3-27 (1976)

- [19] P. Keller  
Thèse de troisième cycle, Paris Sud (1977)
- [20] T. Geelhaar  
Ferroelectrics, 85, 329 (1988)
- [21] K. Kondo, T. Kitamura, M. Isogai, A. Mukoh  
Ferroelectrics, 85, 361 (1988)
- [22] C.C. Huand, S. Dumrongrattana, G. Nounesis  
Phys. Rev. A, 35, 1460 (1987)
- [23] P.G. de Gennes  
The Physics of Liq. Cryst. Oxford Press (1974)
- [24] CH. Bahr, G. Heppke  
Mol. Cryst. Liq. Lett., 4, 31 (1986)
- [25] CH. Bahr, G. Heppke  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 148, 29 (1987)
- [26] B.R. Ratna, R. Shashidhar, Geetha G. Nair, S. Krishna Prasad, CH. Bahr,  
G. Heppke  
Phys. Rev. A, 37, 1824 (1988)
- [27] L. Dupont, J.M. Galvan, J.P. Marcerou, J. Prost  
Ferroelectrics, 84, 317 (1988)
- [28] H.T. Nguyen  
Communication privé
- [29] J.M. Galvan  
Thèse de troisième cycle, Bordeaux 1 (1987)
- [30] CH. Bahr, G. Heppke, B. Sakaschus  
Ferroelectrics, 85, 435 (1988)
- [31] L. Dupont  
Thèse de Doctorat, Bordeaux 1 (1990)
- [32] K. Kondo, T. Kitamura, M. Isogai, A. Mukoh  
Ferroelectrics, 85, 361 (1988)
- [33] K. Sarp; K. Flatischler, S.T. Lagerwall  
Ferroelectrics, 84, 183 (1988)
- [34] M. Brunet, N. Isaert  
Ferroelectrics, 84, 25 (1988)
- [35] N. Isaert, G. Joly, C. Destrade, H.T. Nguyen  
Phys. Appl., 23, 273 (1988)
- [36] H. Stegemeyer, H.J. Kersting, W. Kuczynski  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 3 (1987)

- [37] F. Grandjean  
C.R. Acad. Sci. Paris, 172, 71 (1922)
- [38] R. Cano  
Bull. Soc. Fr. Min. Cryst., 91, 20 (1968)
- [39] N. Isaert, J.P. Berthault, J. Billard  
J. Optics (Paris), 11, 17 (1980)
- [40] Y. Bouligand  
J. de Phys., 35, 959 (1974)
- [41] Hl. de Vries  
Acta. Cryst., 4, 219 (1951)
- [42] M. Brunet  
J. de Phys., 36, C1 - 321 (1975)
- [43] O. Parodi  
J. de Phys., 36, C1 - 325 (1975)
- [44] N. Isaert  
Thèse d'Etat, Université de Lille 1 (1980)
- [45] G. Friedel  
Ann. de Phys., 9, 273 (1922)
- [46] J.F. Vallat, J.C. Martin  
J. of Opt., 8, 365 (1977)
- [47] Ch. Mauguin  
Bull. Soc. Fr. Min. Cryst., 34, 6 (1911)
- [48] M. Warenghem, C.P. Grover  
Rev. Phys. Appl., 23, 1169 (1988)
- [49] M. Warenghem, G. Joly  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., à paraître
- [50] J.M. Galvan  
Thèse de troisième cycle, Université de Bordeaux 1 (1987)
- [51] Ph. Martinot - Lagarde  
J. Phys. Lett., L-17, 38 (1977)
- [52] J. Doucet, A.M. Levelut, M. Lambert  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 24, 317 (1974)
- [53] C.W. Ossen  
Trans. Faraday Soc., 29, 883 (1933)
- [54] D.W. Berreman  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 22, 175, (1973)
- [55] J.M. Buisine  
Thèse de troisième cycle, Université de Lille 1 (1979)

- [56] J.M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 91, 115 (1983)
- [57] J.M. Buisine  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 109, 143 (1984)
- [58] V.L. Indenbom, S.A. Pikin, E.B. Loginov  
Kristallogarphiya, 21, 1093 (1976)
- [59] Ph. Martinot - Lagarde, G. Durand  
J. de Phys., 42, 269 (1981)
- [60] R. Blinc, B. Zeks  
Phys. Rev. A, 18, 740 (1978)
- [61] T. Carlsson, B. Zeks, C. Filipic, A. Levstik  
Phys. Rev. A, 42, 877 (1990)
- [62] Ph. Martinot - Lagarde, G. Durand  
J. de Phys. Lett., 41, L-43 (1980)
- [63] J. Pavel, M. Glogarova, R. Dabrowski  
Ferroelectrics, 81, 1371 (1988)
- [64] L. Benguigui  
J. de Phys., 43, 915 (1982)
- [65] A. Levstik, T. Carlsson, C. Filipic, I. Levstik, B. Zeks  
Phys. Rev. A, 35, 3527 (1987)
- [66] A. Levstik, T. Carlsson, C. Filipic, B. Zeks  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 154, 259 (1988)
- [67] J. Hoffmann, W. Kuczynski, J. Malecki  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 44, 287 (1978)
- [68] A. Levstik, B. Zeks, I. Levstik, R. Blink, C. Filipic  
J. de Phys., 40, C3 - 303 (1979)
- [69] J. Goldstone  
Nuovo Cimento, 19, 154 (1961)
- [70] K. Yoshino, T. Uemoto, Y. Inuishi  
Jap. J. App. Phys., 16, 571, (1977)
- [71] J. Pavel, M. Glogarova  
Ferroelectrics, 84, 241 (1988)
- [72] F. Gouda, G. Andersson, M. Matuszczyk, T. Matuszczyk, K. Skarp,  
S.T. Lagerwall  
J. Appl. Phys., 67, 189, (1990)
- [73] CH. Bahr, G. Heppke, N.K. Sharma  
Ferroelectrics, 76, 151, (1987)

- [74] J. Pavel, M. Glogarova, S.S. Bawa  
Ferroelectrics, 76, 221 (1987)
- [75] K.S. Cole, R.H. Cole  
J. Chem. Phys., 9, 341 (1941)
- [76] N.R. Njeumo, J.P. Parneix, C. Legrand, H.T. Nguyen, C. Destrade  
J. de Phys., 47, 903 (1986)
- [77] S. Garoff, R.B. Meyer  
Phys. Rev. Lett., 38, 848 (1977)
- [78] S. Garoff, R.B. Meyer  
Phys. Rev. A, 19, 338 (1978)
- [79] F. Gouda, K. Skarp, S.T. Lagerwall  
Ferroelectrics, 113, 165 (1991)
- [80] C. Legrand, J.P. Parneix  
J. de Phys., 51, 787 (1990)
- [81] S.M. Khened, S. Krishna Prasad, B. Shivkumar, B.K. Sadashiva  
J. de Phys., II1, 171 (1991)
- [82] M. Ozaki, K. Nakao, T. Hatai, K. Yoshino  
Liq. Cryst., 5, 1219 (1989)
- [83] A.MKadmi  
Thèse de troisième cycle, Université de Lille I (1988)
- [84] J. Pavel  
J. de Phys., 45, 137 (1984)
- [85] I. Dahl, S.T. Lagerwall  
Ferroelectrics, 58, 215 (1984)
- [86] S.V. Vallerien, F. Kemer, H. Kapitza, R. Zentel, W. Frank  
Phys. Lett. A, 138, 219 (1989)
- [87] F. Gouda, G. Andersson, S.T. Lagerwall, K. Skarp, B. Stebler, T. Carlsson,  
C. Filipic, A. Levstik  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 6, 151, (1989)
- [88] C. Filipic, T. Carlsson, A. Levstik, B. Zeks, R. Blinc, F. Gouda,  
S.T. Lagerwall, K. Skarp  
Phys. Rev. A, 38, 5833 (1988)
- [89] R. Blink, B. Zeks  
Soft modes in Ferroelectrics and antiferroelectrics, North Holland  
Publishina Company, Amsterdam (1974)
- [90] H.T. Nguyen, C. Salleneuve, C. Destrade  
Ferroelectrics, 85, 435 (1988)

- [91] E.P. Pozhidayev, L.M. Blinov, L.A. Beresnev, V.V. Belyayev  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 124, 359 (1985)
- [92] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, I. Levstik, B. Zeks, T. Carlsson  
Ferroelectrics, 113, 207 (1991)
- [93] A. de Vries  
Molec. Cryst., 11, 361 (1970)
- [94] J. Doucet  
Thèse de troisième cycle, Paris-Sud (1972)
- [95] R. Bartolino, G. Durand, J. Doucet  
Ann. de Phys., V3, 257 (1978)
- [96] J. Dijon, C. Ebel  
Ferroelectrics, 85, 441 (1988)
- [97] R. Shashidhar, R.B. Ratna, S. Krishna Prasad  
Phys. Rev. Lett., 53, 2141 (1984)
- [98] R. Shashidhar  
Physica 139 and 140B, 609 (1986)
- [99] Z. Li, R.G. Petschek, Ch. Rosenblatt  
Phys. Rev. Lett., 62, 796 (1989)
- [100] Z. Li, G.A. Di Lisi, R.G. Petschek, Ch. Rosenblatt  
Phys. Rev. A, 41, 1997 (1990)
- [101] G. Andersson, I. Dahl, L. Komitov, M. Matuszczyk, S.T. Lagerwall, K. Skarp, B. Stebler, D. Coates, M. Chambers, D.M. Walba  
Ferroelectrics, 114, 137 (1991)
- [102] Ph. Martinot - Lagarde  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 66, 61 (1981)
- [103] M. Glogarova, J. Pavel  
Liq. Cryst., 6, 325 (1989)
- [104] L. Komitov, S.T. Lagerwall, B. Stebler, G. Anderson, K. Flalischler  
Ferroelectrics, 114, 167 (1991)
- [105] A. de Vries  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10, 219 (1970)
- [106] A. de Vries, S.B. Qadri  
Proc. Int. Liquid Crystals Conf., Bangalore ed. Chandrasekhar, S. (Heyden),  
155 (1979)



**MOTS CLES :**

‡ Transition de phase

‡ Smectiques chiraux

‡ Point multicritique

‡ Ferroélectrique

‡ Cristaux liquides

‡ Diélectrique

## RESUME

Le travail concerne l'étude des propriétés physiques de cristaux liquides chiraux de synthèse récente qui présentent la phase smectique C torse ferroélectrique ( $S_C$ ). Deux séries de composés de polarisation ferroélectrique élevée ont été retenues pour leurs propriétés originales.

Dans une première famille de mésogènes sont étudiées des anomalies dans la structure hélicoïdale de la phase  $S_C$  : de très larges variations et même des inversions de torsion. Les modes diélectriques sont analysés : on vérifie une divergence, aux grands pas d'hélice, de l'amplitude et du temps de relaxation du mode de Goldstone ; à la transition  $S_C - SA$ , malgré un caractère du premier ordre peu fréquent pour ce type de transition, apparaît un mode mou ; un mode intermédiaire nouveau est mis en évidence et étudié.

Une deuxième famille fait d'abord l'objet d'une étude structurale et thermodynamique. Il est démontré, par le tracé du diagramme de phase pression - température, l'existence d'un point multicritique  $S_C - SA - N^*$  ; c'est le premier cas détecté sur un mésogène pur. Une étude approfondie des amplitudes et fréquences de relaxation diélectrique démontre l'existence d'un mode mou lié à un effet électroclinique en phase cholestérique ( $N^*$ ) ; il s'agit de la première étude diélectrique de cet effet dans cette phase. Le coefficient électroclinique est très supérieur à ceux mesurés sur d'autres composés par de rares auteurs ; ceci est attribué à l'amplification des fluctuations smectiques en phase  $N^*$  à proximité d'un point multicritique.

L'exposé de ces résultats est précédé, dans le mémoire de thèse, d'une analyse des propriétés générales de ces mésophases - structurales, thermodynamiques et diélectriques, et d'une présentation des méthodes expérimentales mises en oeuvre.

## ABSTRACT

This work concerns the physical properties of recently synthesised chiral liquid crystals showing the ferroelectric smectic  $C^*$  phase ( $S_C$ ).

Two series have been chosen for their originality :

In a first family are studied helical structure anomalies in the  $S_C^*$  phase : very large variations, and twist reversals. The dielectric modes are analysed : the divergence, for large helical pitches, of a Goldstone mode amplitude and relaxation time is verified : at the  $S_C - S_A$  transition appears a soft mode, despite a first order transition which is unusual in this sequence ; a new intermediate mode is evidenced and studied.

A second family is first subject to structural and thermodynamic studies. The pressure temperature phase diagram is drawn and demonstrates the existence of a  $S_C - S_A - N^*$  multicritical point. A detailed dielectric study demonstrates the presence of a soft mode in the  $N^*$  (cholesteric) phase, connected to an electroclinic effect ; it is the first dielectric evidence of this effect in this phase. The electroclinic coefficient is much larger than those measured by a few authors in other compounds ; this is due to the enhancement of smectic fluctuations in the  $N^*$  phase close to a multicritical point  $S_C - S_A - N^*$ .

