

n° d'ordre : 2076

THESE

PRESENTEE A

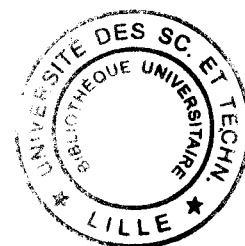
L'UNIVERSITE DE LILLE I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE SCIENCES DES MATERIAUX

par **Valérie LAUX**



**Effets de la chiralité dans de nouvelles phases hélicoïdales
et frustrées de cristaux liquides :
SC* α , TGB, phases bleues TGB et isotropes anormales**

Soutenue le : 10 Octobre 1997

Après avis de : M. P. BAROIS
M. D. GUILLON

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	P. BAROIS	Directeur de Recherche, CNRS	
	J.-M. BUISINE	Professeur	
	D. GUILLON	Directeur de Recherche, CNRS	Président
	J. LEFEBVRE	Professeur	
	V. LORMAN	Maître de Conférence, HDR	
	N. ISAERT	Professeur	

Ce travail de thèse a été effectué à l'Université de Lille I, dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires. Je remercie son directeur, Monsieur Jacques Lefebvre, de m'avoir accueillie dans ce laboratoire, et d'avoir également bien voulu faire partie du jury de thèse.

Je tiens en particulier à remercier Monsieur Noël Isaert, qui m'a accueillie dans son équipe : d'abord en dirigeant mon stage effectué dans le cadre du DEA suivi à l'Université de Rennes. Puis en me confiant ce sujet de thèse. Sa grande disponibilité, ainsi que l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail, m'ont aidée à le mener à bien. Ses connaissances et compétences dans ce domaine ont rendu ces trois années particulièrement enrichissantes.

Merci à Monsieur Daniel Guillon, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Je tiens également à le remercier d'avoir présidé le jury, et surtout d'avoir été présent à une soutenance qui avait peut-être lieu un peu tôt pour lui. Même si, retardé par les dispositifs de sécurité destinés aux chefs d'Etat européens, il a su ajouter un peu de suspense à ce jour déjà riche en émotions...

Merci à Philippe Barois, qui a également accepté de juger ce travail, et pour sa participation active au jury. Sans oublier nos rencontres à l'occasion du GDR, dans ce lieu réputé qu'est le centre de Garchy, ainsi que son accueil et sa disponibilité lors de mes séjours au CRPP, dont je garderai un excellent souvenir.

Merci aussi à Vladimir Lorman et Jean-Marc Buisine pour leur participation enthousiaste au jury, et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Merci au groupe Cristaux Liquides du CRPP, sans qui ce travail sur des composés « exotiques » et des phases toujours plus étonnantes n'aurait pas été possible. Merci en particulier à Monsieur Tinh Nguyen, qui nous a confié des cristaux liquides fort intéressants, ainsi qu'à Madame Min-Hui Li. Je n'oublie pas la collaboration agréable et efficace qui s'est nouée avec Valérie Faye, pourvoyeuse de nombreux composés aux phases diverses. Je remercie également tous les membres du groupe pour leur accueil chaleureux lors de mes séjours à Bordeaux.

Merci aux gens de l'IEMN pour leur accueil, en particulier Christian Legrand avec qui j'ai fait certaines manips, et Vincent Allouchery avec qui j'ai partagé une cellule de mesures.

Merci à Sylvie Buisine qui a assuré avec brio la frappe, et la mise en forme de mon manuscrit, et qui accepte toutes mes petites corrections avec bonne humeur. Déchiffrer certains chapitres n'a pourtant pas du être facile...

Merci aux membres de l'équipe Cristaux Liquides, qui ont participé à la vie du laboratoire pendant ces trois années : Mimoun, Abdelkader, Gilles, Marc, Delphine, François, Jean-Marc, Abdelylah.

Merci en particulier à Fatiha, dont la thèse s'est faite au même rythme que la mienne, et avec qui j'ai partagé bureau, repas, problèmes ou réussites dans les manips, trac avant une intervention ... Merci à Philippe pour le travail fait ensemble et les discussions enrichissantes sur les cristaux liquides antiferroélectriques et d'autres sujets.

Merci à Jean-Marc D. et Laurent pour leur bonne humeur constante et nos discussions fructueuses. En particulier merci à Jean-Marc pour son aide technique et sa disponibilité. Merci aussi pour sa participation active à l'élaboration des figures illustrant le manuscrit, et son soin à reproduire exactement mes croquis et explications. Même si certaines circonstances l'ont empêché de mener à bien un ou deux dessins. Merci à Laurent pour le travail fait ensemble, et la bonne volonté qu'il a montrée dans l'apprentissage des gouttes à surface libre.

Merci enfin à mes proches, qui m'ont encouragée à entreprendre ce travail, et qui m'ont fait la joie d'être présents lors de la soutenance.

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre 1 Etat de l'art	5
I-1 Phases connues.....	7
I-1-1 Phases non chirales.....	9
I-1-1-1 Phase nématique.....	9
I-1-1-2 Phases smectiques S_A , S_C et S_O	
I-1-2 Phases chirales.....	9
I-1-2-1 Apparition d'une hélice	
I-1-2-1-1 Phase cholestérique N^*	
I-1-2-1-2 Phases smectiques	
I-1-2-2 Apparition d'une polarisation spontanée dans les phases smectiques inclinées	
I-2 Les phases mystérieuses.....	15
I-2-1 Sous-phases smectiques.....	15
I-2-1-1 Phase $SC^*\gamma$	
I-2-1-2 Phase $SC^*\alpha$	
I-2-2 Phases proches de l'isotrope.....	21
I-2-2-1 Phases bleues	
I-2-2-2 Phases isotropes anormales	
Chapitre 2	25
Méthodes de mesure de l'hélicité	
II-1 Orientation des cristaux liquides.....	27
II-1-1 Alignement planaire.....	27
II-1-2 Alignement homéotrope.....	27
II-2 Méthodes connues de mesure du pas d'hélice.....	29
II-2-1 Méthode de Grandjean-Cano.....	29
II-2-1-1 Phase cholestérique	
II-2-1-2 Mesure en phases SC^* et SC^*A	
II-2-2 Réflexion sélective.....	33
II-2-3 Goutte à surface libre.....	34

II-2-3-1 Description des phénomènes optiques	
II-2-3-2 Applications de la méthode de la goutte à surface libre	
II-2-3-2-1 Evaluation du pas en phase SC^* près de la phase S_A	
II-2-3-2-2 Identification de phases	
II-3 Mesure du pas en phase SC^*_α : mise au point d'une méthode nouvelle.	39
II-3-1 Amélioration de la méthode de mesure.....	40
II-3-1-1 Dispositif optique	
II-3-1-1-1 Repère tournant et vibrations favorisées	
II-3-1-1-2 Vibration émergente, pour une observation en réflexion	
II-3-1-2 Mise au point de mesures quantitatives	
II-3-1-2-1 Etalonnage du bord de goutte	
II-3-1-2-2 Exploitation d'un échantillon	
II-3-1-2-3 Difficultés expérimentales	

Chapitre 3..... 55

Série à coeur thiobenzoate

III-1 Présentation de la série.....	57
II-1-1 Séquence de phases.....	57
III-1-2 Etude optique classique.....	59
III-1-2-1 Phases SC^* et SC^*_A	
III-1-2-2 Phase SC^*_FI	
III - 2 Etude de la phase SC^*_α	63
III-2-1 Résultats expérimentaux.....	63
III-2-1-1 pour $n = 8$	
III-2-1-2 pour $n = 9$	
III-2-1-3 pour $n = 10$	
III-2-1-4-pour $n = 11$	
III-2-2 Bilan.....	77
III-2-2-1 les valeurs atteintes pour le pas	
III-2-2-2 Une hélice mal définie	
III-3 Quelle structure pour la phase SC^*_α ?.....	79
III-3-1 Modèles existants.....	79
III-3-1-1 Phase SC^* de très petit pas.	
III-3-1-2 Modèles amenant à une réorientation azimutale	
III-3-1-2-1 Modèle bicouche d'Orihara et Ishibashi	
III-3-1-2-2 Modèle bicouche proposé par Lorman	

III-3-1-2-3	Modèle de Zeks et Cepic	
III-3-1-3	Modèle de l'escalier du diable	
III-3-2	Confrontation des résultats de mesure du pas avec deux modèles :	90
* la	réorientation moléculaire	
* l'	escalier du diable	
III-3-2-1	Rotation azimutale induite par les interactions ferro et antiferroélectriques	
III-3-2-2	Réorientation azimutale	
III-3-2-3	Escalier du diable	

Chapitre 4..... 99

La phase $SC^*\alpha$ dans d'autres séries liquides cristallines

IV-1	Définition de trois types de séquence	101
IV-1-1	Type 1 :	102
	Séquence de phase (à haute température) - SC^* - $SC^*\alpha$ - S_A avec une phase SC^* stable, au domaine d'existence large.	
IV-1-2	Type 2 :	102
	Séquence de phase (haute température) SC^* - $SC^*\alpha$ - S_A , avec une phase SC^* déstabilisée, au domaine d'existence étroit.	
IV-1-3	Type 3 :	103
	Phase SC^* absente de la séquence.	
IV-2	Résultats expérimentaux.....	103
IV-2-1	Séries à coeur benzoate.....	103
IV-2-1-1	Présentation de la série	
IV-2-1-2	Mesures du pas en phase $SC^*\alpha$: résultats	
IV-2-1-2-1	Type 1 : 11 HF, 12 HF, 9 FH, 10 FH, 11 FF, 12 FF.	
IV-2-1-2-2	Type 2 : 9 FF et 10 FF	
IV-2-1-2-3	Type 3 : 8 FH	
IV-2-1-2-4	Nouvelle séquence de phases.	
IV-2-2	Dimésogènes asymétriques chiraux.....	115
IV-2-2-1	Présentation de la série	
IV-2-2-2	Etude de la phase $SC^*\alpha$	

IV-2-3 Série à coeur tolane.....	119
----------------------------------	-----

IV-2-3-2-1 Présentation de la série

IV-2-3-2 Etude de la phase $SC^*\alpha$

Chapitre 5.....	123
------------------------	------------

Série présentant des phases SC^* , TGBC et TGBA à forte torsion Série à coeur tolane, bifluorée

V-1 Présentation de la série	125
V-1-1 Formule générale.....	125
V-1-2 Polymorphisme.....	125
V-2 Phases SC^* , TGBC, TGBA.....	128
V-2-1 Mesures du pas d'hélice	128
V-2-1-1 Procédure expérimentale	
V-2-1-2 Résultats des mesures de pas	
V-2-1-2-1 Composé n = 9	
V-2-1-2-2 Composé n = 13	
V-2-1-2-3 Composé n = 18	
V-2-1-3 Discussion	
V-2-2 Recherche d'une phase TGBC*.....	136
V-2-2-1 Montage expérimental	
V-2-2-2 Résultats des mesures	
V-2-2-3 Discussion	
V-2-2-3-1 Analyse des résultats	
V-2-2-3-2 Conclusions	
V-3 Apparition de nouvelles phases bleues	144
V-3-1 Résultats de DSC	144
V-3-2 Texture des phases bleues TGB.....	146
V-3-2-1 En cellule prismatique	
V-3-2-2 Observation sur goutte pseudo-homéotrope	
V-3-3 Etude par diffraction RX.....	152

Chapitre 6	155
Découverte des phases isotropes anormales	
VI-1 Série à coeur tolane nXYm*	157
VI-2 Série nCTBB9*	159
Conclusion générale	167
Bibliographie	169

Introduction générale

L'état cristal liquide a été découvert dans le courant du XIX^{ème} siècle, en grande partie grâce à ses propriétés optiques, similaires à celles d'un cristal, alors que les échantillons observés semblaient être à l'état liquide. Cet état de la matière, intermédiaire entre cristal et liquide, n'était au départ considéré que comme une curiosité de la nature, mais ses propriétés variées - action sur la lumière et propriétés optiques, réaction à un champ électrique, aux changements de son environnement (température, pression, concentration dans un solvant) en ont fait un sujet d'étude, ainsi qu'un matériau, particulièrement intéressant.

Les composés cristaux liquides sont des molécules organiques (qui peuvent être naturelles, mais sont plus généralement de synthèse) présentant une forte anisotropie. De nombreuses phases ont été observées et étudiées depuis les premiers cristaux liquides ; plusieurs phases peuvent être générées par un même composé, leurs conditions d'apparition étant déterminées par des variables extérieures (comme la température ou la pression). Nous nous intéressons ici aux phases sensibles aux variations de la température - on parle alors de cristaux liquides thermotropes.

Dans ce domaine de recherche, un nombre considérable de composés a été synthétisé ces dernières années, avec plusieurs objectifs distincts :

- améliorer les propriétés déjà connues ;
- découvrir de nouvelles phases ;
- établir, empiriquement au moins, une relation entre architecture moléculaire et mésophases créées ; ce dernier point peut permettre de comprendre quelles interactions, au niveau moléculaire, induisent la stabilisation d'une structure préférentiellement à toutes les autres.

Depuis 1988, la synthèse active de composés chiraux a amené, dans le domaine qui nous intéresse ici, à la découverte de nouvelles phases, apparaissant dans les séquences avec les phases S_C^* (ferroélectrique) et S_A (paraélectrique) : il s'agit des phases S_C^*A (antiferroélectrique), S_C^*FI (ferriélectrique), de la mystérieuse phase $S_C^*\alpha$, et des phases smectiques à torsion par joint de grains TGB_A et TGB_C .

Pour chaque nouveau composé synthétisé, il est indispensable de déterminer les phases qu'il présente, et de caractériser les éventuelles nouvelles phases apparaissant dans les séquences.

Les propriétés optiques variées développées par les cristaux liquides font de la microscopie optique une technique indispensable à leur caractérisation ; directement liées à la structure de chaque phase, elles permettent de les différencier par simple observation, puis, par un travail plus précis, de définir certains paramètres de leur structure.

Le travail de thèse a consisté en l'observation des textures au microscope, et en l'étude des effets de la chiralité. Il a été effectué en étroite collaboration avec une équipe du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP - Bordeaux), qui synthétise les molécules mésogènes, et avec l'Institut d'Electronique et de Microélectronique de Nord (IEMN - Lille).

Les composés que nous avons étudiés présentent des phases lamellaires smectiques, dans lesquelles se développe une structure hélicoïdale. L'un des paramètres importants en est la période, ou pas d'hélice. Après l'identification des mésophases au microscope, nous nous

sommes donc attachés à déterminer le pas d'hélice pour toutes les phases où cela était possible. Il faut noter que la torsion développée par ces composés étant très forte, et donc le pas très faible, les méthodes de mesure connues ont été poussées jusqu'à leur limite, et qu'une nouvelle technique de mesure du pas a du être mise au point : elle était initialement destinée à la phase $S_C^* \alpha$, puis a été appliquée à la phase S_C^* de certains composés.

Les premiers systèmes cristaux liquides considérés présentent les phases $S_C^* A$, $S_C^* FI$, S_C^* , $S_C^* \alpha$ et S_A . Après avoir étudié optiquement les phases S_C^* et $S_C^* A$ pour les composés d'une première série, nous nous sommes intéressés à la phase $S_C^* \alpha$. Cette phase n'avait pas été distinguée optiquement de la phase S_A . La mise au point de notre nouvelle technique de mesure de pas nous a permis de prouver le caractère hélicoïdal de cette phase, et d'en mesurer le pas en fonction de la température. Une étude similaire a ensuite été menée sur trois autres séries liquides cristallines ; elle a confirmé les résultats obtenus, mais a aussi mis en évidence, pour deux composés différents, une séquence de phases nouvelle et inattendue.

Les deuxièmes systèmes considérés présente des phases TGB_A et TGB_C , ainsi que la phase S_C^* . La très forte torsion observée pour ces composés a deux conséquences : des pas d'hélice très faibles, jamais obtenus auparavant dans ces phases, et ayant imposé l'usage de la nouvelle technique de mesure en phase S_C^* , et l'apparition de phases bleues dites TGB, dont l'ordre local serait smectique.

Le dernier type de systèmes étudiés présentent des phases isotropes anormales (phases L) ; peu d'informations ont été recueillies pour le moment sur ces phases. Une texture particulière a cependant pu être mise en évidence au microscope, malgré des conditions d'observation très délicates.

Ce mémoire se divise en six chapitres. Le premier présente les structures des mésophases rencontrées dans ce manuscrit, et résume les résultats des diverses études menées sur les nouvelles phases smectiques hélicoïdales et les phases isotropes anormales, dont les structures n'ont pas encore été déterminées avec certitude.

Le deuxième chapitre expose les techniques de mesure du pas d'hélice, parlant dans un premier temps des techniques bien connues, puis développant le principe de la technique mise au point dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'une série liquide cristalline présentant des phases $S_C^* \alpha$ assez larges en température. Nous y verrons entre autres les mesures de pas en phase $S_C^* \alpha$ pour quatre composés, et la confrontation des résultats obtenus avec trois modèles de structure élaborés pour cette phase.

Le quatrième chapitre expose les résultats d'une étude similaire menée sur trois familles de composés présentant la phase $S_C^* \alpha$; les deux premières ont le même polymorphisme que la série étudiée dans le chapitre précédent, l'une étant de poids moléculaire comparable, l'autre de poids moléculaire plus élevé que la famille du chapitre III ; la troisième série présente dans la même séquence les phases $S_C^* \alpha$ et TGB. Les résultats obtenus sont proches de ceux exposés au chapitre III, excepté pour deux composés, qui présentent une phase de texture identique à celle d'une phase $S_C^* FI$, entre les phases S_C^* et $S_C^* A$, ce qui est surprenant.

Le cinquième chapitre concerne l'étude d'une famille présentant des phases TGB et SC^* de très forte torsion, ainsi que les nouvelles phases bleues "TGB". Les mesures de pas sont effectuées en phases SC^* , TGB_C et TGB_A ; les résultats d'une étude en diffraction RX menée dans le but de révéler une éventuelle phase à double hélice TGB_C^* , encore jamais observée, y sont exposés. Enfin, les textures des phases bleues TGB y sont décrites.

Le dernier chapitre est consacré aux phases isotropes anormales (phases L). La transition L-I est marquée en DSC non par un pic bien net, mais par une bosse étalée. Au microscope une observation attentive montre une texture particulière, similaire à celle de la phase bleue apparaissant à haute température. Cette étude a été menée sur deux familles de composés distinctes, qui présentent différentes séquences de phase.

Chapitre 1
Etat de l'Art

L'objectif de ce travail est de contribuer à la détermination des structures des nouvelles phases liquides cristallines. Dans ce chapitre seront présentées les phases de structure déjà connue, ainsi que les informations rassemblées sur les autres phases, informations cependant insuffisantes pour en déterminer la structure avec certitude.

Les molécules donnant naissance à des mésophases liquides cristallines sont dites mésogènes. Elles présentent une forte anisotropie géométrique, et peuvent avoir la forme de bâtonnets (composés calamitiques) ou de disques (discoïdes). Seuls les composés calamitiques seront traités dans ce manuscrit. Les molécules sont donc représentées par des bâtonnets ; elles sont décrites dans l'espace par la position moyenne de leur centre de masse et par l'orientation moyenne de leur axe long - noté \vec{n} , le directeur. Les positions des centres de masse et l'orientation des directeurs définissent la phase, sa symétrie, et déterminent ses propriétés physiques. Il faut noter que l'orientation des molécules est indifférente : \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalents.

Une substance mésomorphe présente généralement plusieurs phases liquides cristallines ; on parle de polymorphisme. Les transitions de phase sont provoquées par les variations d'un paramètre - pression, concentration du milieu, température, et respectent un ordre bien déterminé. Nous considérons uniquement les cristaux liquides thermotropes, pour lesquels la variation de température induit les transitions de phase. Les phases de basse symétrie apparaissent à basse température ; plus la température augmente, plus les phases comportent d'éléments de symétrie, jusqu'à atteindre la phase isotrope, comparable à un liquide.

I-1 Phases connues.

Certaines molécules mésogènes comportent un carbone asymétrique noté C^* ; elles ne peuvent donc plus se superposer à leur image spéculaire. Elles sont dites chirales. La chiralité confère des propriétés particulières aux cristaux liquides. Nous considérons dans un premier temps les phases de composés non chiraux, et traitons ensuite des conséquences de la chiralité et des nouvelles phases qu'elle engendre.

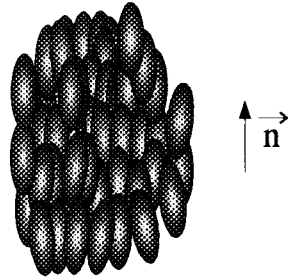


Figure 1.1 : Phase nématique N.

Phases lamellaires

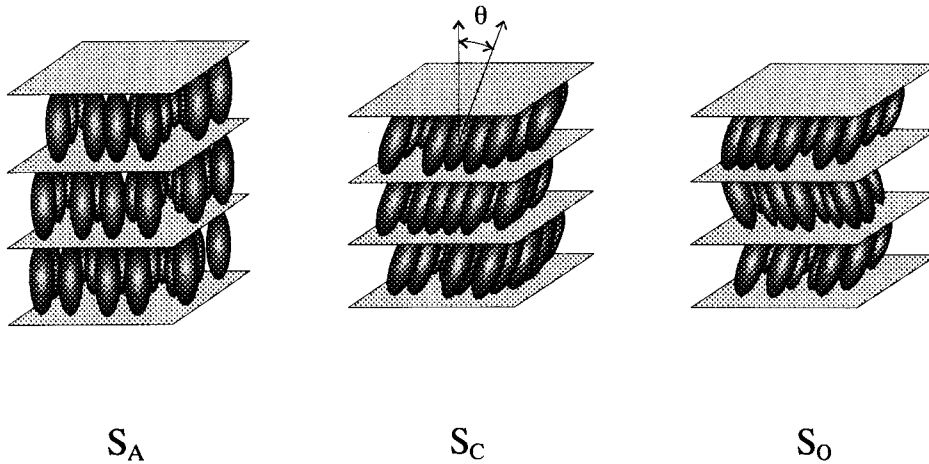


Figure 1.2 : Phases S_A , S_C et S_O , présentées dans leur ordre d'apparition à température décroissante.

I-1-1 Phases non chirales

I-1-1-1 Phase nématique - figure 1

Aucun ordre à longue distance n'existe pour les centres de masse des molécules. Il existe par contre un ordre directionnel : tous les directeurs s'alignent, et sont parallèles à une direction bien déterminée. Cette direction est arbitraire : elle peut être imposée par exemple par les conditions aux surfaces d'une préparation.

I-1-1-2 Phases smectiques S_A , S_C et S_O

Trois des phases smectiques rencontrées par la suite sont de structure connue. Ces trois phases smectiques sont lamellaires : les molécules s'organisent en couches, dont l'épaisseur est bien déterminée pour une phase et à une température données. Dans le plan des couches, aucun ordre à longue distance n'apparaît.

Ces phases se différencient par la position des molécules par rapport à la normale aux couches. La figure I-2 les présentent, dans l'ordre d'apparition en température décroissante.

En phase smectique A (S_A), les directeurs sont parallèles à la normale aux couches. L'épaisseur des couches vaut de une à deux longueurs moléculaires (une molécule faisant 40 à 50 Å).

En phase S_C , les directeurs sont inclinés en moyenne d'un angle θ par rapport à la normale aux couches, angle qui varie avec la température.

En phase S_O , les directeurs d'une même couche sont parallèles entre eux, mais leur inclinaison, par rapport à la normale aux couches, vaut alternativement (d'une couche à l'autre) θ et $-\theta$. On obtient donc une période bicouche.

I-1-2 Phases chirales

La chiralité a deux conséquences :

- pour certaines phases, elle fait apparaître de la torsion. La structure de la phase non chirale se modifie, pour devenir une structure hélicoïdale. L'existence d'une hélice entraîne l'existence d'une période : le pas hélicoïdal p correspond à la distance à parcourir le long de l'axe d'hélice pour que le directeur tourne d'un angle 2π .

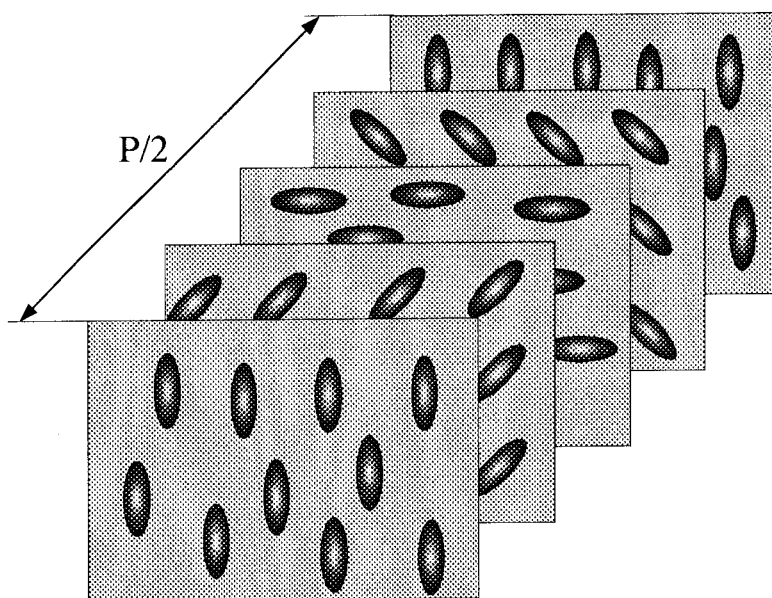


Figure 1.3 : Phase cholestérique N^* ; rotation du directeur sur un demi-pas d'hélice.

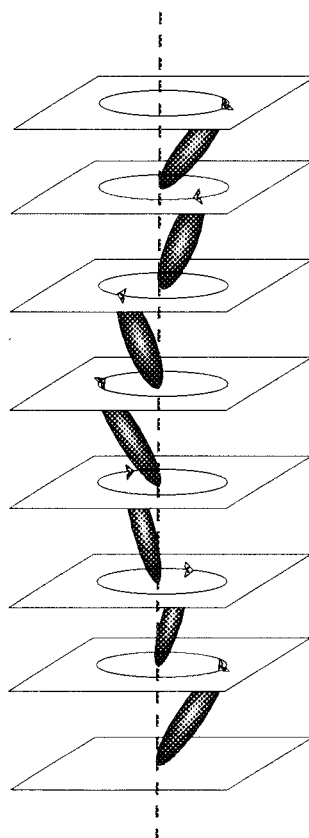


Figure 1.4 : Précession des molécules autour de l'axe d'hélice en phase SC^* .

- la perte d'éléments de symétrie (ici un miroir) entraîne dans certaines phases smectiques l'apparition d'une polarisation spontanée macroscopique.

I-1-2-1 Apparition d'une hélice

I-1-2-1-1 Phase cholestérique N*

La phase cholestérique est une "phase nématique hélicoïdale". L'orientation des directeurs n'est plus constante : ils tournent autour d'un axe qui leur est perpendiculaire, axe noté Oz. A la côte z, le directeur a tourné de $\frac{2\pi}{p}z$.

La figure I-3 montre cette rotation sur un demi-pas. \vec{n} et $(-\vec{n})$ étant équivalents, la période spatiale d'une phase cholestérique vaut le demi-pas, et non le pas entier.

I-1-2-1-2 Phases smectiques

Dans les phases smectiques, le pouvoir de torsion découlant de la chiralité peut se manifester de deux façons, donnant deux types de phases hélicoïdales.

* Phases S_A , SC^* et SC^*A

L'axe hélicoïdal est ici perpendiculaire aux couches ; les directeurs tournent sur un cône d'angle au sommet 2θ , d'axe normal aux couches (on parle de précession). Au sein d'une couche, les directeurs sont toujours parallèles entre eux : la torsion n'affecte donc pas les couches.

En phase S_A , les directeurs ne sont pas inclinés ; le cône a une ouverture nulle, et la phase S_A chirale est identique à la phase S_A non chirale.

En phase SC chirale, notée SC^* , l'angle azimutal ϕ du directeur varie d'une couche à l'autre comme $\frac{2\pi}{p}z$ (figure I-4). On remarquera que la période de cette nouvelle structure correspond bien au pas entier, et non au demi-pas. On remarquera aussi que la variation de ϕ entre deux couches successives est faible : elle vaut environ 2 degrés quand le pas vaut 1 μm .

En phase S_O chirale - notée SC^*A - la torsion impose une précession autour de la normale aux couches. Pour conserver l'alternance de l'inclinaison, les azimuts des directeurs de deux couches consécutives sont décalés de π (à la précession près). On obtient donc deux hélices décalées de π .

* Phases smectiques à torsion par joint de grains

Dans les phases smectiques à torsion par joint de grains, l'axe hélicoïdal est perpendiculaire aux directeurs. Les couches smectiques ne s'étendent plus sur de grandes distances. Elles sont limitées par des parois constituées de dislocations vis, qui font tourner le plan des couches d'un angle donné. La figure I-5 présente l'action de trois parois de dislocations consécutives en phase TGB. La largeur des couches smectiques comprise entre deux parois définit un bloc. Trois paramètres peuvent être définis pour décrire la phase : la distance entre deux dislocations l_d , la distance entre deux parois de dislocations l_b - qui correspond à la taille d'un bloc, et l'angle de rotation entre deux blocs consécutifs noté $\Delta\theta$. Ces trois paramètres sont constants, dans tout le volume, pour une phase et à une température données. Les phases hélicoïdales ainsi obtenues sont appelées "Twist Grain Boundary phases", en abrégé phases TGB. On parle aussi de phases chirales frustrées, dans lesquelles entrent en compétition la tendance des molécules à remplir l'espace de manière uniforme en formant des couches, et la chiralité, qui tend à créer une torsion.

Deux types de phases TGB ont été observées expérimentalement, créées à partir d'une phase S_A et à partir d'une phase S_C .

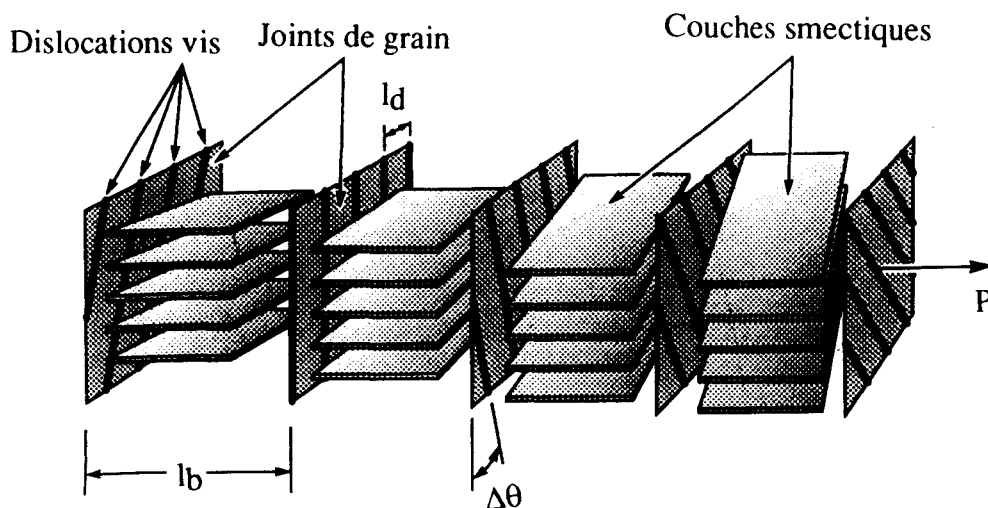


Figure I.5. : Structure TGB, faisant apparaître les blocs et les parois de dislocations (Renn et Lubenski, 1988).

→ Phases TGB_A

Elle a été découverte par Goodby en 1989 [1, 2], et mise en évidence dans de nombreux composés depuis.

Les blocs sont formés de phase S_A ; les molécules ne sont donc pas inclinées dans les couches, et ces dernières sont parallèles à l'axe d'hélice. La figure I-6a) représente une phase TGB_A sur un demi-pas de torsion ; les états \vec{n} et $-\vec{n}$ ne pouvant être distingués, cela correspond à une période entière de la structure.

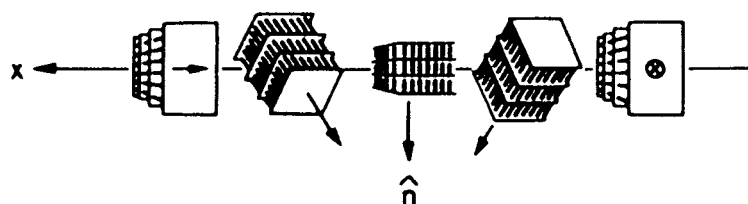


Figure I.6a) : Phase TGB_A , représentée sur un demi-pas de torsion.

→ Phases TGB_C

Elle a été découverte par H.T. Nguyen en 1992 [3]. De nombreux composés synthétisés depuis la présentent dans leur séquence de phase.

Les blocs TGB sont formés de phase S_C^* , homogène malgré la chiralité : on suppose que l'hélice de la phase S_C^* est déroulée par l'effet des parois de dislocations. Les molécules sont inclinées dans les couches, mais restent perpendiculaires à l'axe hélicoïdal. Ce sont donc les couches smectiques qui sont inclinées par rapport à l'axe hélicoïdal, d'un angle θ égal à l'angle d'inclinaison dans la phase S_C . La figure I-6b) représente cette structure pour deux blocs.

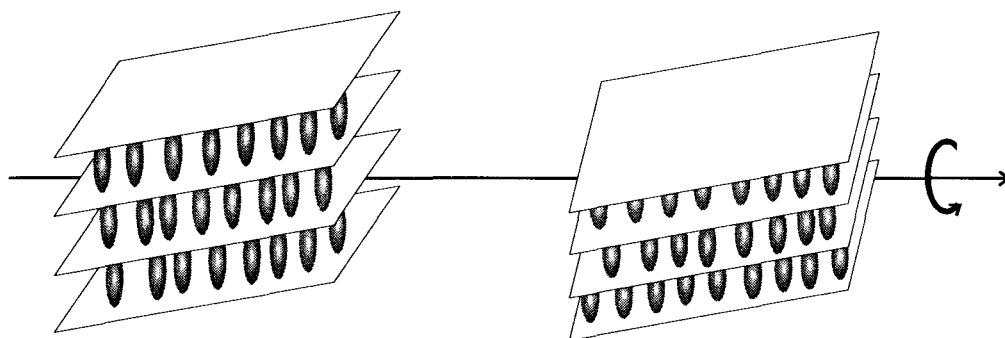


Figure I.6b) : Structure de la phase TGB_C , présentée sur deux blocs.

I-1-2-2 Apparition d'une polarisation spontanée dans les phases smectiques inclinées

La symétrie des phases S_C et S_O interdit l'existence d'une polarisation spontanée. Ce n'est plus le cas de la phase S_C^* chirale, dans laquelle la symétrie par rapport au plan d'inclinaison du directeur disparaît. Il apparaît alors une polarisation macroscopique perpendiculaire à ce plan ; elle est représentée pour chaque molécule par un vecteur \vec{P}_S (polarisation spontanée) perpendiculaire à ce plan, et donc perpendiculaire au directeur.

Dans le cas d'une phase S_C^* , \vec{P}_S est perpendiculaire à l'axe d'hélice. La précession entraîne donc l'annulation de la polarisation au niveau macroscopique. On parle alors d'héliélectricité.

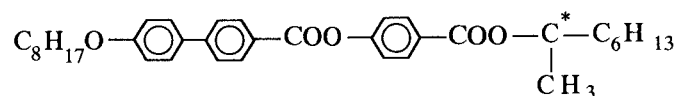
Dans le cas d'une phase S_C^*A , deux couches successives présentent deux polarisations opposées, à la précession près. La phase est antiferroélectrique, ce qui explique que ce qualificatif lui ait été appliqué.

Dans le cas d'une phase TGB_C , chaque bloc TGB, composé de phase S_C , est porteur d'une polarisation, perpendiculaire à l'axe d'hélice. La précession fait donc disparaître toute polarisation macroscopique. On parle également d'héliélectricité, dont la nature est différente de celle de la phase S_C^* .

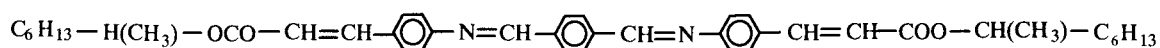
Nous nous sommes limités, dans la présentation des phases connues, à celles rencontrées dans les séquences étudiées, ou utiles à la compréhension de certains chapitres - c'est le cas des phases N et N*. Il existe beaucoup d'autres structures dans les cristaux liquides, dont nous ne parlerons pas ici.

Il faut noter par ailleurs que si certaines phases sont connues depuis des décennies, voire un siècle - les phases N, N*, S_A , S_C et S_C^* , les autres n'ont été découvertes que très récemment.

La phase S_C^*A a été identifiée, en tant que phase aux propriétés antiferroélectriques, puis caractérisée, en 1988 sur le composé MHPOBC :



[4, 5, 6, 7, 8]. Elle avait cependant été observée sur le composé MHTAC :



et notée S_0 ou S_0^* , dès 1983 [9]. Sa structure a de plus été établie en 1990-91 par les expériences menées sur goutte à surface libre [10, 11], sur le composé MHTAC.

Les phases TGB, si elles ont été annoncées depuis environ 25 ans, n'ont été observées qu'à la fin des années 80. P.G. de Gennes, se fondant sur une analogie entre supraconducteurs et cristaux liquides, a annoncé l'existence des phases TGB dès 1972 [12]. En 1988, Renn et Lubensky prévoient trois phases de type TGB [13], dont les blocs sont formés respectivement de phase S_A , de phase S_C^* déroulée, de phase S_C^* non déroulée. Les deux premières phases correspondent aux phases TGB_A et TGB_C ; elles ont déjà été observées [1, 2, 3]. La dernière phase a été notée TGB_C^* , elle présenterait deux types de torsion, l'un se développant au sein des blocs TGB, l'autre entraînant la rotation des blocs.

Les phases TGB_A et TGB_C ont été découvertes expérimentalement respectivement en 1989, par Goodby [1, 2], et en 1992 par H.T. Nguyen [3].

Les études expérimentales effectuées sur les phases TGB_A et TGB_C ont montré que leurs structures sont dans l'ensemble en accord avec celles données par la théorie. Les études de diffraction RX menées à Bordeaux par Navailles et al [14] ont cependant montré que contrairement à ce qui avait été prévu par Renn et Lubensky, les couches sont inclinées par rapport à l'axe d'hélice.

La phase TGB_C^* n'a pas encore été reconnue expérimentalement.

D'autres phases ont été découvertes dans les séquences de composés synthétisés ces dernières années. Leurs structures sont encore mystérieuses, malgré les multiples expériences de caractérisation dont elles ont été l'objet.

I-2 Les phases mystérieuses

Nous nous attachons ici aux phases explorées tout au long de ce travail. Elles se divisent en deux types, les sous-phases smectiques et les phases proches de l'isotrope, apparaissant à haute température.

I-2-1 Sous-phases smectiques

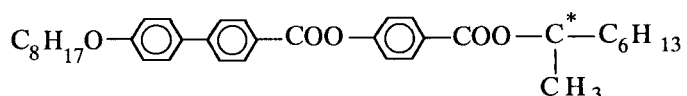
L'étude du MHPOBC par DSC, faite en 1989 par Fukui et al [15], révèle la présence de quatre pics, petits et très proches, autour de 120°C, pour des composés optiquement purs. Les trois phases détectées ainsi entre les phases S_A et S_C^*A ont été notées : $S_C^*\alpha$, $S_C^*\beta$ et $S_C^*\gamma$. La phase $S_C^*\beta$ n'est autre qu'une phase S_C^* classique. Les deux autres sont des phases à part entière, bien que disparaissant pour 3 % molaire d'un énantiomère dissout dans l'autre énantiomère (cette

particularité leur a valu le nom de sous-phases). La phase SC^*_α se situe donc entre les phases S_A et SC^* , la phase SC^*_γ entre les phases SC^* et SC^*_A . Malgré les nombreuses études menées sur ces phases, aucune information déterminante n'a permis de décider d'une structure définitive, qui soit en accord avec tous les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent.

Dans ce paragraphe, nous résumons les différents résultats obtenus lors de ces études, pour la phase SC^*_γ , puis pour la phase SC^*_α ⁺. Nous présentons ensuite rapidement les modèles structuraux proposés pour ces phases.

I-2-1-1 Phase SC^*_γ

La plupart des résultats expérimentaux présentés dans les paragraphes suivants a été obtenue sur le composé MHPOBC, de formule générale :



La séquence de phases, obtenue par DSC [15], est la suivante :

K - 30 - S^*_{IA} - 66 - SC^*_A - 118,3 - SC^*_γ - 119 - SC^* - 120,7 - SC^*_α - 122 - S_A - 156 - I. La phase SC^*_γ s'étend sur 0,7 °C seulement, ce qui rend difficile une étude en fonction de la température. Une plage de température plus large, malheureusement inexistante au début de l'étude de cette phase, aurait permis un travail plus aisé. Certains résultats seront toutefois reproduits par la suite sur des composés présentant des phases aux domaines d'existence plus larges.

Les études de diffraction RX [17, 18] montrent que la phase SC^*_γ est inclinée : aucune discontinuité n'est observée entre les phases SC^* et SC^*_A dans l'évolution de l'épaisseur des couches, et donc de l'angle d'inclinaison. Ce dernier vaut entre 13° et 16,5° dans ces différentes phases, pour le composé MHPOBC [18].

Les mesures de conoscopie effectuées sur des échantillon soumis à un champ électrique [19] font apparaître un comportement propre à la phase SC^*_γ . A champ nul, la structure est uniaxe centrée. Lorsqu'un champ est appliqué, le centre de la figure se déplace dans le même sens que pour une phase SC^* , et une

⁺ Un article de synthèse, datant de 1994, reprend tous les résultats obtenus sur les cristaux liquides chiraux présentant des phases smectiques antiferroélectriques [16].

structure biaxe apparaît. Pour un champ faible, le plan contenant les axes optiques est parallèle au champ, ce qui est caractéristique de la phase $S_C^*\gamma$, et serait dû à l'existence d'une polarisation spontanée dans cette phase. Pour un champ fort, le plan optique bascule et devient perpendiculaire au champ, comme pour la phase S_C^* . L'hélice est alors déroulée et le champ a induit une transition vers la phase S_C^* . Ces résultats montrent que la phase $S_C^*\gamma$ est une phase ferriélectrique : elle présente une polarisation non nulle, mais inférieure à celle de la phase ferroélectrique S_C^* .

Les études de permittivité diélectrique [20] confirment ce résultat, ainsi que ceux obtenus en DSC. La partie réelle de la permittivité diélectrique, ϵ' , est supérieure à celle mesurée en phase S_C^*A , et inférieure à celle de la phase S_C^* , ce qui suggère également une polarisation spontanée non nulle, mais inférieure à celle d'une phase ferroélectrique. La séquence de phases est identique à celle mesurée en DSC, et s'appauvrit pour des composés non purs optiquement : les sous-phases $S_C^*\alpha$ et $S_C^*\gamma$ ne sont plus visibles dans l'évolution de ϵ' et de f_r , la fréquence de relaxation, en fonction de la température.

Les mesures électrooptiques [21] permettent également de mettre en évidence un comportement propre à la phase $S_C^*\gamma$. L'angle d'inclinaison apparent est mesuré en fonction d'un champ continu croissant. Outre l'augmentation de cet angle avec le champ, deux informations ont été obtenues : l'existence d'un angle d'inclinaison apparent en champ nul dans la phase $S_C^*\gamma$, et une augmentation non régulière, marquant un palier vers 10° .

L'évolution de la transmittance et du courant de "renversement" avec un champ triangulaire [21] révèle en phase $S_C^*\gamma$ quatre états stables (notés FO(+), FI(+), FI(-), FO(-)) contre trois en phase S_C^*A (FO(+), AFO, FO(-)) et deux en phase S_C^* (FO(+) et FO(-))* . Les courbes donnant la transmittance T en fonction de E , ou l'induction électrique ($D = \epsilon_0 E + p(E)$) en fonction de E ($p(E)$ étant calculée à partir de l'aire sous les pics de courant), présentent de même trois boucles d'hystérésis en phase $S_C^*\gamma$ contre deux en phase S_C^*A et une en phase S_C^* - ce qui confirme un comportement caractéristique, dû à deux états ferriélectriques révélés par l'application d'un champ.

Enfin, le pouvoir rotatoire [8] et le dichroïsme circulaire [22] sont plus importants en phase $S_C^*\gamma$ qu'en phases S_C^*A et S_C^* , ce qui traduirait une valeur du pas d'hélice supérieure dans cette phase. De plus, on constate que le signe du

* FO (+) ou (-) désignant une structure ferroélectrique déroulée pour un champ appliqué > 0 ou < 0 .

FI (+) ou (-) désignant une structure ferriélectrique déroulée pour un champ appliqué > 0 ou < 0 .

AFO désignant une structure antiferroélectrique

pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire changent à la transition $S_C^* - S_C^*\gamma$, ce qui révèle des signes de torsion opposés entre les deux phases.

Des expériences menées sur le composé $n = 12$, de la série thiobenzoate présentée dans le chapitre III, ont confirmé certains résultats obtenus sur le MHPOBC [23]. Par exemple les études de permittivité diélectrique ont mis en évidence la contribution du mode de Goldstone (qui se traduit par une variation de l'angle azimutal ϕ) dans les phases $S_C^*\alpha$, S_C^* et $S_C^*\gamma$ et montrent qu'il existe en phase $S_C^*\gamma$ une polarisation spontanée non nulle, mais inférieure à celle de la phase S_C^* . Les mesures d'angle d'inclinaison apparent de la structure déroulée, en fonction de la température, montrent qu'il existe une inclinaison en phase $S_C^*\gamma$.

Dans son étude de deux composés d'une série tolane - présentant les phases S_C^*A , S_C^*FI , S_C^* , $S_C^*\alpha$ et S_A , Gisse et al [24] retrouve, par la mesure de la permittivité diélectrique, les transitions de phase obtenues par DSC, et les modes "classiques" (mode mou et mode de Goldstone) observés dans les cristaux liquides. Il attribue un pic apparaissant à la transition $S_C^*\gamma - S_C^*A$ à un mode supplémentaire, le mode antiphase azimutal, dû à la réorientation azimutale des molécules de couches adjacentes, intervenant à la transition.

Ces résultats expérimentaux ont amené au développement de plusieurs modèles susceptibles de décrire la structure de la phase $S_C^*\gamma$. Jusqu'à présent, aucun de ces modèles n'a permis d'expliquer chacun des résultats expérimentaux obtenus. Trois types de modèles ont été proposés.

- La phase $S_C^*\gamma$ serait un mélange de phases S_C^* et S_C^*A , avec des domaines S_C^*A séparés par des parois S_C^* [25].

- Certains modèles ont pour origine un développement de Landau ramenant, pour Orihara et Ishibashi [26] à deux structures possibles : l'une où les molécules de deux couches consécutives forment un angle azimutal $\Delta\phi = \pi$, et présentent des angles d'inclinaison différents ; l'autre où les angles d'inclinaison sont les mêmes d'une couche à l'autre, mais où l'écart azimutal est inférieur à π . Lorman [27, 28, 29] propose un modèle bicouche, obtenu par développement de l'énergie libre jusqu'au sixième degré, et en tenant compte de la chiralité. Il montre que trois types de phase sont possibles :

- une phase ferroélectrique, une phase antiferroélectrique, et une phase ferriélectrique, pour laquelle l'angle d'inclinaison est constant, et la différence d'angle azimutal entre deux couches consécutives varie de 0 à π quand la température varie - ce qui permet de passer d'une phase S_C^* à une phase S_C^*A .

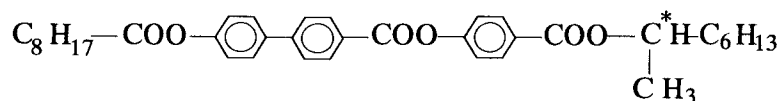
- Takanishi [18] a proposé un modèle basé sur la théorie d'Ising, où l'arrangement entre deux couches peut être soit de type ferroélectrique, soit de

type antiferroélectrique. Cette approche mène à l'escalier du diable, succession de phases ferri et antiferroélectriques apparaissant par variation du champ ou de la température.

Le travail de ce manuscrit ne portant pas sur la phase SC^*_γ , ces modèles ne seront pas développés davantage, ni discutés. Certains modèles, appliqués à la description de la phase SC^*_α , seront toutefois présentés plus en détail dans le chapitre III.

I-2-1-2 Phase SC^*_α

La phase SC^*_α a été détectée pour la première fois sur le MHPOBC [15], mais s'étendait sur 1°C environ, intervalle un peu court. Elle a été observée par la suite sur le composé MHPOCBC [30] dont la formule est la suivante :



La séquence de phases est :

K-66,1-S_I^{*}_A-73,3- SC^*_A -99,5°C- SC^*_α -105,5-S_A-147-I.

On remarque le large domaine d'existence de la phase SC^*_α pour ce composé : 6°C, et la transition SC^*_α - SC^*_A directe.

La phase SC^*_α apparaît également dans des séries tolane et thiobenzoate, synthétisées au CRPP. Elle apparaît maintenant dans la séquence de nombreux composés, avec des intervalles d'existence assez larges.

Des mesures de diffraction RX [18] ont montré que l'inclinaison des molécules commençait dès la transition S_A - SC^*_α . La phase SC^*_α est donc une phase inclinée, la dernière dans la séquence.

Les mesures diélectriques n'ont pas apporté d'informations déterminantes sur la structure. Elles ont permis de confirmer les températures de transition de la phase SC^*_α [20] obtenues en DSC. Elles semblent indiquer la contribution conjuguée du mode de Goldstone [23] et du mode mou [20], ainsi que l'existence d'une polarisation spontanée [20, 23].

Les mesures électrooptiques [18] ont montré la présence de deux comportements du courant de "renversement" sur une demi-période d'un champ triangulaire : à basse température apparaissent trois pics distincts ; à haute température, on n'observe plus que deux pics. La phase SC^*_α a un comportement électrooptique semblable à celui d'une phase ferriélectrique à basse température, et antiferroélectrique à haute température.

Les mesures de l'angle d'inclinaison apparent en fonction de l'amplitude d'un champ sinusoïdal [31], pour différentes températures, montrent qu'il existe plusieurs structures intermédiaires en phase SC^*_α dont des états ferriélectriques, à champ nul. Des mesures en conoscopie sous champ effectuées sur le MHPOBC [32] montrent que la phase SC^*_α présente, pour certaines valeurs du champ, un comportement similaire à celui observé en phase SC^*_γ . Cela confirme la ferriélectricité de la phase SC^*_α , au moins sous champ.

Les études minutieuses menées par Philip et al [32, 33], faisant intervenir différentes techniques d'analyse (dont la mesure du pouvoir rotatoire (ORP), et l'étude de la réflexion sélective (SR)), ont montré que les méthodes optiques détectent facilement la transition $SC^* - SC^*_\alpha$, mais que la phase SC^*_α ne peut être différenciée de la phase S_A (ORP et SR). Aucun caractère biaxe n'a pu être détecté près des transitions vers les phases SC^* ou S_A , et rien ne révèle l'existence d'une hélice dans la phase SC^*_α ; si cette hélice est présente, les résultats montrent que son pas doit être très petit.

Ces différentes expériences ayant été effectuées sur des échantillons de MHPOBC, pour lequel la phase SC^*_α est courte, il était difficile de parler de comportement basse et haute température. Certaines de ces expériences ont été menées sur le MHPOCBC, pour lequel la phase SC^*_α s'étend sur 6°C. Les mesures de diffraction RX [34] ont confirmé l'inclinaison des molécules. Une étude détaillée en conoscopie sous champ [34] confirme un comportement variant selon la température : l'intervalle de température de la phase SC^*_α se divise en deux parties à peu près égales. A basse température, on observe un comportement ferriélectrique, très sensible à la force du champ appliqué. A haute température, on observe un comportement antiferroélectrique, peu sensible à un champ fort. La température critique séparant ces deux domaines correspondrait à une structure ferriélectrique particulière, formée d'une unité de base de trois couches, et qui donne la polarisation spontanée maximale $\frac{P_S}{3}$, P_S étant la polarisation spontanée que présenterait la phase ferroélectrique à cette température.

Des mesures de dichroïsme circulaire, effectuées sur des échantillons de MHPOBC et MHPOCBC [35], montrent qu'il existe un effet prétransitionnel à la transition $SC^*_\alpha - S_A$, mais l'absence d'informations sur la structure de la phase SC^*_α empêche une analyse rigoureuse.

D'autres études, menées sur des composés différents, apportent quelques informations supplémentaires. Carvalho et al [36, 37, 38] a étudié une série thiobenzoate monofluorée, présentant les phases SC^*_A , SC^*_{FI} , SC^* , SC^*_α et S_A . Les mesures de permittivité diélectrique donnent les mêmes températures de

transition qu'en DSC, et font apparaître différents modes de relaxation, selon les phases considérées. Un mode propre à la phase $S_C^*\alpha$ a ainsi été mis en évidence ; il serait induit par le mode mou apparaissant en phase S_A .

Les mesures de l'intensité optique transmise par un échantillon soumis à un champ alternatif ont révélé des comportements propres à chacune des phases. Elles montrent que la phase $S_C^*\alpha$ a un comportement proche de la phase S_C^* à basse température, et de la phase S_A à haute température [36-38].

Enfin, des mesures ellipsométriques effectuées sur des films suspendus d'épaisseur variable (Bahr et al [40, 41]) ont mis en évidence un comportement particulier en phase $S_C^*\alpha$. Pour des films d'épaisseur inférieure à huit couches, un seul état, dit ferroélectrique, est observé. Pour des films d'épaisseur supérieure à huit couches, des états ferro et antiferroélectriques se succèdent, leur nombre augmentant avec l'épaisseur du film.

L'ensemble de ces informations ne suffit pas pour déterminer avec certitude la structure de la phase $S_C^*\alpha$. Les expériences ont été moins fructueuses que pour la phase $S_C^*\gamma$. Certaines se sont réduites à mettre en évidence le domaine d'existence de la phase.

Ces résultats ont toutefois mené à l'élaboration de différents modèles, de trois types :

- la phase $S_C^*\alpha$ serait une phase S_C^* faiblement corrélée, avec une structure hélicoïdale locale et mal définie [25].

- la phase $S_C^*\alpha$ suivrait l'escalier du diable [18, 34].

- les angles d'inclinaison entre deux couches consécutives seraient égaux, mais l'angle azimutal subirait des variations importantes [41, 42]. Ces différents modèles seront présentés en détail, et de façon plus rigoureuse, dans le chapitre III.

I-2-2 Phases proches de l'isotrope

Des phases de haute symétrie, proches de l'isotropie, apparaissent dans les séquences, à haute température. La structure de certaines de ces phases est en partie étudiée.

I-2-2-1 Phases bleues

Les seules phases bleues connues jusqu'à présent se situent entre les phases cholestérique et isotrope. Bien qu'ayant été observées dès le siècle dernier, elles n'ont été comprises, d'un point de vue structural, que tardivement [43]. Des

études calorimétriques rigoureuses ont montré l'existence de trois phases bleues, notées BPI, BPII et BPIII dans l'ordre d'apparition à température croissante. Les transitions entre les différentes phases bleues, et vers les phases cholestérique et isotrope sont du premier ordre.

Des études structurales ont montré par ailleurs que la BPI est cubique centrée, la BPII cubique simple, et la BPIII semble amorphe, avec cependant un ordre à structure hélicoïdale à courte distance. Les mailles cubiques sont formées non par des molécules, mais par des cylindres constitués de phase cholestérique.

La périodicité de ces phases est responsable de la réflexion sélective visible lorsqu'elles sont observées en réflexion, et dans les conditions de Bragg. Les vibrations réfléchies sont polarisées circulairement, et de longueur d'onde bien définie, déterminée par la période de réseau. Si cette longueur d'onde se situe dans le domaine de la lumière visible, le cristal liquide est vivement coloré. Pour les premières phases de ce type, elle se situait dans le bleu, ce qui leur a donné leur nom.

Nous travaillons sur des composés où des phases bleues ont été observées pour la première fois entre une phase TGB_A , de type smectique, et la phase isotrope [44]. La présence d'un ordre smectique dans les cylindres formant la structure cubique est particulièrement intéressante, sur le plan théorique comme sur le plan expérimental. L'existence d'une structure lamellaire permet d'utiliser des techniques qui ne pouvaient être appliquées à des phases bleues cholestériques, la diffraction RX par exemple.

I-2-2-2 Phases isotropes anormales

Pour certains composés, la transition vers la phase liquide est marquée en DSC non par un pic net, mais par une bosse, très étalée en température. C'est le cas lors de transitions phase D-liquide, phases bleues-liquide, phases TGB -liquide [45].

Nous nous intéressons au dernier cas. D'après Goodby, les transitions de la phase TGB vers la phase liquide se feraient en deux temps, marqués par un pic aigu et une bosse en DSC : d'abord la fusion des réseaux de dislocations, qui correspond au pic net, amenant à une phase formée de groupes cybotatiques, résidus de la structure lamellaire précédente, et séparés par du liquide ; puis la fusion progressive des groupes, amenant finalement à une phase amorphe et complètement isotrope.

Dans la suite de ce travail, nous aborderons trois types de systèmes liquides cristallins :

- des systèmes présentant les phases SC^*_A , SC^*_{FI} , SC^* et SC^*_α , avec une préférence marquée pour les phases SC^*_α .

- des systèmes présentant les phases SC^* , TGB_C , TGB_A et des phases bleues (BPI, BP II, BP III).

- des systèmes présentant des phases liquides "anormales", proches de l'isotrope.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure hélicoïdale de ces différentes phases :

- L'hélicité n'avait pas été prouvée pour la phase SC^*_α . Nous la mettons en évidence, et analysons les variations de pas d'hélice dans les premiers systèmes.

- Les deuxièmes systèmes présentent, pour la première fois, des phases bleues directement après une phase lamellaire (TGB_A). Nous analysons les raisons d'apparition de ces phases. Certains facteurs indiqueraient la présence d'une phase TGB_C^* , encore jamais observée. Nous rendons compte des expériences menées pour confirmer son existence.

- Dans les troisièmes systèmes, nous mettons en évidence la présence d'anomalies optiques dans les phases proches de l'isotropie, anomalies qui les différencient de la phase liquide.

L'étude de la structure hélicoïdale se faisant principalement par la mesure du pas d'hélice, le chapitre II présente les méthodes de mesure utilisées.

Chapitre 2
Méthodes de mesure
de l'hélicité

II-1 Orientation des cristaux liquides

Comme pour l'étude de la structure d'un cristal, l'observation des mésophases au microscope nécessite l'existence de domaines importants où la structure de la mésophase peut se développer. L'arrangement ordonné des molécules dans tout le volume de l'échantillon est favorisé par des orientations aux surfaces homogènes et bien déterminées.

A l'interface cristal liquide-verre les molécules peuvent se positionner parallèlement ou perpendiculairement aux faces de la cellule. L'usage de tensioactif, produit chimique qui interagit avec chaque molécule en contact, favorise l'une ou l'autre orientation. Par ailleurs, les directeurs \vec{n} des molécules doivent également présenter une orientation homogène, s'alignant selon une direction donnée. Cette dernière est déterminée par un peignage de la couche de tensioactif sur un velours, ou, en l'absence de tensioactif, par frottement de la lame de verre sur un velours enduit de poudre de diamant.

Quand un ancrage aux surfaces adéquat a été adopté, la phase liquide cristalline développe sa structure dans le volume de l'échantillon, l'adaptant si nécessaire en créant des défauts.

Dans le cas des échantillons préparés pour les mesures d'hélicité, le frottement unidirectionnel des lames de verre suffit et aucun tensioactif n'est utilisé.

Lorsqu'on place un cristal liquide sur une lame ainsi traitée, deux types d'alignement peuvent apparaître.

II-1-1 Alignement planaire

Les molécules de l'interface cristal liquide-verre se placent parallèlement à la lame. Leurs directeurs \vec{n} sont parallèles à la direction de frottement. La figure II - 1 montre une cellule en alignement planaire, pour une phase nématique (II-1a), et pour une phase smectique A (II-1b), lamellaire. Dans le cas de la phase S_A , les couches sont perpendiculaires aux plans de la cellule.

II-1-2 Alignement homéotrope

Les molécules de l'interface cristal liquide-verre sont perpendiculaires à la lame. La figure II - 2 montre une cellule en alignement homéotrope, pour les

mêmes phases. En phase S_A , les couches smectiques sont parallèles aux plans de la cellule.



Figure II.1 : *Alignement planaire*
 a) en phase nématique.
 b) en phase S_A .

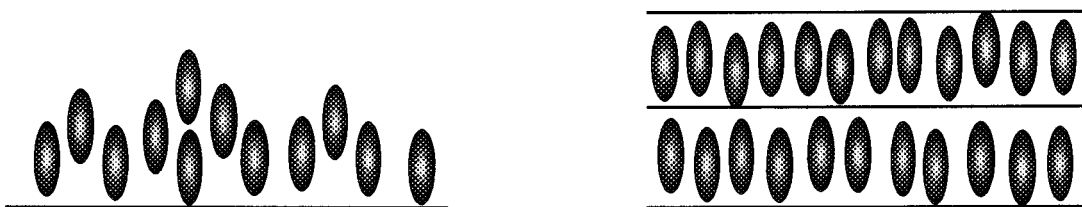


Figure II.2 : *Alignement homéotrope*
 a) en phase nématique.
 b) en phase S_A .

Dans le cas de la phase S_C^* , les molécules ne sont plus rigoureusement perpendiculaires aux faces de la cellule. Elles forment un angle θ avec la normale aux couches, et donc aux plans de la cellule - voir figure II - 3. On parle alors d'alignement pseudo-homéotrope ou complanaire. Les directeurs \vec{n} sont dans des plans perpendiculaires aux faces de la cellule. Près des surfaces, leur projection est parallèle à la direction de frottement ; dans le volume, ils précèdent autour de l'axe hélicoïdal perpendiculaire au plan de l'échantillon.

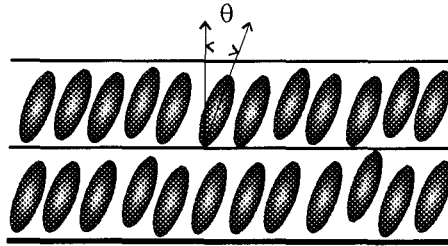


Figure II.3 : Phase SC^* en orientation pseudo-homéotrope (sur deux couches, la précession n'est pas visible).

II-2 Méthodes connues de mesure du pas d'hélice

Comme il a été dit dans le chapitre I, les cristaux liquides constitués de molécules chirales forment des phases hélicoïdales. Le pas d'hélice, distance entre deux molécules de même azimut, est un paramètre caractéristique des phases. Il est donc important de le mesurer. Les méthodes existantes au début de ce travail sont exposées dans la suite du paragraphe.

II-2-1 Méthode de Grandjean-Cano

Cette méthode a été mise au point par Cano pour mesurer l'hélicité en phase cholestérique. Elle a été adaptée au laboratoire à la mesure d'hélicité en phases SC^* [46], SC^*_A , puis TGB_A [47] et TGB_C [3].

La cellule de mesure est constituée de deux lamelles de verre, séparées par une cale, et faisant un angle très faible, de l'ordre de 0,5 degré. Les lames de verre sont préalablement frottées unidirectionnellement.

La méthode de Grandjean-Cano ne peut être appliquée que si la direction de propagation de la lumière incidente est parallèle à l'axe hélicoïdal, c'est à dire si l'axe hélicoïdal est perpendiculaire aux faces de la cellule prismatique. Son orientation dépend, pour chaque phase considérée, de l'alignement du cristal liquide dans la cellule. Par ailleurs, la période du système peut être égale au pas, ou au demi-pas hélicoïdal, selon la phase étudiée. Les caractéristiques de l'échantillon varient donc d'une phase à l'autre.

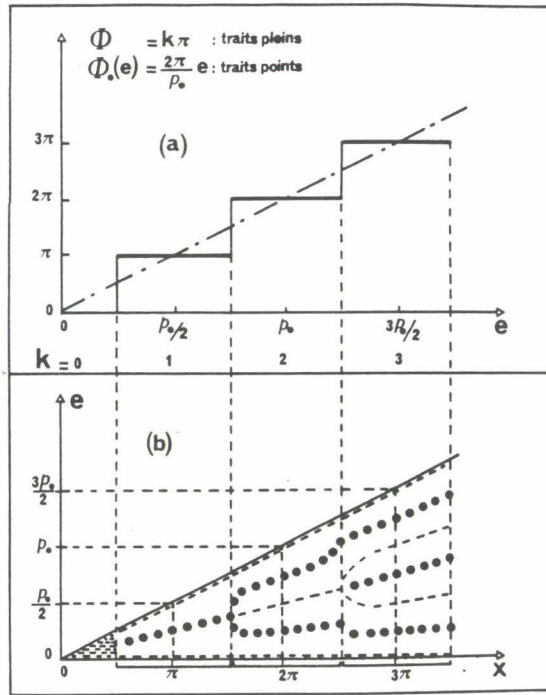


Figure II.4 : Défauts de Grandjean-Cano dans un prisme, pour une phase N^* .
 a) Variation par paliers de l'angle de torsion Φ .
 (la droite $\Phi_0 = 2\pi/p_0e$ représente la torsion naturelle).
 b) Représentation schématique des défauts linéaires.

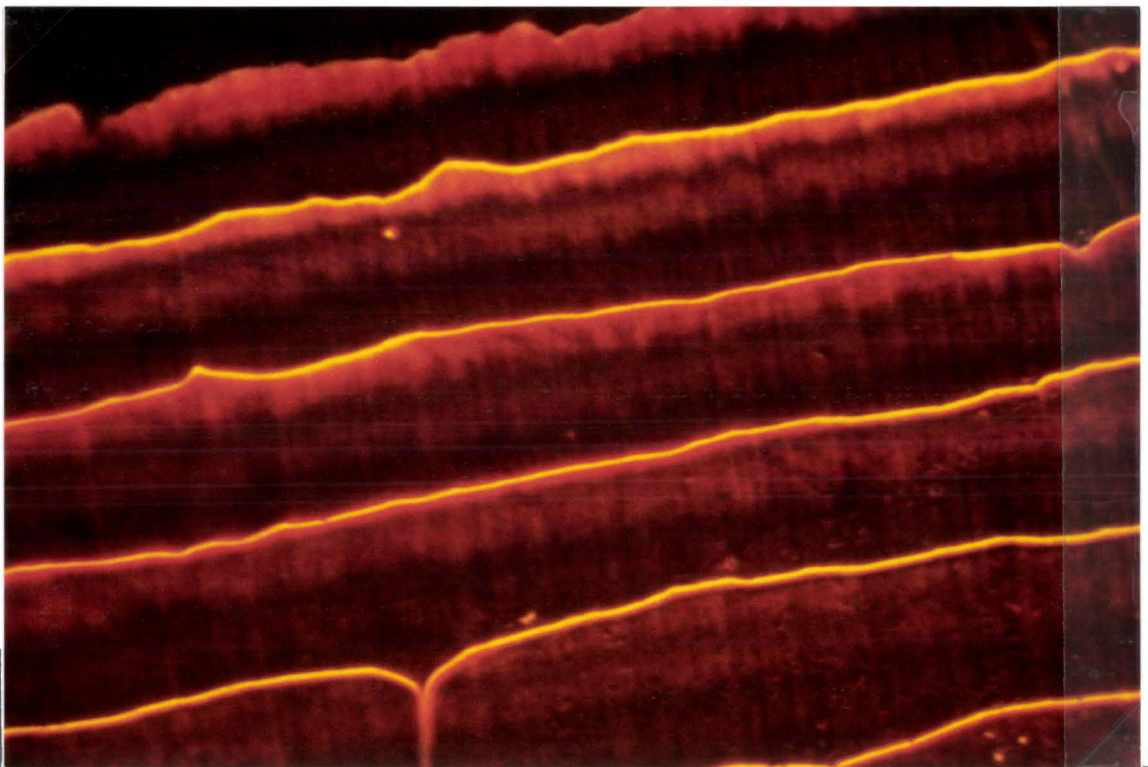


Figure II.5 : Exemple de prisme de Grandjean-Cano.
 Composé 12 BP5BBP8* (chapitre IV), en phase S_C^* .

II-2-1-1 Phase cholestérique

Dans le cas de la phase N^* , l'orientation doit être planaire.

La période de la phase est le demi-pas : il suffit en effet de parcourir un demi-pas sur l'hélice pour retrouver une molécule orientée comme celle de départ.

L'angle de torsion ϕ entre les deux surfaces de la cellule est imposé par l'ancrage aux surfaces ; il est multiple de π pour toute épaisseur - voir figure II - 4. On a donc $\phi = k\pi$, avec k entier.

Par ailleurs, la torsion naturelle du cristal liquide, sans contrainte, vaut :

$$\phi_0 = 2\pi \frac{e}{p_0}$$

On en déduit qu'aux épaisseurs du prisme où la torsion imposée et la torsion naturelle sont égales, on a :

$$e = k \frac{p_0}{2}$$

Ailleurs, le pas s'adapte pour être le plus proche possible de p_0 : il lui est égal quand e est multiple de $p_0/2$, puis augmente avec l'épaisseur jusqu'à ce qu'il soit plus avantageux pour les molécules de faire un demi-tour supplémentaire, ce qui crée un défaut de Grandjean-Cano. Le pas est alors inférieur à p_0 et augmente avec l'épaisseur. Il passe par p_0 , puis lui est supérieur jusqu'au défaut suivant.

La préparation a l'aspect d'une succession de marches d'égale torsion $\phi = k\pi$, chaque marche étant indexée par le nombre k (voir figure II - 5).

Au milieu d'une marche d'indice k , $p = p_0$, et l'épaisseur vaut $k \frac{p_0}{2}$ (voir figure II - 4). Aux bords de cette marche, l'épaisseur vaut $(k - \frac{1}{2}) \frac{p_0}{2}$ et $(k + \frac{1}{2}) \frac{p_0}{2}$; la variation d'épaisseur entre deux fils de Grandjean-Cano (pour une marche) vaut $\frac{p_0}{2}$.

De par la géométrie de la cellule prismatique, le demi pas $\frac{p_0}{2}$ est proportionnel à la largeur d'une marche Δ : $\frac{p_0}{2} = b\Delta$.

Expérimentalement, Δ est mesurée avec un oculaire micrométrique. L'oculaire est étalonné au début de l'expérience, par la mesure de l'interfrange des franges de coin d'air. Le facteur b , calculé à ce moment, permet d'obtenir directement p_0 (correspondant à une épaisseur) à partir de Δ (une longueur).

La méthode de Grandjean-Cano s'applique pour les phases TGB_A et TGB_C de la même manière que pour la phase cholestérique. L'obtention d'une bonne orientation planaire dans les phases TGB est cependant beaucoup plus difficile que pour la phase cholestérique.

II-2-1-2 Mesure en phases SC^* et SC^*_A

L'axe hélicoïdal doit être perpendiculaire au plan de l'échantillon : l'orientation du cristal liquide doit donc être pseudo-homéotrope.

Dans la phase SC^*_A , la variation d'épaisseur pour une marche vaut $\frac{P_0}{2}$. On a donc $\frac{P_0}{2} = b\Delta$, avec b déterminé en début d'expérience. Il faut noter qu'il est assez difficile d'obtenir une bonne orientation pseudo-homéotrope dans cette phase : seules quelques marches sont visibles près de l'arête du prisme.

Dans la phase SC^* , il faut parcourir un pas entier pour retrouver une molécule en même position que celle de départ. La période vaut donc le pas entier.

L'ancrage aux surfaces est toujours imposé à π près, mais la torsion du cristal liquide ne peut plus être égale à $k\pi$, avec k alternativement pair ou impair : elle vaut soit $2k\pi$, pour un nombre entier de tours, soit $(2k + 1)\pi$, pour un nombre entier de tours auquel s'ajoute un demi tour (voir figure II - 6).

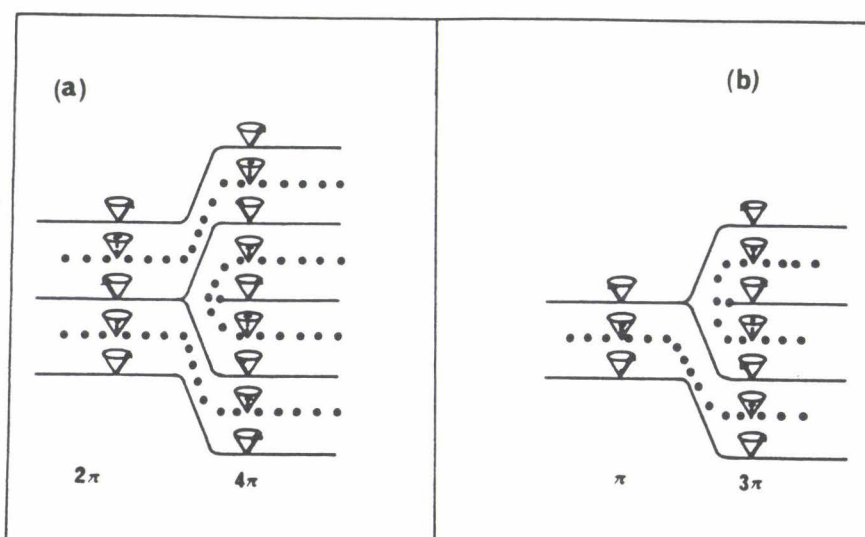


Figure II.6 : Représentation schématique de l'orientation des molécules dans le cas d'une phase SC^* .

a) $\Phi = 2k\pi$.

b) $\Phi = (2k+1)\pi$.

Le mécanisme de formation des marches est le même que pour une phase cholestérique, mais la différence d'épaisseur entre deux marches consécutives est p_0 . On mesure expérimentalement la largeur d'une marche : Δ , et on obtient $p_0 = b\Delta$.

Il faut noter que la méthode de Grandjean-Cano présente des limites. Les fils de Grandjean sont visibles grâce à une discontinuité du pouvoir rotatoire, due à la discontinuité du pas de part et d'autre du défaut. Le contraste de ces fils est assez important pour en permettre l'observation dans la plupart des cas, mais il n'est plus suffisant près de la transition $S_C^*-S_A$.

Le pouvoir rotatoire est en effet proportionnel à $(n(\theta) - n_0)^2$, qui varie comme θ^4 . A l'approche de la transition vers la phase S_A , l'inclinaison θ décroît ; la préparation observée en transmission entre polariseurs croisés devient noire uniforme. Les fils de Grandjean sont invisibles.

La méthode de Grandjean-Cano ne permet donc pas de connaître le comportement du pas à l'approche de la transition de phase, où d'importantes transformations sont attendues. D'autres méthodes de mesure d'hélicité sont alors indispensables pour compléter cette étude.

II-2-2 Réflexion sélective

Les mésophases hélicoïdales présentent une propriété particulière, due à leur périodicité. Une vibration circulaire, de longueur d'onde $\lambda = np$, est réfléchié lorsque la vibration incidente est parallèle à l'axe d'hélice - ce qui impose toujours une orientation planaire pour les phases N^* , TGB_A et TGB_C , et une orientation pseudo-homéotrope pour les phases S_C^* et $S_C^*_A$. Le sens de la vibration est défini par celui de l'hélice : une hélice droite (gauche) réfléchit une vibration droite (gauche). La largeur de la bande de réflexion sélective est $\Delta\lambda = \Delta np$.

L'observation des préparations se fait toujours entre polariseurs croisés. Si la longueur d'onde λ se situe dans le domaine du visible, le cristal est vivement coloré.

En phase N^* , les couleurs sont visibles aussi bien en réflexion qu'en transmission. En phases $S_C^*_A$ et S_C^* , elles sont visibles seulement en réflexion : cela est dû aux épaisseurs faibles de nos échantillons, ainsi qu'à la petite valeur de la biréfringence de ces phases, proches de l'homéotropie.

L'indice de réfraction moyen n valant environ 1,5 pour les composés que nous avons étudiés, les couleurs seront observées pour un pas compris entre 0,5 μm (préparation rouge) et 0,25 μm (préparation violette).

Dans la phase S_C^* , la période de rotation de l'ellipsoïde des indices est le pas entier et non le demi-pas ; elle réfléchit des vibrations circulaires de longueur d'onde $\lambda = 2np$, en plus de $\lambda = np$ (elles correspondent respectivement au premier et second ordre de réflexion de Bragg). La réflexion sélective $2np$ est cependant moins intense. Des couleurs correspondant à $\lambda = np$ seront observées pour des phases S_C^* de pas compris entre 0,5 μm et 0,25 μm , et à $\lambda = 2np$ pour des pas compris entre 0,25 μm et 0,13 μm .

Dans le cas des phases S_C^* observées en lumière réfléchie, les couleurs permettent de voir les fils de Grandjean - Cano, devenus invisibles en lumière transmise à l'approche de la phase S_A . Il est alors possible de suivre l'évolution du pas jusqu'à la transition vers la phase S_A .

La réflexion sélective peut être utilisée pour obtenir des valeurs précises du pas, à condition de connaître l'indice de réfraction moyen du cristal liquide. En particulier, la mesure au spectromètre des longueurs d'onde réfléchies est suffisante pour accéder au pas d'hélice.

Dans la suite de ce travail, aucune mesure précise de la longueur d'onde n'a été effectuée, mais la réflexion sélective a tout de même été utilisée. Elle permet de confirmer les valeurs obtenues par la méthode de Grandjean-Cano. Une viscosité importante, ou la présence d'impuretés dans la préparation, peut en effet gêner le mouvement des fils de Grandjean, et fausser les mesures. L'accord entre les couleurs observées, qui correspondent toujours au pas, et les valeurs du pas dans le prisme est donc nécessaire. Elle permet aussi de compléter les mesures, quand le déplacement des fils de Grandjean-Cano est trop rapide pour être mesuré. Cela s'est produit en phase S_C^* à l'approche des transitions vers les phases S_A et S_C^{*FI} .

II-2-3 Goutte à surface libre

II-2-3-1 Description des phénomènes optiques

Les phases à structure hélicoïdale, observées sur goutte à surface libre, présentent des phénomènes optiques particuliers. Sur une goutte de cristal liquide en phase cholestérique, observée entre polariseurs croisés, apparaissent deux types de franges : des franges larges qui restent immobiles lorsqu'on tourne

la préparation par rapport aux polariseurs, et des franges étroites, qui sont mobiles lorsqu'on tourne la préparation [46].

Les premières sont dues au pouvoir rotatoire ; elles sont centrées aux épaisseurs pour lesquelles la rotation du plan de polarisation est multiple de π . Les secondes, dites franges de Friedel, sont dues aux oscillations d'ellipticité de la lumière ; elles sont beaucoup plus fines et modulent les franges de pouvoir rotatoire [46]. La figure II-7 donne un exemple de franges de Friedel, apparaissant sur une goutte en phase S_C^* [48].

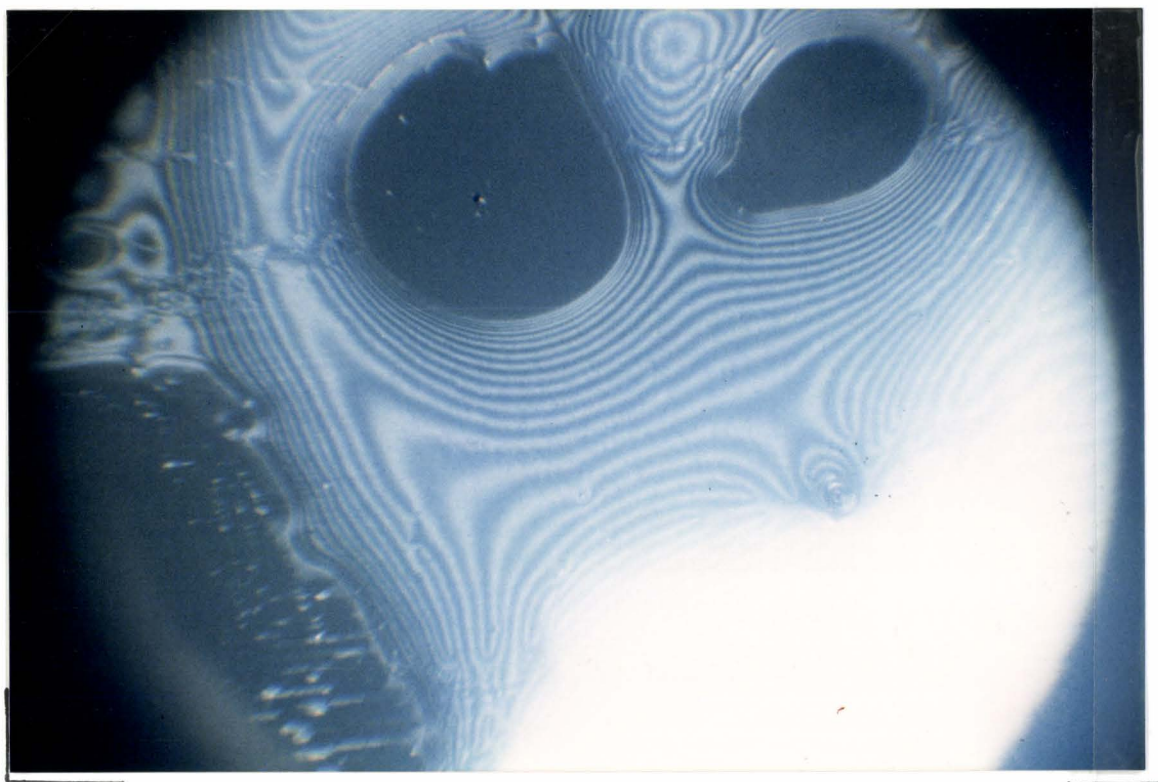


Figure II.7 : Franges de Friedel apparaissant en phase S_C^* , sur une goutte pseudo-homéotrope.

L'analyse de l'action de la structure hélicoïdale sur une vibration électrique permet d'expliquer la présence des deux types de franges [49, 50].

Une vibration incidente se propageant le long de l'axe d'hélice est transformée par la traversée d'une lame de cholestérique. Pour étudier cette transformation, la vibration est décomposée selon deux vibrations favorisées, propres à la phase considérée ; ces vibrations sont les modes propres du champ

électrique, \vec{E}' et \vec{E}'' , se propageant le long de l'axe d'hélice, avec respectivement un indice n' et n'' .

La résolution des équations de Maxwell dans un référentiel tournant lié à la structure hélicoïdale permet d'obtenir l'état de polarisation des deux vibrations favorisées, ainsi que les indices de réfraction n' et n'' , en fonction du pas d'hélice et de la longueur d'onde.

Quand le pas est inférieur à la limite de Mauguin ($p < \frac{2\lambda}{\Delta n}$), et hors du domaine de réflexion sélective ($p \approx \frac{\lambda}{n}$), on obtient deux vibrations quasi circulaires inverses, pour lesquelles les indices sont :

$$n' \cong n + \frac{\lambda}{p} + \frac{1}{8} \frac{\Delta n^2}{n} \frac{1 + \frac{\lambda}{np} + \frac{np}{\lambda}}{1 + \frac{\lambda}{np}} \cong n + \frac{\lambda}{p}$$

$$n'' \cong n + \frac{\lambda}{p} + \frac{1}{8} \frac{\Delta n^2}{n} \frac{1 + \frac{\lambda}{np} + \frac{np}{\lambda}}{1 + \frac{\lambda}{np}} \cong n + \frac{\lambda}{p}$$

La vibration émergente se déduit de la vibration incidente par rotation de (Ωe), où e est l'épaisseur de cristal liquide traversée et Ω le pouvoir rotatoire ; $\Omega = \frac{\pi}{\lambda}(n'' - n') + \frac{2\pi}{p}$.

Le premier terme exprime le pouvoir rotatoire dans le référentiel tournant, le second donne la rotation de ce référentiel. On remarque que le calcul de Ω à l'ordre 2 en Δn aboutit à la formule de de Vries [51]. Les franges larges et immobiles visibles en phase cholestérique sont dues à ce pouvoir rotatoire.

En réalité, les vibrations favorisées ne sont pas rigoureusement circulaires, mais légèrement elliptiques. La vibration émergente est alors aussi elliptique, d'ellipticité variable : l'ellipticité s'annule périodiquement quand le déphasage φ entre les deux composantes ($\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(n' - n'')$) est multiple de 2π . Reprenant l'expression de n' et n'' , on obtient φ en fonction de λ , Δn et p : $\varphi = 2\pi\left(\frac{2}{p} + \varepsilon(\Delta n^2)\right)e \cong 2\pi\frac{e}{p/2}$.

Les variations d'ellipticité ont donc une période proche de $p/2$; elles conduisent à un deuxième système de franges, plus étroites que les premières. La

mobilité de ces franges d'ellipticité, constatée par Friedel lors des rotations de l'échantillon, a été expliquée et analysée par Vallat [52] et Isaert [49, 50] ; elle est liée au fait que la décomposition de la vibration incidente sur les deux modes propres elliptiques dépend de son orientation par rapport aux axes de ces ellipses.

Pour que les franges soient visibles expérimentalement, il faut que l'axe hélicoïdal soit parallèle à la direction de propagation de la lumière, et donc perpendiculaire au plan de la préparation. L'orientation doit être planaire pour la phase cholestérique, et pseudo-homéotrope pour les phases S_C^*A et S_C^* . Le support de verre doit être préalablement frotté pour orienter unidirectionnellement le directeur (phase N^*) ou sa projection (phase S_C^*A et S_C^*) à la surface du verre. Dans le volume, jusqu'à la surface libre, le directeur précesse : pour une épaisseur e de cristal liquide, il tourne de $\frac{2\pi}{p}e$. Pour deux épaisseurs différentes, on obtient deux valeurs de φ différentes, ce qui entraîne l'existence de franges d'ellipticité.

On remarque que dans un prisme, le déphasage est imposé par l'orientation des directeurs aux surfaces : il est constant sur une marche, et est multiple de π quelle que soit la marche considérée. Aucune frange n'apparaît.

Dans les phases cholestériques - pour lesquelles le phénomène a été décrit - les franges sont aisément visibles. En phase S_C^* , la vibration incidente subit qualitativement les mêmes transformations : il est possible d'observer les mêmes phénomènes, mais de façon moins aisée. La biréfringence δn étant plus faible, le contraste et l'amplitude des franges de Friedel sont plus faibles, particulièrement à l'approche de la phase S_A (alors que l'angle d'inclinaison devient petit). Ces difficultés peuvent être en partie levées en utilisant une lame $\frac{\lambda}{4}$. Par ailleurs, pour la phase S_C^* , les franges larges de pouvoir rotatoire n'apparaissent pas : la biréfringence étant beaucoup plus faible qu'en phase N^* , l'épaisseur e du cristal liquide nécessaire pour obtenir un interfrange est beaucoup plus importante ; la première frange de pouvoir rotatoire est alors située à une épaisseur grande où il se crée généralement trop de défauts pour qu'elle soit visible.

II-2-3-2 Applications de la méthode de la goutte à surface libre

Nous donnons deux exemples où l'observation des franges de Friedel sur goutte à surface libre a été appliquée au laboratoire : l'étude de la torsion d'une phase S_C^* à l'approche d'une phase S_A , et l'identification de la phase $TGBC$.

II-2-3-2-1 Evaluation du pas en phase S_C^* près de la phase S_A

La méthode de la goutte à surface libre a été utilisée pour compléter, à l'approche de la phase S_A , les résultats obtenus par la méthode de Grandjean - Cano sur des composés présentant en phase S_C^* un pas hélicoïdal de l'ordre du micromètre, et pour lesquels aucune couleur de réflexion sélective n'est visible. Les résultats de cette méthode étaient dans ce cas plutôt qualitatifs.

Pour le composé DOBAMC [47], en phase S_C^* , l'évolution du pas à haute température est inaccessible par les méthodes classiques de mesure. Les compte-rendus d'études antérieures décrivaient un pas constant, de l'ordre de 1,7 μm , sur un large domaine de température. Il augmentait légèrement puis chutait à l'approche de la transition vers la phase S_A . L'augmentation avait pu être mesurée, mais les valeurs du pas lors de la chute étaient inconnues : en l'absence de réflexion sélective, la préparation est noire uniforme, et les fils de Grandjean deviennent invisibles. L'observation sur goutte à surface libre a permis de quantifier cette évolution : les franges de Friedel s'écartent légèrement lors de l'augmentation de pas, puis se resserrent, régulièrement, et se transforment en fils figés. La connaissance du pas à une température donnée (obtenue par d'autres méthodes, ou grâce à la présence de franges d'interférence sur le bord de goutte) permet de calculer le pas par comparaison des périodes des franges à différentes températures.

Les fils figés marquent la transition en phase S_A ; ils sont probablement dus à une inclinaison résiduelle des molécules sur le verre et à la surface de la goutte. Leur observation montre que la valeur de pas atteinte à la transition est finie. Elle est ici proche du micromètre.

II-2-3-2-2 Identification de phases

L'observation des gouttes à surface libre a contribué à l'identification de la phase TGB_C , réalisée pour la première fois dans notre laboratoire [3]. L'étude en DSC menée sur les composés $n = 10, 11$ et 12 de la série nF2BTFOM7 a montré qu'ils présentaient trois séquences de phases différentes :

$K-S_C^*-S_A^*-N^*-BP-I$, $K-S_C^*-S_X^*-S_A^*-N^*-BP-I$, et $K-S_C^*-S_X^*-N^*-BP-I$. (S_A^* est la première notation utilisée pour les phases TGB_A). La phase S_X^* est une phase observée pour la première fois, qui pourrait être une phase TGB_C .

Les mélanges racémiques ont montré que la phase correspondant à la phase S_X^* est une phase S_C . Les études de diffraction RX ont montré que l'épaisseur des couches, qui dépend directement de l'inclinaison, commence à diminuer en phase S_X^* et ne subit aucune discontinuité à la transition vers la

phase S_C^* . Les mesures du pas hélicoïdal, par la méthode de Grandjean-Caro, ont montré que l'orientation de l'axe de torsion est identique en phases TGB_A et S_X^* , et ont permis d'obtenir les valeurs du pas hélicoïdal.

L'observation des franges de Friedel sur goutte a fourni l'évolution du pas en phase S_C^* , à l'approche des transitions vers les phases S_X^* et TGB_A . Pour $n = 10$, le pas augmente doucement en phase S_C^* , puis chute de façon importante, et des filaments envahissent la préparation. La chute marque une transition de type C-A ; les filaments, caractéristiques de la torsion des phases TGB, montrent que la transition a eu lieu. On se trouve alors en phase TGB_A .

Pour $n = 11$, pour une vitesse de chauffage faible ($<1^\circ\text{C}/\text{min}$) l'évolution des franges révèle une augmentation légère du pas. Les filaments se forment et se développent sans qu'aucune chute du pas ne soit observée. Cela situe la transition de la phase S_C^* vers la phase S_X^* avant que la transition C-A (phase inclinée - phase non inclinée) n'ait eu lieu. La phase TGB observée pourrait donc être inclinée : TGB_C . Lorsque la vitesse de chauffage est plus importante ($3^\circ/\text{min}$) les filaments apparaissent à la température de transition $S_C^* - TGB$, mais ne se développent pas assez vite pour couvrir tout l'échantillon. Il reste alors dans certaines zones de l'échantillon des domaines de phase S_C^* instable, où les franges de Friedel sont encore visibles, même au dessus de cette température ; elles se resserrent, ce qui montre clairement une chute du pas. La transition C-A se produit donc à une température supérieure à celle de la transition $S_C^* - S_X^*$ stable. La phase S_X^* est de ce fait identifiée comme une phase TGB de type C. Deux phases de type TGB sont donc présentes dans la séquence : les phases TGB_C inclinée et TGB_A non inclinée.

Pour $n = 12$, quelle que soit la vitesse de chauffage appliquée, aucune chute du pas n'est observée en phase S_C^* stable ; cela confirme l'absence de la phase TGB_A dans la séquence.

Ces résultats confirment les trois séquences obtenues par DSC, et l'existence de la phase TGB_C , observée pour la première fois sur un composé.

II-3 Mesure du pas en phase $S_C^*_{\alpha}$: mise au point d'une méthode nouvelle.

L'observation en microscopie optique n'avait fourni que peu de renseignements sur la phase $S_C^*_{\alpha}$. Cette phase avait en effet été distinguée optiquement de la phase S_A dans un cas unique : dans une cellule prismatique, en orientation planaire, les éventails formés par les coniques focales,

complètement lisses en phase S_A , se strient longitudinalement à la transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$. Ils restent striés dans tout le domaine d'existence de la phase. A la transition vers la phase S_C^* , les stries longitudinales disparaissent, et les lignes de déchiralisation se forment, striant transversalement les éventails. Ce phénomène indique le domaine d'existence de la phase $S_C^*_{\alpha}$, mais ne donne aucune connaissance de la valeur du pas.

Les méthodes de mesure du pas décrites au paragraphe II 2) ont été appliquées, sans résultats, à la phase $S_C^*_{\alpha}$:

- la méthode de Grandjean-Cano ne peut être utilisée. Sous prisme, en orientation pseudo-homéotrope, la phase $S_C^*_{\alpha}$ est noire uniforme, identique à la phase S_A . Rien ne permet d'ailleurs de déceler la transition entre ces deux phases.

- le pas d'hélice ne peut être évalué grâce aux couleurs de réflexion sélective, la préparation étant noire uniforme.

- la recherche de franges d'ellipticité semblables à celles apparaissant en phases N^* et S_C^* (paragraphe II-2)) est vaine. L'observation de gouttes pseudo-homéotropes, effectuée comme pour ces phases en lumière transmise, entre polariseurs croisés, ne révèle aucune frange : les phases $S_C^*_{\alpha}$ et S_A sont en tout point identiques, lisses et noires.

Nous avons donc affiné la méthode d'observation sur goutte, en travaillant systématiquement en lumière réfléchie, et en ajoutant avant l'analyseur une lame quart d'onde. Ces améliorations nous ont permis de mettre les franges en évidence [53].

Un inconvénient de la méthode mise au point pour les phases N^* et S_C^* était de donner des résultats d'ordre uniquement qualitatif. Nous nous sommes donc attachés à la rendre quantitative, pour pouvoir mesurer le pas à n'importe quelle température du domaine d'existence de la phase.

Le paragraphe suivant analyse les améliorations que nous avons apportées à la mesure du pas par la méthode des franges d'ellipticité, observables sur gouttes pseudohoméotropes.

II-3-1 Amélioration de la méthode de mesure

L'amélioration intervient à deux niveaux : celle concernant le dispositif optique, que nous justifierons par une approche théorique, et celle apportée par la mise au point d'un étalonnage de la goutte.

II-3-1-1 Dispositif optique

Le calcul de l'ellipticité et de l'azimut d'une vibration émergente, après traversée de l'échantillon, ainsi que l'analyse du dispositif optique, montrent clairement pourquoi les franges deviennent visibles lorsqu'on travaille en réflexion, en ajoutant une lame quart d'onde et en décroissant légèrement l'analyseur.

II-3-1-1-1 Repère tournant et vibrations favorisées

Pour la bonne compréhension des calculs, il est nécessaire de préciser le repère dans lequel on travaille (figure II - 8). Il est défini par les trois directions principales, données par $O\vec{u}$, $O\vec{v}$ et $O\vec{z}$. $O\vec{z}$ est l'axe de torsion, et $O\vec{u}$ correspond à la direction de la projection du directeur dans le plan (\vec{u}, \vec{v}) des couches, pour laquelle l'indice de réfraction $n(\theta)$ est tel que $\frac{1}{n^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}$. Le repère $(O\vec{u}\vec{v}\vec{z})$ est direct. Il est lié aux molécules, et tourne d'un angle $\frac{2\pi}{p}z$ quand z varie.

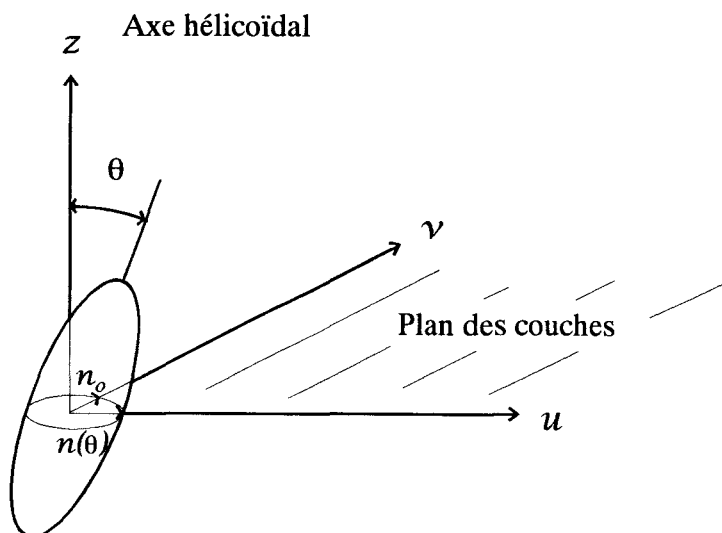


Figure II.8 : Repère tournant $(Ouvz)$ lié à la molécule.

Deux vibrations électromagnétiques planes et uniformes, dites favorisées, peuvent se propager suivant l'axe de torsion en gardant le même état de polarisation par rapport aux directions diélectriques $O\vec{u}$ et $O\vec{v}$. Ces deux vibrations

favorisées ont été définies par Mauguin [54] ; elles sont solutions des équations de Maxwell appliquées au milieu considéré. Les vecteurs champs électriques qui les représentent sont de la forme :

$$\begin{aligned}\vec{E}' &= \vec{V}' \exp\left[j \frac{2\pi}{\lambda} (ct - n'z)\right] \\ \vec{E}'' &= \vec{V}'' \exp\left[j \frac{2\pi}{\lambda} (ct - n''z)\right],\end{aligned}$$

$$\text{avec } \frac{n'}{n''} = n \left[1 + \left(\frac{\delta n}{2n}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2 \pm 2 \sqrt{\left(\left(\frac{\delta n}{2n}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{np}\right)^2 + \left(1 + \left(\frac{\delta n}{2n}\right)^2\right)^2\right)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$\delta n = n(\theta) - n_0$ est la biréfringence du milieu sans torsion pour les ondes perpendiculaires à l'axe $O\vec{z}$, $n = \frac{n_0 + n(\theta)}{2}$ est l'indice de réfraction moyen, λ la longueur d'onde incidente, et p le pas hélicoïdal.

Dans le cas des phases étudiées, où le pas d'hélice est petit, p, λ et δn sont tels que $\frac{\lambda}{p} \gg \frac{\delta n}{2}$. Dans ces conditions, et si on se place hors de l'intervalle de réflexion sélective, c'est-à-dire $\left|1 - \frac{\lambda}{np}\right| \gg \frac{\delta n}{2n}$, les vibrations favorisées sont quasi-circulaires et quasi-orthogonales.

On a alors, pour les ellipticités η' de V' et η'' de V'' :

$$\eta' \cong \frac{\pi}{4} - \frac{\delta n}{2n} / \frac{\lambda^2}{n^2 p^2} \quad \text{et} \quad \eta'' \cong -\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\delta n}{2n} / \frac{\lambda^2}{n^2 p^2}\right)$$

La biréfringence ($n' - n''$) est proche de $\frac{\lambda}{2p}$. Le déphasage φ entre les deux vibrations favorisées, pour une épaisseur e de cristal liquide traversée, vaut alors :

$$\varphi = \frac{4\pi}{p} e + 2\pi \frac{\delta n^2}{4} \frac{p}{\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda^2}{n^2 p^2}\right)} e ; \quad \varphi \text{ est proche de } \frac{4\pi}{p} e.$$

Enfin, la période spatiale L pour laquelle le déphasage varie de 2π vaut :

$$L = \frac{p}{2} \left[\frac{1}{1 + \frac{\delta n^2 p^2}{8\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda^2}{n^2 p^2}\right)}} \right] \cong \frac{p}{2} \left[1 - \frac{\delta n^2 p^2}{8\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda^2}{n^2 p^2}\right)} \right];$$

elle est proche du demi-pas hélicoïdal.

Une vibration incidente quelconque peut être décomposée selon V' et V'' . La vibration émergente, après traversée d'une épaisseur e de cristal liquide, est la résultante des deux composantes déphasées : chacune des deux composantes est en effet déphasée, respectivement, de $-\frac{2\pi}{\lambda}n'e$ et de $-\frac{2\pi}{\lambda}n''e$. Connaissant la vibration incidente et les vibrations favorisées, on peut donc aisément obtenir la vibration émergente.

II-3-1-1-2 Vibration émergente, pour une observation en réflexion

Lors de l'observation en réflexion d'une goutte de cristal liquide, la vibration incidente subit une transformation en cinq étapes : une première traversée de la lame de cristal liquide, une traversée de la lame de verre, une réflexion à l'interface verre-air, une traversée de la lame de verre (avec un sens de propagation qui s'est inversé), et une seconde traversée de la lame de cristal liquide. Les traversées de la lame de verre n'ayant aucune action sur la vibration, il n'en sera pas tenu compte. L'approche théorique tient compte des trois autres étapes. Une vibration incidente rectiligne, d'ellipticité nulle et d'azimut donné, est transformée en une vibration elliptique. Nous proposons une étude des modifications d'ellipticité et d'azimut à l'aide de la sphère de Poincaré (figure II - 9) et d'un calcul approché.

- Les vibrations favorisées sont considérées orthogonales et quasi-circulaires, d'ellipticité η . Elles sont représentées sur la sphère par deux points M' et M'' diamétralement opposés, et proches des pôles N et S : l'écart angulaire entre M' et N vaut $2\delta = \frac{\pi}{2} - 2\eta$. Le point d'intersection entre le méridien passant par M' et l'équateur est noté G.

- La direction de frottement fait un angle $+\frac{2\pi}{p}e$ avec le grand axe de la vibration favorisée $O\tilde{u}$ (correspondant au plus grand indice $n(\theta)$, et représentée par le point M'). Elle est représentée sur la sphère par le point F. On a donc $\widehat{(GF)} = +\frac{4\pi}{p}e$.

- La vibration incidente rectiligne est imposée par le polariseur. Elle fait un angle $+\gamma$ avec la direction de frottement. Sur la sphère, elle est représentée par le point P, tel que $\widehat{(FP)} = 2\gamma$. On prend P comme origine des azimuts sur la sphère : $\beta_p = 0$.

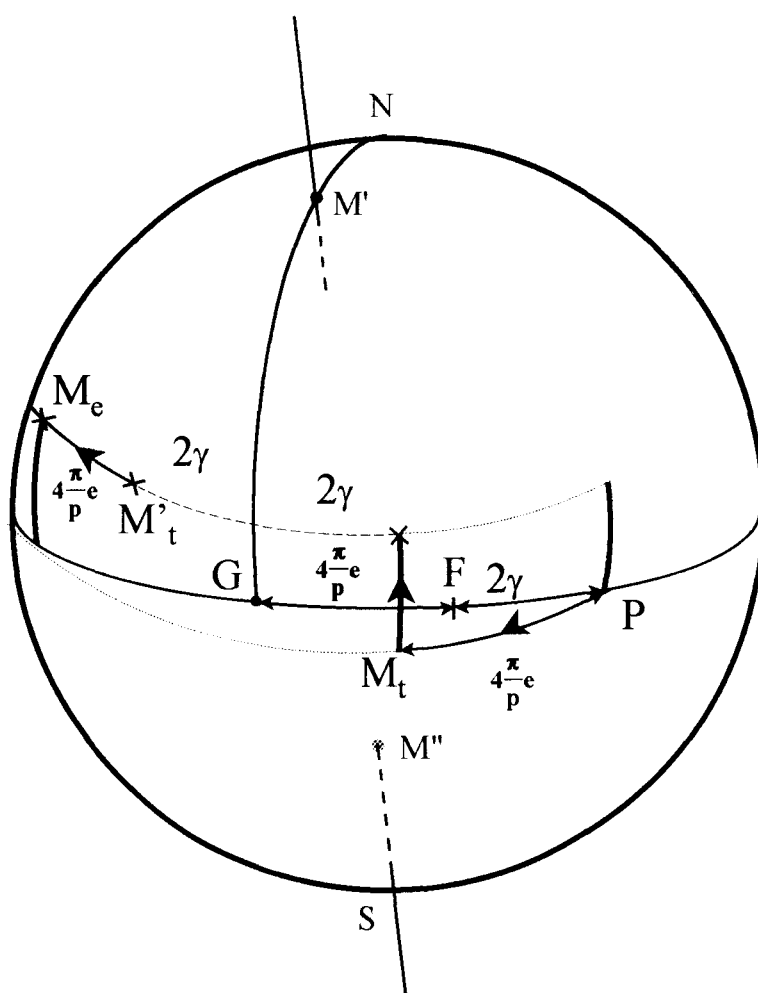


Figure II.9 : Représentation, sur la sphère de Poincaré, des transformations subies par une vibration incidente rectiligne lors de l'observation en réflexion d'une phase $SC^*\alpha$ (sur goutte pseudo-homéotrope).

* Première traversée.

La traversée d'une épaisseur e de cristal liquide se traduit par un déphasage φ entre les deux vibrations favorisées. Comme il a été dit précédemment, φ vaut approximativement $\frac{4\pi}{p}e$. Sur la sphère de Poincaré, la traversée se traduit par une rotation rétrograde d'angle $\varphi \cong \frac{4\pi}{p}e$, à partir du point P , sur un cercle d'axe $M'M''$, et passant par P . Le point représentatif M_t de cette vibration intermédiaire se trouve alors sensiblement situé à une longitude proche de 2γ par rapport à G

(voir figure II - 9) ; autrement dit, dans le repère tournant, le grand axe de la vibration intermédiaire forme avec la direction $O\tilde{u}$ un angle proche de γ .

Cherchons maintenant la latitude de ce point M_t , et l'ellipticité de la vibration correspondante.

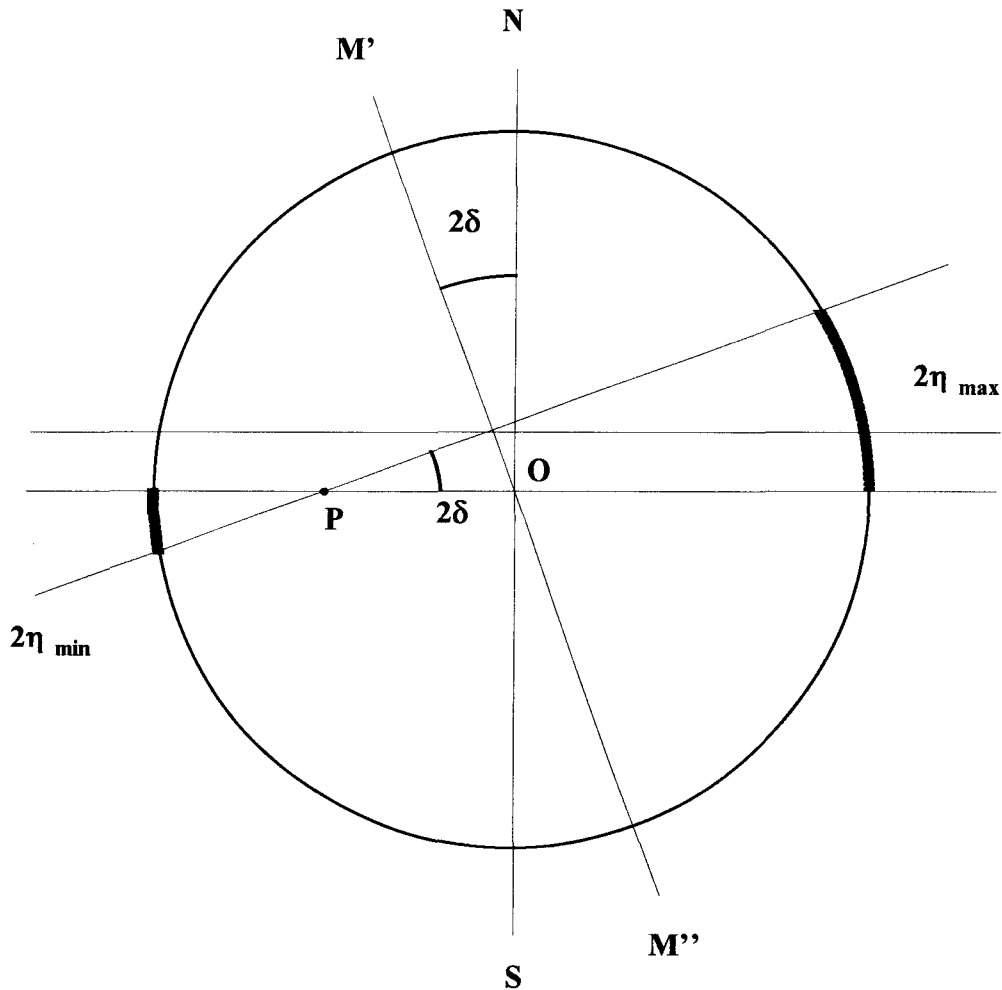


Figure II.10 : Projection dans le plan $GM'M''$, du cercle d'axe $M'M''$ et passant par le point P .

La figure II - 10 donne la projection, dans le plan $GM'M''$, du cercle d'axe $M'M''$ passant par P . On y voit que l'ellipticité varie, en fonction de φ , entre deux valeurs extrêmes η_{\min} et η_{\max} , avec une amplitude $\frac{1}{2}(\eta_{\max} - \eta_{\min})$ proche de 2δ . De plus, cette ellipticité s'annule pour $\varphi = 0$, $\varphi = 2\pi$ et $\varphi = 2\left(\frac{4\pi}{P}e + 2\gamma\right)$.

On suppose cette variation sinusoïdale. La fonction $\eta_t(\varphi)$ suit l'équation suivante :

$$\eta_t(\varphi) \equiv \bar{\eta} - \delta \cos(\varphi - \nu); \bar{\eta} \text{ et } \nu \text{ ne dépendent pas de } \varphi.$$

Quand $\varphi = \frac{4\pi}{p}e + 2\gamma$, on est sur le méridien passant par M' , donc au minimum atteint par $\eta_t(\varphi)$:

$$\eta_t\left(\frac{4\pi e}{p} + 2\gamma\right) = \bar{\eta} - \delta \cos\left(\left(\frac{4\pi e}{p} + 2\gamma\right) - \nu\right) = \bar{\eta} - \delta, \quad \text{d'où } \nu = \frac{4\pi}{p}e + 2\gamma$$

quand $\varphi = 0$, on est en P :

$$\eta_t(0) = \bar{\eta} - \delta \cos\left(0 - \left(\frac{4\pi}{p}e + 2\gamma\right)\right) = 0$$

$$\text{donc } \bar{\eta} = \delta \cos\left(\frac{4\pi}{p}e + 2\gamma\right)$$

$$\text{On a donc: } \eta_t(\varphi) = \delta \left[\cos\left(\frac{4\pi}{p}e + 2\gamma\right) - \cos\left(\varphi - \left(\frac{4\pi}{p}e + 2\gamma\right)\right) \right]$$

A la fin de la première traversée, φ vaut $\frac{4\pi}{p}e$, ce qui donne, pour l'ellipticité :

$$\eta_t = \delta \left[\cos\left(\frac{4\pi}{p}e + 2\gamma\right) - \cos 2\gamma \right]$$

* Réflexion à l'interface air-verre.

Une telle réflexion n'a aucune action sur l'état de polarisation de la vibration d'ellipticité η_t , dont le grand axe fait un angle γ avec $O\bar{u}$, mais nous avons convenu de travailler dans un repère où $O\bar{z}$ correspond à la direction de propagation, qui change de sens lors de la réflexion.

La réflexion équivaut donc à une rotation du repère autour de $O\bar{u}$. La figure II - 11 montre que dans le nouveau repère, la vibration réfléchie a une ellipticité $-\eta_t$; son grand axe fait un angle $-\gamma$ avec la direction $O\bar{u}$. Sur la sphère de Poincaré, elle est représentée par le point M'_t (voir figure II - 9) : il est situé à $+2|\eta_t|$ de l'équateur, et à -2γ du méridien passant par M' .

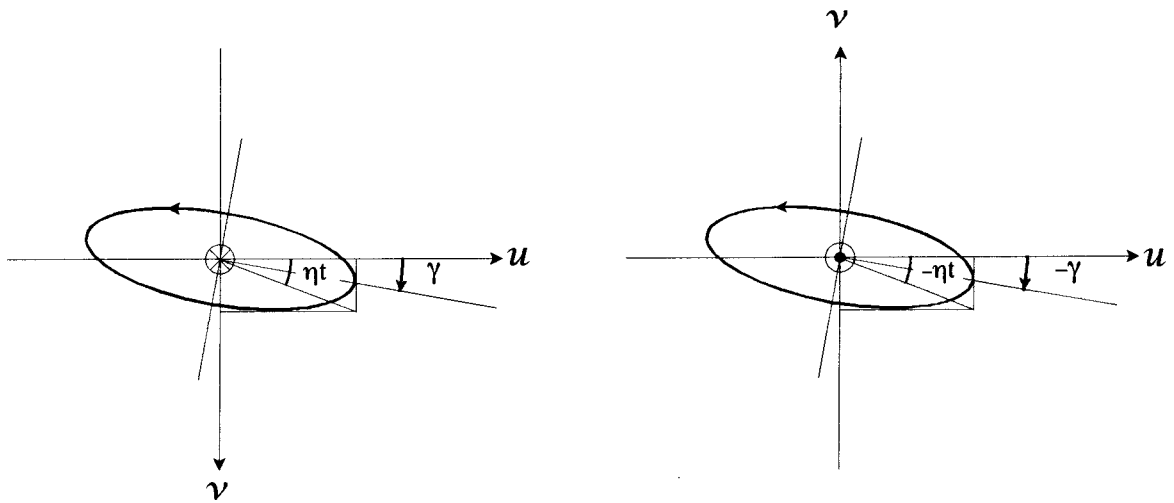


Figure II.11 : Représentation du changement de repère du à la réflexion sur l'interface verre-air (la vibration elliptique n'est pas modifiée).

* Deuxième traversée

La traversée de l'épaisseur e de cristal liquide se traduit par un déphasage $\varphi \equiv \frac{4\pi}{p}e$ entre les vibrations favorisées. Sur la sphère de Poincaré, cela se traduit par une rotation rétrograde, d'un angle $\frac{4\pi}{p}e$, à partir de M'_t , sur un nouveau cercle, d'axe $M'M''$ et passant par M'_t . Ce deuxième cercle est parallèle au premier, avec un écart angulaire de $-4\eta_t$.

La figure II - 9 montre clairement l'état de polarisation de la vibration émergente (M_e) :

- l'ellipticité est doublée (en valeur absolue) :

$$\eta_e = -2\eta_t = 2\delta \left(\cos 2\gamma - \cos \left(\frac{4\pi}{p}e + 2\gamma \right) \right)$$

- le grand axe de cette vibration fait un angle $-\left(\frac{2\pi}{p}e + \gamma\right)$ avec la direction

$O\tilde{u}$, dans le référentiel tournant des ondes retour (c'est-à-dire le référentiel utilisé après la réflexion). Dans le référentiel du laboratoire, le grand axe est parallèle au polariseur.

On remarque que l'ellipticité varie périodiquement avec l'épaisseur de la goutte, avec une période proche de $\frac{P}{2}$. A la surface d'une goutte pseudo-homéotrope, on observera donc des franges de période proche de $\frac{P}{2}$.

L'amplitude des variations de l'ellipticité vaut $2\delta = \frac{(\delta n)p^2 n}{2\lambda^2}$. Elle vaudrait δ si l'on travaillait en transmission, c'est-à-dire quand la vibration incidente ne traverse le cristal liquide qu'une seule fois. La réflexion a permis de multiplier par 2 l'amplitude, donc de multiplier par 4 l'intensité lumineuse. C'est ce quadruplement qui rend possible la visualisation des franges en phase $SC^*\alpha$. δ est fonction de δn , qui varie comme $\sin^2\theta$ (θ étant l'angle d'inclinaison des directeurs dans les couches). δn diminue avec θ à l'approche de la phase SA ; δn , et δ , sont donc faibles en phase $SC^*\alpha$.

Cependant, si le doublement d'amplitude améliore le contraste, il n'est pas suffisant - l'amplitude restant malgré tout assez faible. Les franges sont en effet invisibles si l'on n'ajoute pas de lame quart d'onde avant l'analyseur. Cette lame transforme la vibration émergente d'azimut nul et d'ellipticité η_e variable, en une vibration rectiligne (d'ellipticité nulle) et d'azimut variant comme η_e . On obtient donc une vibration rectiligne, dont l'azimut oscille avec une amplitude $\frac{1}{2}(\eta_{\max} + |\eta_{\min}|)$.

Si l'analyseur est légèrement décroisé, on obtient un système de franges gris foncé et gris clair, ayant comme période $p/2$, ce qui est plus "confortable" pour l'oeil.

L'observation sera donc faite dans ces conditions : en réflexion, en ajoutant une lame quart d'onde entre la préparation et l'analyseur, et en décroisant très légèrement ce-dernier.

II-3-1-2 Mise au point de mesures quantitatives

II-3-1-2-1 Etalonnage du bord de goutte.

L'étalonnage du bord de goutte est indispensable pour obtenir des résultats quantitatifs. Il se fait à l'aide des franges de coin. Lorsqu'on travaille en réflexion, les rayons lumineux arrivant sur la préparation peuvent être réfléchis par l'interface air-cristal liquide, et par l'interface cristal liquide-verre. Ces deux interfaces forment un angle très faible, et se rejoignent à l'extrême bord de goutte.

Le système forme donc une lame mince de cristal liquide, d'indice de réfraction moyen n . Sous incidence normale, on observe des franges d'interférence telles que les franges observées se trouvent aux points où $e = \frac{k\lambda}{2n}$. Si $\lambda = 0,546\mu\text{m}$ (lumière monochromatique verte), la variation d'épaisseur entre deux franges observées vaut environ $0,18\mu\text{m}$. En général quatre à six franges d'interférence sont visibles, ce qui correspond à une variation d'épaisseur de $1\mu\text{m}$ environ. Le phénomène est observé en lumière blanche pour laquelle les interférences de coin se traduisent par des franges colorées alternativement vertes et roses (teinte sensible).

Ces franges sont comparables à des lignes de niveau pour un relief. Elles donnent une estimation de la pente de la goutte, et de la forme de sa surface. Elles restent parfaitement immobiles quand la température varie, ce qui montre que la goutte de cristal liquide garde la même forme et la même géométrie au cours de la mesure du pas.

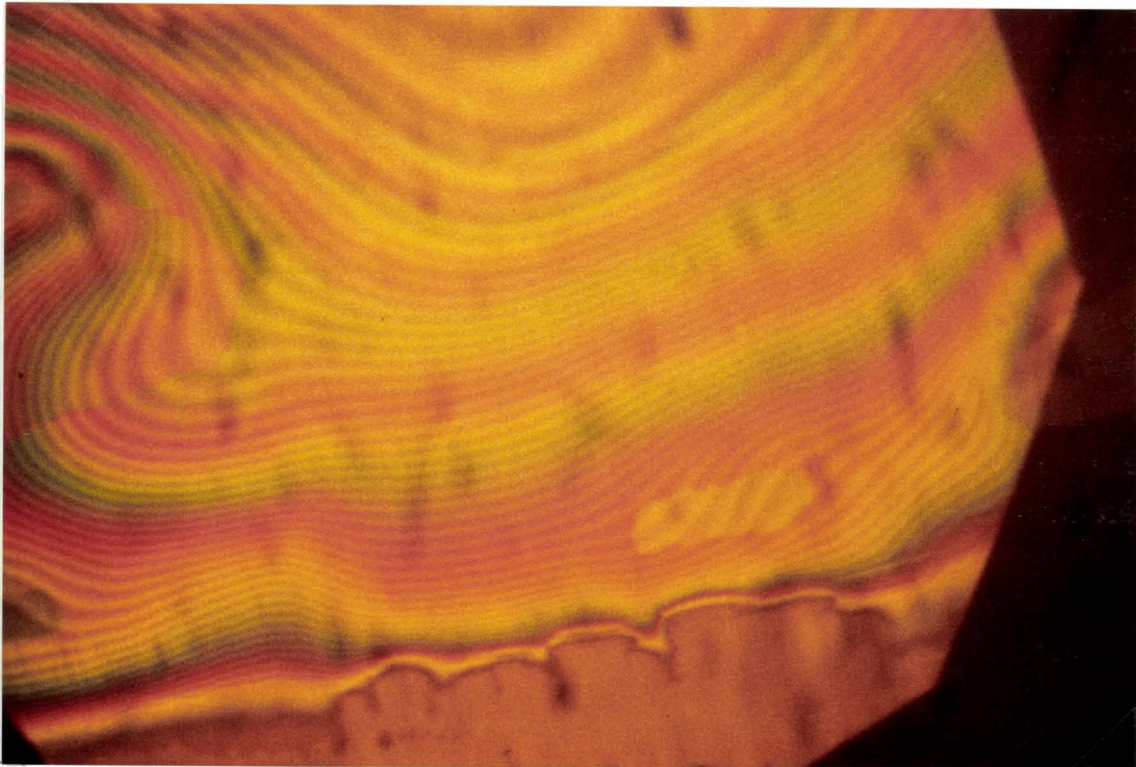


Figure II.12 : *Composé $n = 10$ de la série thiobenzoate (chapitre III), en phase $S_C^*\alpha$. ($T = 120.5\text{ }^\circ\text{C}$). Les franges très colorées sont les franges de coin. Elles sont modulées par des lignes fines, qui sont les franges de Friedel.*

La figure II - 12 montre une goutte du composé $n = 10$ de la série à coeur thiobenzoate présentée dans le chapitre III. Les franges colorées sont dûes aux interférences. Chaque interfrange coloré correspond à une variation d'épaisseur de $0,18 \mu\text{m}$.

Ces franges colorées sont modulées par des franges très fines et serrées, qui sont les franges d'ellipticité. L'ellipticité variant avec l'épaisseur, ces franges suivent également le relief de la goutte. Les deux types de franges doivent donc être parallèles.

II-3-1-2-2 Exploitation d'un échantillon

Le pas d'hélice, paramètre que l'on cherche à mesurer, varie avec la température. Notre méthode de mesure doit donc nous permettre de mesurer le pas à une température quelconque du domaine d'existence de la phase étudiée.

Sur une goutte pseudo-homéotrope, nous observons les franges d'ellipticité, dont la période d est proche de $p/2$. d varie donc également avec la température. Cela se traduit, sur l'échantillon, par des franges qui se déplacent, et dont la période varie, quand la température change. L'évolution du pas en fonction de la température se traduit donc par les divers mouvements des franges.

Les franges d'ellipticité apparaissent, par exemple lors d'une transition vers la phase SC^*_α , ou après une divergence de leur période (voir chapitre III), à partir d'un épicycle, sous la forme de cercles concentriques générés par cet épicycle, et qui se répandent à la surface du cristal liquide. Quand les franges sont en train de se former, l'épicycle les génère de façon continue, et elles vont se serrer sur les bords.

Lorsque les franges se desserrent, elles se retirent du bord et les cercles sont "absorbés" par l'épicycle. On observe à la surface de la goutte la formation de plusieurs épicycles, qui semblent être des phénomènes locaux.

On choisit en général d'observer les franges d'ellipticité le long de bords de goutte assez plats et réguliers. Les franges de coin et d'ellipticité y sont parallèles au bord, et bien visibles. La mesure de la période d se fait en comptant le nombre de franges d'ellipticité contenues entre deux franges de coin. Elles sont en général assez serrées, et on en dénombre jusqu'à 5-6 par frange de coin (ce qui correspond à un pas de $0,06 - 0,07 \mu\text{m}$).

Lorsque p , et d , diminuent, les franges se serrent (on compte alors un nombre croissant de franges de Friedel par frange de coin). Lorsque p , et d , augmentent, les franges se desserrent. Quand elles se desserrent beaucoup (on en

compte une par frange de coin, voire moins) et que la préparation devient lisse, on considère que le pas devient très grand, et qu'il diverge.

La mesure de d , et l'étude de son évolution en fonction de la température (T) nous permettent donc d'accéder au pas en fonction de T .

Les figures II - 13a) b) et c) montrent cette évolution pour le composé $n = 9$ d'une série thiobenzoate, présentée dans le chapitre III.

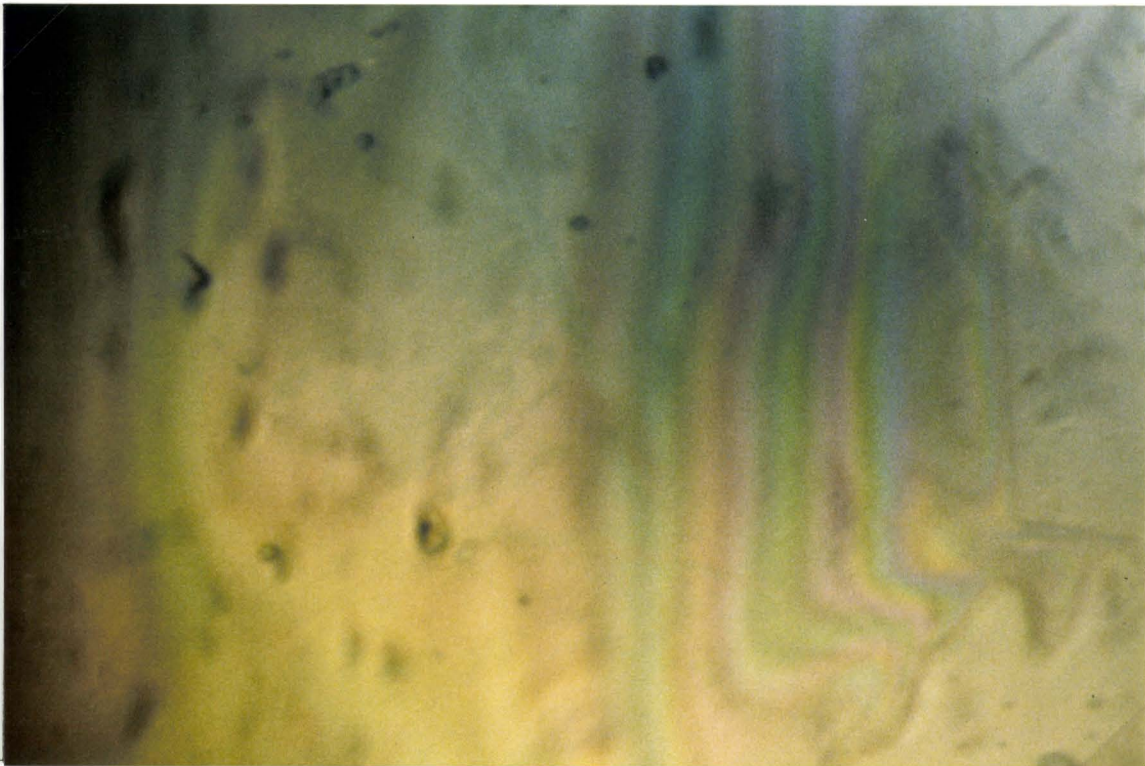


Figure II.13a)

Figure 13a)b)c) : Composé $n = 9$ de la série thiobenzoate, en phase $SC^* \alpha$. On retrouve les franges de coin (colorées) modulées par les franges de Friedel, qui se serrent quand la température diminue :

a) à $110.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.12 \text{ } \mu\text{m}$

b) à $109.9 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.09 \text{ } \mu\text{m}$

c) à $108.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.07 \text{ } \mu\text{m}$

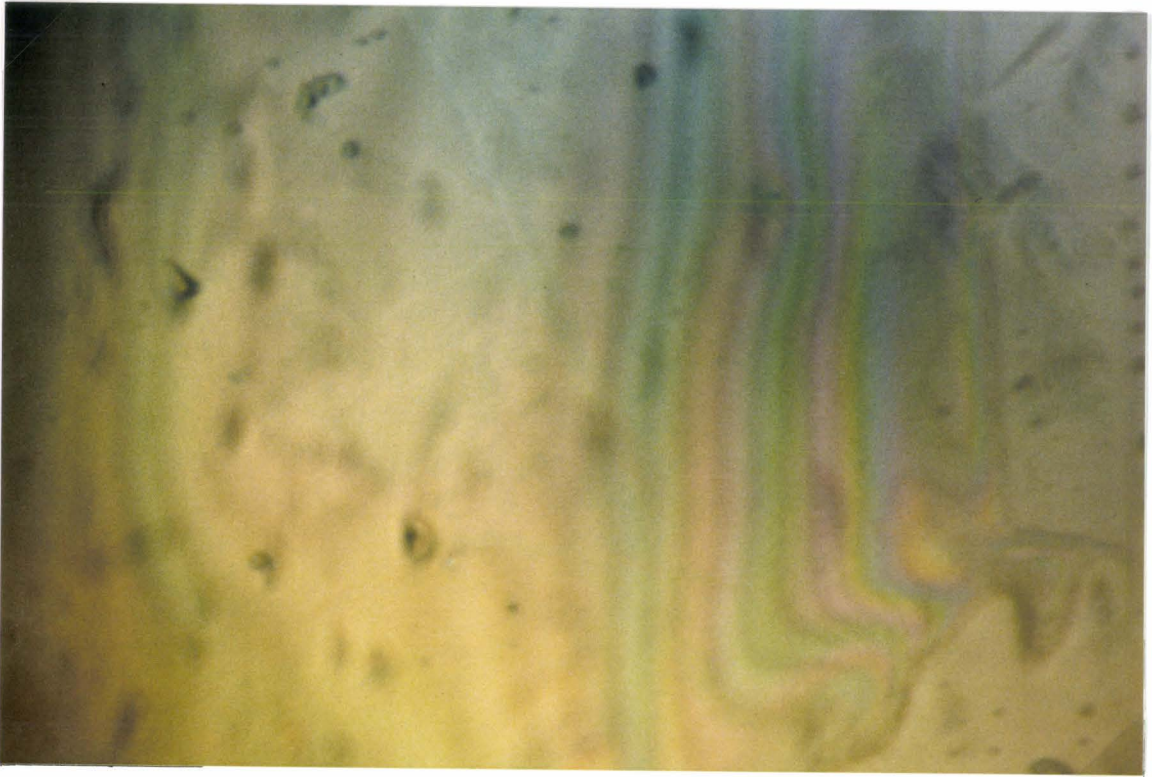


Figure II.13b)

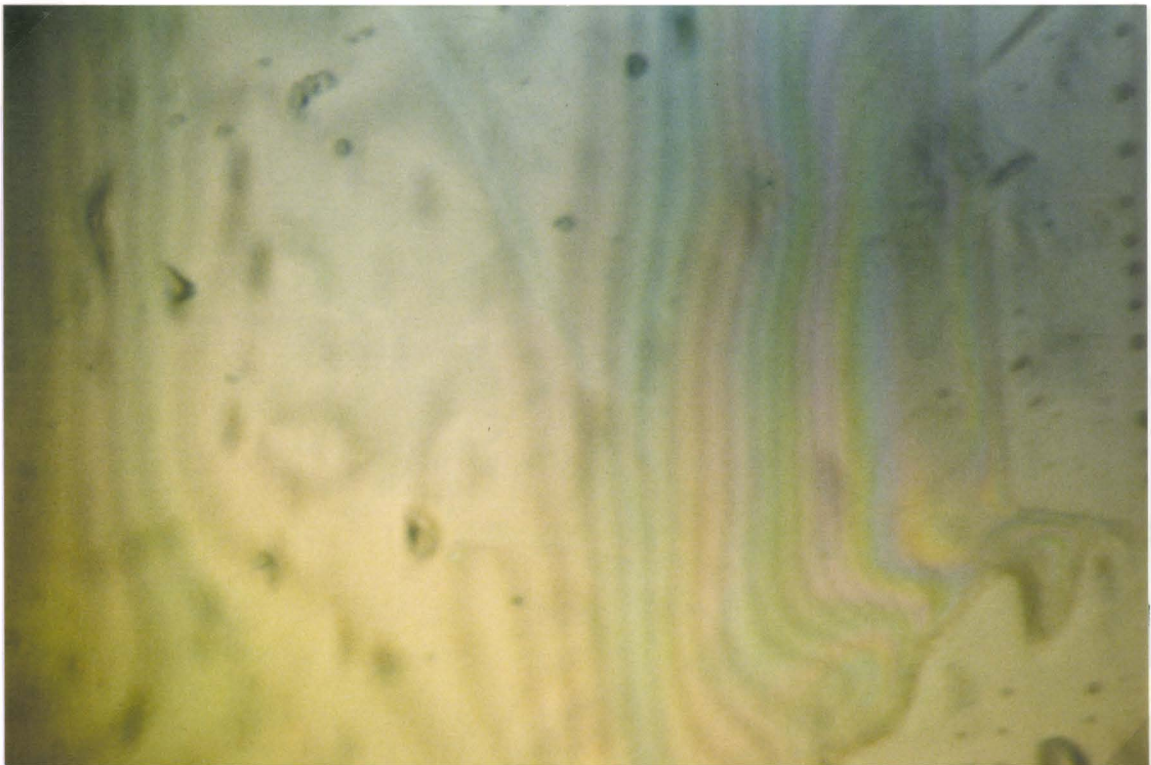


Figure II.13c)

II-3-1-2-3 Difficultés expérimentales

Les mesures ne sont pas toujours aisées, et plusieurs types de difficultés peuvent être rencontrées :

- Contrairement à celle d'une cellule prismatique, la géométrie de la goutte n'est pas vraiment contrôlable. Il est nécessaire d'obtenir une goutte présentant des plages très fines, sur lesquelles les franges de coin sont visibles, et qui permettent un libre mouvement des franges d'ellipticité. Il faut de plus que les deux types de franges soient assez réguliers. Ces conditions, toutes incontournables, ne sont pas faciles à réunir.

- A l'approche de la phase S_A , l'angle d'inclinaison θ diminue, et l'indice de réfraction $n(\theta)$ devient proche de n_0 . Cela a deux conséquences :

- $\delta n = n(\theta) - n_0$ diminue. L'amplitude 2δ de l'ellipticité s'affaiblit. Les franges de Friedel perdent en contraste et disparaissent progressivement.

- $\bar{n} = \frac{n(\theta) + n_0}{2}$ se rapproche de l'indice de réfraction du verre. La réflexion à l'interface cristal liquide - verre, qui intervient dans la création des franges d'interférence, est moins importante : les franges de coin s'estompent.

Cela ne pose pas trop de problèmes quand le domaine d'existence de la phase SC^*_α est large : les deux types de franges sont visibles sur un intervalle de température important, et les mesures quantitatives couvrent l'évolution du pas presque jusqu'à la transition vers la phase S_A . Les mesures deviennent délicates, voire impossibles, quand le domaine d'existence est étroit, ce qui a été le cas pour le composé $n = 12$ de la série thiobenzoate : les franges sont nettes juste après la transition $SC^* \rightarrow SC^*_\alpha$, mais disparaissent rapidement, ce qui rend impossible toute mesure du pas.

- L'évolution même des franges peut dans certains cas poser problème.

Le pas hélicoïdal varie parfois beaucoup sur un intervalle de température très court : les franges se serrent (ou se desserrent) très vite et il est impossible de faire une mesure du pas dans cet intervalle, même en faisant varier la température très lentement.

Le pas hélicoïdal diverge pour certaines températures : les franges s'écartent, et la mesure les suit jusqu'à une frange d'ellipticité par frange de coin. Au-delà aucune mesure n'est possible ; on peut affirmer que le pas atteint des

valeurs très grandes car les franges disparaissent, et la surface du cristal liquide est lisse* .

L'observation d'une goutte montre que lorsque la température varie, les franges de Friedel produites par deux épïcètres voisins peuvent présenter des évolutions contradictoires. La première impression est alors celle d'un comportement complètement incohérent.

Enfin, les mouvements peuvent être contrariés par la présence de défauts dans la goutte, auquel cas le pas mesuré ne correspond plus au pas réel, pour la température considérée.

- L'interprétation du mouvement des franges n'a pas été immédiate : à première vue, les expériences ne semblent pas reproductibles, et ne montrent aucune cohérence. Une étude attentive a cependant permis de dégager des comportements généraux, et d'avoir soit un comportement unique, soit quelques scénarios dépendant des conditions initiales. Par ailleurs, même quand une certaine cohérence apparaît, on constate une dispersion importante des valeurs numériques. C'est pourquoi on n'obtient pas, comme pour la phase SC^* , une courbe bien déterminée $p = f(T)$, mais des portions de courbes prolongées par des pointillés, témoins de mouvements très rapides, ou de la disparition des franges de coin, et plusieurs scénarios possibles pour un même produit.

* Il faut noter que lorsque le pas diverge, la mesure en est limitée par la méthode appliquée : l'épaisseur de la goutte étant très faible, et les variations d'épaisseur mesurables étant d'environ $1 \mu\text{m}$, un pas supérieur à un micron se traduit par une surface de goutte complètement lisse. Le terme "valeurs très grandes" est en effet à considérer par rapport aux valeurs mesurées, qui sont de l'ordre de $0,05 \mu\text{m} - 0,1 \mu\text{m}$.

Chapitre 3
Série à coeur
thiobenzoate

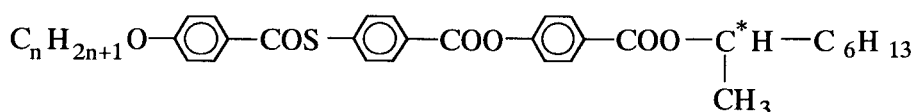
La série de thiobenzoates considérée, synthétisée par H.T. Nguyen au CRPP (Bordeaux), comporte trois noyaux benzéniques, et un groupement thiobenzoate COS, qui lui a donné son nom. Sa séquence présente les phases para, ferro et antiferroélectriques, dont les structures sont connues, ainsi que deux phases ferriélectriques, et la phase dite α .

Elle a été étudiée par P. Cluzeau dans le cadre de son travail de thèse [25], avec un intérêt particulier pour les phases ferriélectriques et $S_C^*\alpha$. Le polymorphisme de la série a été déterminé par analyse enthalpique différentielle, observation des textures au microscope optique, diagramme de miscibilité entre un composé de la série et un composé référence (le MHPOBC). Des mesures électrooptiques ont permis d'accéder au champ seuil, à la polarisation et à l'angle d'inclinaison en fonction du champ appliqué, ainsi qu'au temps de réponse. Le pas hélicoïdal avait de plus été mesuré dans les phases S_C^*A et S_C^* , pour le composé $n = 12$ [55].

Dans ce chapitre, nous présentons la série étudiée, et les résultats des mesures de pas et observation effectuées sur les phases S_C^* , S_C^*A et S_C^*FI (III-1), puis nous aborderons l'étude détaillée du pas en phase $S_C^*\alpha$ (III-2) et confronterons les résultats obtenus aux modèles structuraux proposés pour cette phase (III-3).

III-1 Présentation de la série

La formule générale de la série est :



avec $m = 6$ et n variant de 8 à 12. On note la présence d'un carbone asymétrique, à l'origine de la chiralité des molécules mésogènes.

III-1-1 Séquence de phases

Le tableau III-1 donne les séquences de phase, les températures et enthalpies de transition pour chaque produit. Les mesures ont été faites par DSC.

n	m	K	SC* _A	SC* _{FI1}	SC* _{FI2}	SC*	SC* _α	S _A	I
8	6	• 86,3 36,4	— 0,002	—	— (57)	• (79,3)	• (83,5)	• 159,2 6,2	•
9	6	• 101,3 40,1	• (91) 0,003	• (97)	• 109,2 0,004	—	• 115,5 0,06	• 155,4 6,1	•
10	6	• 109,7 45,5	• 112 0,004	• 114	• 119,2 0,003	• 120,2 0,006	• 123,6 0,006	• 152,6 6,2	•
11	6	• 95,5 49	• 101 0,003	• 104,5	• 111 0,008	• 127 0,006	• 128 0,1	• 149 5,8	•
12	6	• 84,2 27,4	• 111 0,004	• 112	• 115 0,013	• 129,5	• 130 0,27	• 146 5,9	•

Tableau III-1 : Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transition obtenues en DSC [55].

Pour n = 10, 11 et 12, les composés présentent la séquence de phase complète, formée de six mésophases :

K-SC*_A - SC*_{FI1} - SC*_{FI2} - SC* - SC*_α - S_A-I. Plus n est grand, plus les domaines d'existence des phases SC* et SC*_A sont larges, et plus ceux des phases SC*_{FI} et SC*_α se réduisent (de 7,2 °C à 4 °C pour SC*_{FI}, et de 3,4 °C à 0,5 °C pour SC*_α).

Pour n = 9, la phase SC* n'apparaît plus dans la séquence, et la phase SC*_{FI1} est monotrope. La phase SC*_α atteint pour ce composé son domaine d'existence le plus large, à savoir 6,3 °C. On remarque par ailleurs que les températures de transition sont plus basses que pour n ≥ 10, d'une dizaine de degrés environ.

Pour n = 8, les phases SC*_A et SC*_{FI} ont disparu de la séquence. Les phases SC* et SC*_α sont monotropes, et plutôt larges : respectivement 22,3 °C et 4,2 °C. Enfin les températures de transition sont beaucoup plus basses que pour n ≥ 10 ; la transition SC*_α - S_A, par exemple, se fait à 86 °C pour n = 8, au lieu de 130 °C pour n = 12.

Il est intéressant de noter les domaines d'existence présentés dans cette série pour les phases SC*_{FI} et SC*_α : respectivement jusqu'à 10°C (en considérant les deux phases ferriélectriques) et 6 °C. De tels intervalles permettent en effet une étude plus aisée des propriétés des phases, loin des transitions, et rendent les expériences moins sensibles aux problèmes d'hystérèse, particulièrement gênants sur des domaines d'existence de l'ordre du degré, comme c'était le cas en phase SC*_α pour le MHPOBC par exemple.

III-1-2 Etude optique classique

III-1-2-1 Phases S_C^* et S_C^*A

L'évolution du pas avec la température, les couleurs de réflexion sélective correspondantes, et le signe de la torsion dans chacune des phases sont présentés dans ce paragraphe. Le sens de torsion est déterminé par analyse de la lumière circulaire réfléchie sélectivement. Les mesures de pas ont été faites par la méthode de Grandjean-Cano, complétée près des transitions par l'observation de la couleur.

Sous prisme, en phase S_C^* , il est possible d'obtenir un grand nombre de marches, parallèles à l'arête du prisme, et permettant une mesure précise du pas hélicoïdal et de sa dépendance en température.

Pour la phase S_C^*A , par contre, seules quelques marches se forment, ce qui rend difficile une mesure pertinente. Il est alors nécessaire de comparer la mesure du pas avec les valeurs données par la réflexion sélective.

Pour $n = 11$ et 12 , le cristal liquide présente la même séquence de phase et le même comportement. Nous exposons les résultats obtenus pour $n = 11$ (voir figure III-1).

En phase S_C^*A le pas est constant, et vaut environ $0.4 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec la valeur déduite de la couleur orange vif du cristal liquide. A la transition vers la phase S_C^*FI , le produit devient rouge vif, rouge sombre, et entre dans le domaine de l'infrarouge, ce qui traduit une augmentation brusque du pas, représentée par des pointillés sur la figure III-1.

En phase S_C^* , le pas de l'ordre de $0,36 \mu\text{m}$, varie lentement quand la température est loin des températures de transition : de $0,36 \mu\text{m}$ à $112 \text{ }^\circ\text{C}$ à $0,37 \mu\text{m}$ à $124 \text{ }^\circ\text{C}$; le cristal liquide passe du jaune-vert au vert dans cet intervalle, où l'on note une augmentation faible du pas.

A basse température, lors de la transition vers la phase S_C^*FI , le produit, initialement orange, devient rouge vif, puis rouge sombre, et entre dans le domaine de l'infrarouge, ce qui indique une augmentation brusque du pas.

A haute température, le pas ayant augmenté jusqu'à $0,37 \mu\text{m}$ à $124 \text{ }^\circ\text{C}$, chute entre 124 et $125,9 \text{ }^\circ\text{C}$, où il vaut $0,19 \mu\text{m}$. On observe deux ordres de réflexion sélective dans cette zone de température. Entre 124 et $125,6 \text{ }^\circ\text{C}$, le pas est compris entre $0,4$ et $0,25 \mu\text{m}$. La réflexion sélective est du second ordre ($\lambda = n\text{p}$). Le cristal liquide est alors vert, puis bleu et violet, pour un pas décroissant.

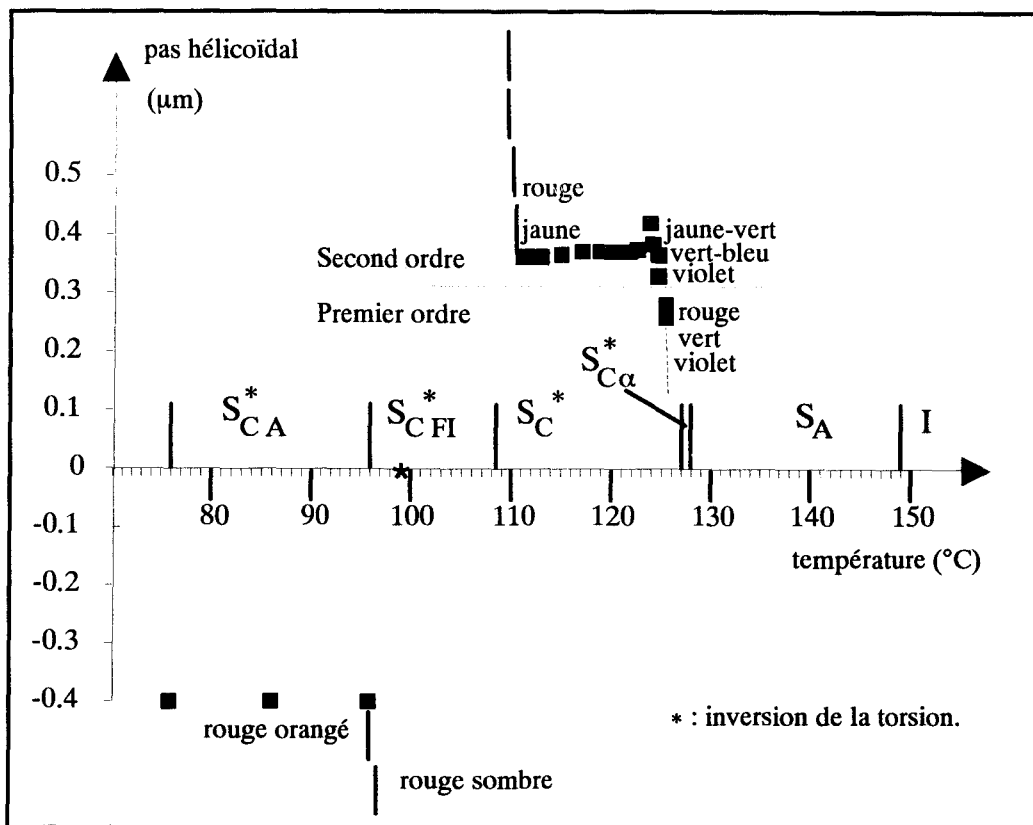


Figure III.1 : Pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase S_C^* et S_{C^*A} , pour le composé $n = 11$ thiobenzoate.

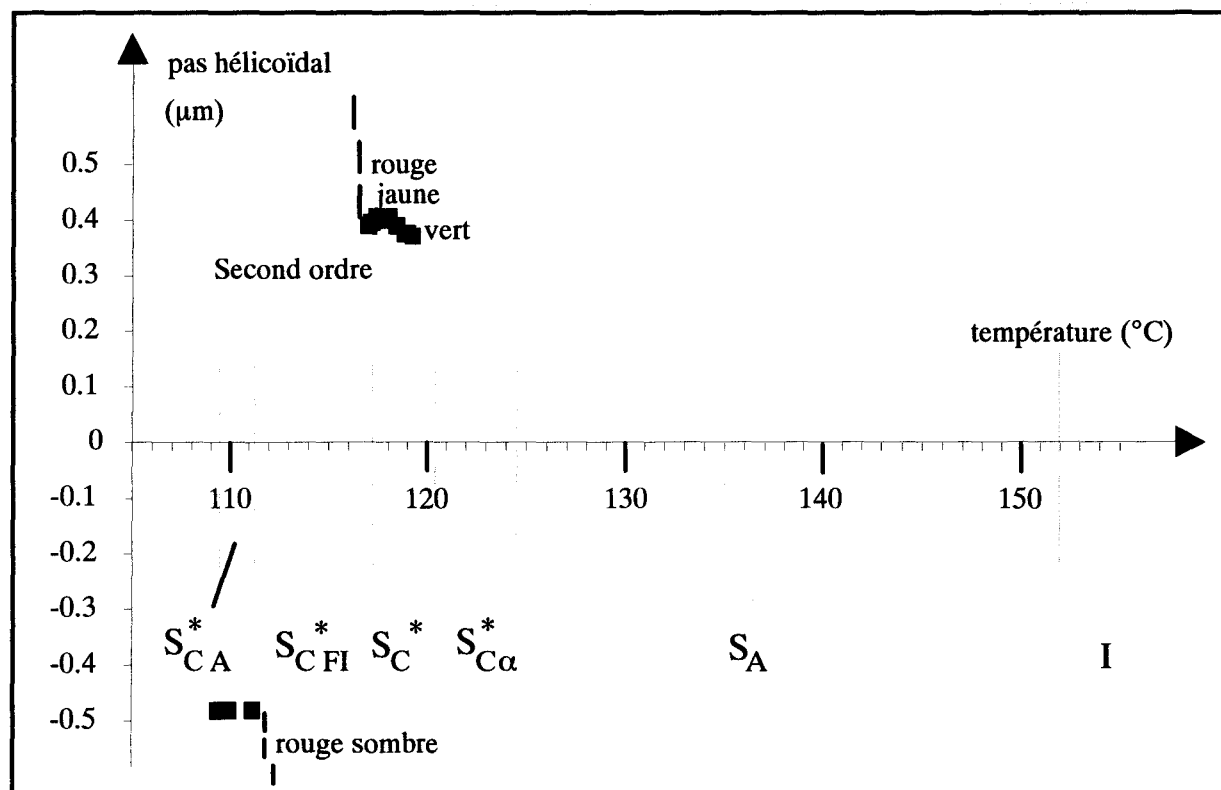


Figure III.2 : Pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase S_C^* et S_{C^*A} , pour le composé $n = 10$ thiobenzoate.

Entre 125,6 et 126,1 °C, le pas varie entre 0,25 et 0,13 μm . La réflexion sélective est du premier ordre : $\lambda = 2np$. Le cristal liquide est rouge, orange, vert, bleu, puis violet, pour un pas décroissant. Un deuxième spectre de couleurs est donc visible, sur un intervalle de température beaucoup plus étroit que le premier (0,5°C environ au lieu de 13°C).

Pour $n = 10$ (figure III-2), le comportement observé est légèrement différent.

En phase S_C^*A , le pas est constant, un peu plus élevé que pour $n = 11$ et 12 : il vaut 0,5 μm . Le cristal liquide est alors rouge sombre, ce qui confirme la valeur mesurée. La couleur disparaît à la transition vers la phase S_C^*FI , ce qui indique une augmentation brusque du pas.

En phase S_C^* , le pas, de l'ordre de 0,4 μm , varie peu loin des transitions. Le cristal liquide est orange. A basse température, près de la transition vers la phase S_C^*FI , le cristal liquide passe de l'orange au rouge puis à l'infrarouge, ce qui indique une augmentation brusque du pas. A haute température, il diminue de 0,4 μm à 118 °C à 0,37 μm à 119,2 °C ; le produit passe de l'orange au jaune-vert puis au vert, et n'atteint pas le bleu. Seule la réflexion sélective de second ordre est en effet visible, en partie seulement, car la transition vers la phase $S_C^*\alpha$ a lieu lorsque le cristal liquide est vert, pour un pas de 0,37 μm , à 119,2 °C.

Pour ces trois produits ($n = 10, 11$ et 12), l'analyse de la lumière circulaire réfléchie sélectivement montre que le sens de torsion de la phase S_C^* est opposé à celui de la phase S_C^*A .

Pour $n = 9$, la phase S_C^* n'apparaît pas dans la séquence. La phase S_C^*A ne présente aucune marche de Grandjean-Cano, et elle est complètement incolore sous prisme. Sur goutte, la couleur rouge sombre du produit permet d'affirmer que le pas est plus élevé que pour $n = 10$, et vraisemblablement supérieur à 0,6 μm .

Pour $n = 8$, la phase S_C^*A n'apparaît pas dans la séquence. En phase S_C^* , le pas mesuré par la méthode de Grandjean-Cano est constant, de 1 μm . Cette valeur est beaucoup plus importante que pour les autres produits, et n'amène pas de réflexion visible. Le cristal liquide est incolore.

Pour $n = 10$ à 12 , produits pour lesquels le pas est variable en phase S_C^* , l'ordre de grandeur du pas est remarquable. Il est tel que le cristal liquide, en

phases S_C^* et S_C^*A , présente toujours les couleurs de réflexion sélective. Les marches de Grandjean-Cano sont visibles en phase S_C^* presque jusqu'à la transition haute température ; cela permet de mesurer le pas jusqu'à quelques dixièmes de degrés de la transition, puis d'en avoir une bonne estimation, malgré la disparition des marches, grâce aux couleurs produites par la réflexion de premier ordre.

A la transition $S_C^* - S_C^*FI$ et $S_C^*A - S_C^*FI$, le cristal liquide est également coloré, mais le pas évolue trop rapidement pour que son augmentation soit mesurable sous prisme, même en refroidissant ou chauffant très lentement. Les couleurs, produites par la réflexion sélective de second ordre, permettent alors de suivre les variations du pas d'hélice, au moins qualitativement, à l'approche de la transition.

La proximité de la phase S_C^*FI est marquée par un autre phénomène se produisant en phase S_C^* , observé la première fois sous prisme, mais visible également sur goutte pseudo-homéotrope : les fils de Grandjean-Cano, caractéristiques de la phase S_C^* , se dédoublent. Ils commencent par s'épaissir, puis deux fils distincts, proches l'un de l'autre, sont visibles. Ces deux fils s'écartent quand la température diminue. Ce phénomène a été observé pour la série à coeur thiobenzoate comme pour d'autres composés. Il annonce toujours la proximité d'une phase ferriélectrique. Il peut survenir très près de la transition, ou débiter 10 ou 12 °C avant la température de transition. Le dédoublement peut de plus être important : pour certains composés, l'écartement entre deux fils dédoublés peut atteindre le demi-pas. On obtient alors un réseau de fils de période $p/2$. Aucune explication n'a été avancée jusqu'à présent pour ce phénomène.

III-1-2-2 Phase S_C^*FI

Les composés de la série à coeur thiobenzoate présentent deux phases ferriélectriques, notées S_C^*FI1 et S_C^*FI2 dans l'ordre de température croissante, et séparées par un pic en analyse enthalpique différentielle. L'observation de ces phases au microscope n'apporte que peu d'informations.

Dans une cellule prismatique, en orientation pseudo-homéotrope, on n'obtient pas de texture de Grandjean-Cano, mais des drapés gris, désorganisés et instables.

Sur goutte pseudo-homéotrope, on observe des défauts - des fils fins ressemblant à des fils de Grandjean-Cano, et des défauts épais, gris argenté; d'origine non connue. Pour un composé dont la séquence présente les phases

$S_C^*A - S_C^*FI - S_C^*$, ils se forment à la transition $S_C^* - S_C^*FI$ (en refroidissant), et sont alors serrés sur le bord de goutte. Quand la température diminue, ces défauts se desserrent, jusqu'à disparaître. Le cristal liquide est alors très lumineux, gris-blanc, et présente des drapés. Quand la température diminue encore, les défauts se reforment et se serrent sur le bord de goutte. Ils restent visibles jusqu'à la transition vers la phase S_C^*A . La disparition de ces défauts a lieu approximativement à la température de transition entre les deux phases ferriélectriques.

Ces observations sont à mettre en rapport avec l'augmentation subite du pas, en phases S_C^* et S_C^*A , à l'approche de la phase S_C^*FI , et aux signes opposés de la torsion dans ces deux phases. L'évolution des défauts serait directement liée à la valeur du pas. Près des transitions de phase, ils sont serrés sur le bord de goutte ; le pas aurait une valeur faible. Lors du balayage du domaine d'existence, les défauts s'écartent et disparaissent : le pas augmenterait, et deviendrait très important. La période des défauts devenant au moins égale à la variation d'épaisseur de la goutte, ils ne sont plus visibles. C'est ici que l'inversion de la torsion aurait lieu. Puis les défauts se reforment et se serrent : l'hélice se reforme, et le pas retrouve une valeur faible.

III - 2 Etude de la phase $S_C^*\alpha$

III-2-1 Résultats expérimentaux

Les courbes et les commentaires sont exposés pour chaque produit, un comportement unique, caractéristique de la phase, n'ayant pu être dégagé. Lorsque la torsion est négative, le commentaire tient compte des variations du pas en valeur absolue.

III-2-1-1 pour $n = 8$

La figure III-3 montre le comportement pour $n = 8$, en partant de la phase S_C^* , et en montant jusqu'à la phase SA.

En chauffant : à la transition, les franges déferlent des épaisseurs importantes et se serrent très rapidement le long des bords (partie ① sur la figure III-3) ; elles se stabilisent, et les couleurs d'interférence sont vives. Le pas est d'environ $- 0,07 \mu\text{m}$ à $78,1 \text{ }^\circ\text{C}$. (On considère dans ce cas que la torsion est déjà de signe négatif).

Quand la température augmente, le pas diminue progressivement en valeur absolue, jusqu'à 84 °C et 0,05 μm (③). Il augmente légèrement à 84 °C (④), ce qui indique la transition vers la phase S_A . Les franges sont ensuite immobiles, et s'effacent progressivement (④). Leur présence en phase S_A , non hélicoïdale, semble due à un effet mémoire.

En refroidissant : les franges, au départ très estompées et immobiles, ne redeviennent nettes que lorsque la température approche de 84 °C (⑤). A partir de 84 °C le pas augmente régulièrement ; la mise en mouvement indique la transition $S_A - S_{C^*}$.

Cette augmentation s'accélère vers 78,5 °C (⑥) ; on observe alors une divergence du pas, et la surface de l'échantillon est lisse à 78 °C environ. A 77,8 °C, le pas s'inverse (⑦), et diminue, jusqu'à la transition vers la phase S_{C^*} , à 77,5 °C (⑧). Cette portion de la courbe est en pointillés, car aucune mesure n'a été possible.

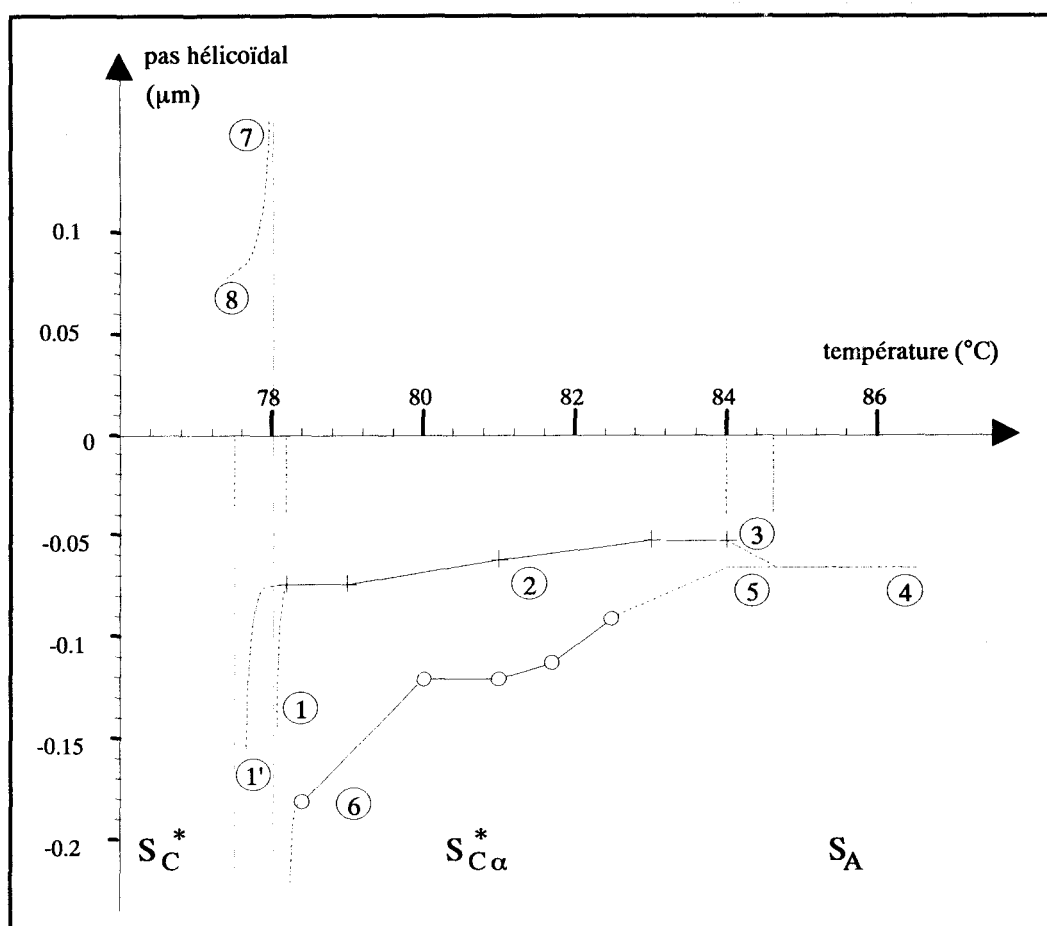


Figure III.3 : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^*}\alpha$, pour le composé $n = 8$ thiobenzoate, en refroidissant à partir de la phase S_A (Cercles), et en chauffant à partir de la phase S_{C^*} (Croix).

Remarques:

1. Certains échantillons ont présenté une partie inversée (⑦-⑧) plus large.
2. Si l'on arrête de chauffer entre 81 et 84 °C, l'inversion observée au refroidissement a lieu à une température plus basse ; la partie inversée (⑦-⑧) est alors plus étroite.
3. Si en refroidissant, après l'inversion du pas, on n'atteint pas la transition vers la phase S_C^* , le comportement en chauffant est réversible : il décrit, en sens inverse, la partie ⑧-⑦-⑥-⑤.
4. Si l'on arrête de chauffer avant 80 - 81 °C, on n'observe plus d'inversion en phase $S_C^*_{\alpha}$, mais une divergence du pas à la transition vers la phase S_C^* : le pas décrit alors la partie ②-①.
5. Quand un échantillon vieillit, il ne présente plus d'inversion : la divergence a lieu à la même température que pour un échantillon frais, mais il ne se passe plus rien entre la température de divergence et la transition vers la phase S_C^* .

III-2-1-2 pour n = 9

Pour $n = 9$, on effectue plusieurs cycles, en refroidissant toujours à partir de la phase S_A , et en chauffant successivement à partir de la phase $S_C^*_{FI2}$, de la phase $S_C^*_{FI1}$ et de la phase $S_C^*_A$. Le comportement du cristal liquide dépend en effet de la phase atteinte pour la température minimale du cycle.

Le refroidissement se fait toujours à partir de la phase S_A . Le comportement du pas en phase $S_C^*_{\alpha}$, présenté sur la figure III-4, est le même quelle que soit la phase ($S_C^*_A$, $S_C^*_{FI1}$, $S_C^*_{FI2}$) atteinte précédemment.

Les franges sont immobiles, et peu nettes au-dessus de 115,5 °C (①) ; elles se précisent et commencent à s'écarter à la transition $S_A - S_C^*_{\alpha}$, vers 115 °C. Le pas augmente en valeur absolue à partir de cette transition (②). Il diverge, puis s'inverse à 114 °C (③) ; il diminue (④) alors jusqu'à 0,1 μm à 110 °C.

A 109,8 °C se produit la transition vers la phase $S_C^*_{FI2}$ (⑤), et les franges se transforment en défauts de double période 0,04 μm .

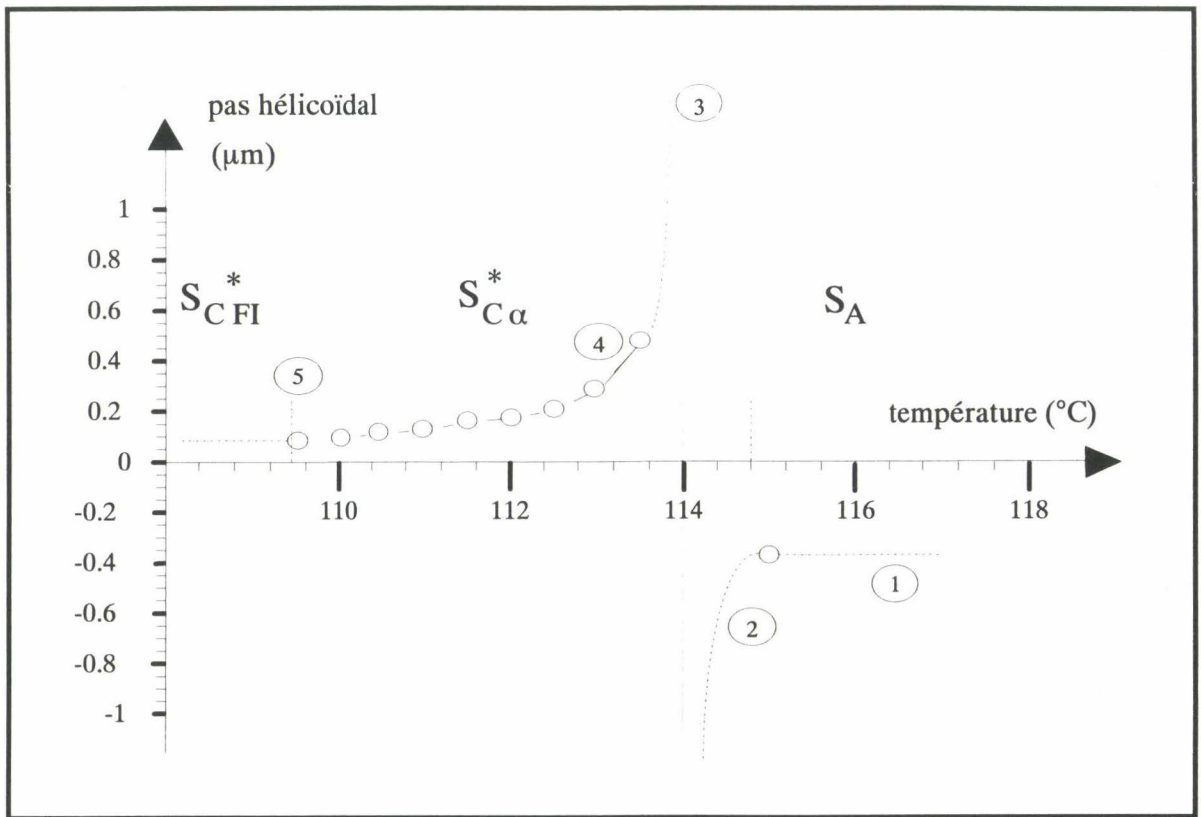


Figure III.4 : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température en phase $S_{C\alpha}^*$ pour $n = 9$, en refroidissant, à partir de la phase S_A .

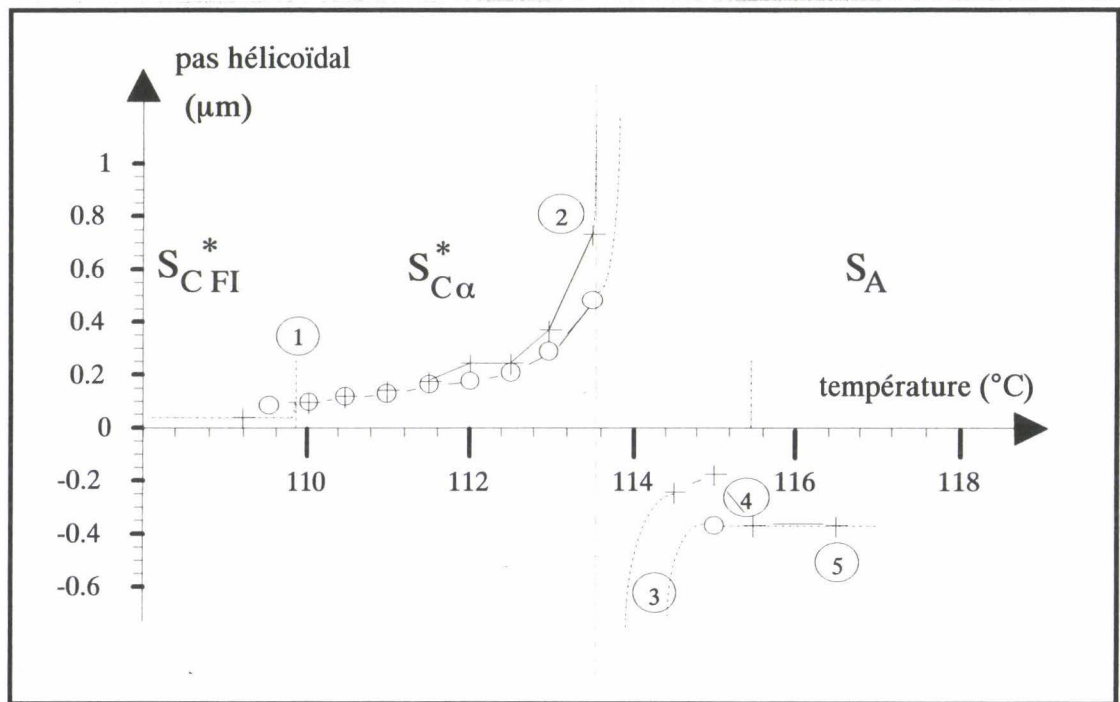


Figure III.5a) : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C\alpha}^*$ pour $n = 9$, en chauffant (+) à partir de la phase $S_{C\text{FI}}^*$. La courbe obtenue au refroidissement est présentée à nouveau pour permettre la comparaison.

Les figures suivantes III- 5 a) b) c) montrent le comportement du produit au chauffage ; il dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. Plus la température atteinte au refroidissement est basse, plus la période des défauts observés en phase SC^*_{FI2} est grande, ce qui influe sur le comportement du pas en phase SC^*_α .

- Si l'on arrête le refroidissement en phase SC^*_{FI2} : figure III-5 a).

Au refroidissement, les défauts de la phase SC^*_{FI2} sont directement produits par les franges observées à la limite de la phase SC^*_α ; ils se figent dès que la transition est complète, et ne subiront aucun mouvement dans le domaine d'existence de la phase SC^*_{FI2} . Si l'on remonte, ils restent immobiles jusqu'à la transition vers la phase SC^*_α . Ils sont très serrés ; leur double période est de $0,04 \mu\text{m}$.

Si l'on chauffe, à $109,7 \text{ }^\circ\text{C}$ elle augmente brusquement à $0,1 \mu\text{m}$, et les défauts se transforment en franges. Il s'agit de la transition $SC^*_{FI2} - SC^*_\alpha$ (①).

Le pas, alors d'une valeur de $0,1 \mu\text{m}$, augmente avec la température, diverge (②) et s'inverse à $113,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il diminue ensuite (③), jusqu'à $115 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,18 \mu\text{m}$ puis augmente jusqu'à $0,36 \mu\text{m}$ à $115,6 \text{ }^\circ\text{C}$ (④). A partir de $115,6 \text{ }^\circ\text{C}$, transition vers la phase S_A , les franges se figent et se transforment en défauts peu visibles (⑤).

- Si l'on arrête le refroidissement en phase SC^*_{FI1} : figure III- 5 b).

Au refroidissement, les défauts, immobiles en phase SC^*_{FI2} , s'écartent progressivement quand on entre en phase SC^*_{FI1} , à partir de $95 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. Leurs mouvements cessent dès que l'on chauffe à nouveau, pour reprendre quand on atteint la phase SC^*_{FI2} , à $97 \text{ }^\circ\text{C}$. Leur période continue alors à augmenter, jusqu'à une double période de $0,14 \mu\text{m}$ à $108 \text{ }^\circ\text{C}$.

Au chauffage, à $109,7 \text{ }^\circ\text{C}$, la période augmente brusquement, et les défauts se transforment en franges : il s'agit de la transition vers la phase SC^*_α . Le pas est alors de $0,24 \mu\text{m}$ (①) ; il continue à augmenter avec la température, et diverge (②). Il s'inverse à $111,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (deux degrés au-dessous du cas précédent).

Le pas décroît ensuite progressivement (③), de $0,5$ à $0,1 \mu\text{m}$ entre 112 et $115 \text{ }^\circ\text{C}$. Une légère augmentation (④) précède le passage à la phase S_A où les franges se figent et s'effacent (⑤).

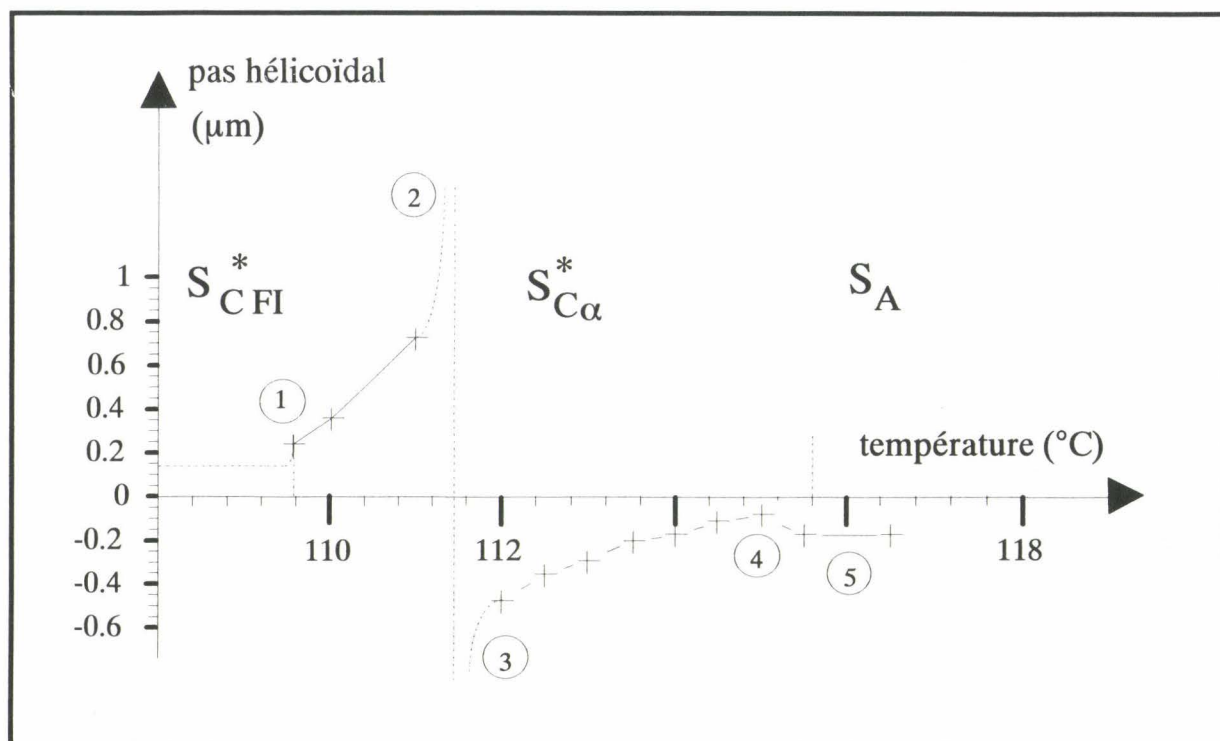


Figure III.5b) : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^*\alpha}$ pour $n = 9$, en chauffant (+), à partir S_{C^*FI} .

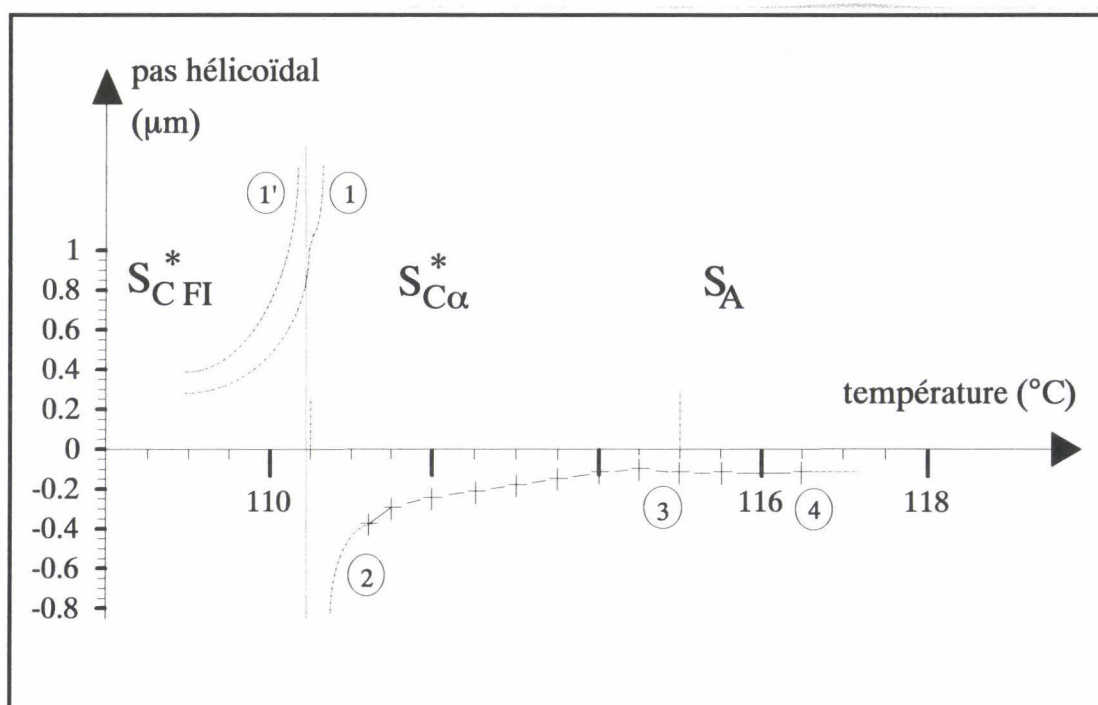


Figure III.5c) : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^*\alpha}$ pour $n = 9$, en chauffant (+), à partir de la phase S_{C^*A} .

- Si l'on arrête le refroidissement en SC^*_A : figure III 5 c).

Au refroidissement, les défauts, immobiles en phase SC^*_{FI2} , s'écartent dans tout le domaine de la phase SC^*_{FI1} , et sont à nouveau immobiles en phase SC^*_A . Lorsqu'on remonte après être passé en phase SC^*_A les défauts sont immobiles en phase SC^*_{FI1} , et s'écartent encore en phase SC^*_{FI2} . Vers 109 °C on a donc une période très élevée.

En chauffant, on observe soit une augmentation rapide de la période à partir d'une valeur élevée, et la divergence du pas juste après le passage en phase SC^*_α (①), soit la divergence de la période en phase SC^*_{FI2} (②), et son inversion à la transition vers la phase SC^*_α .

Après l'inversion, le pas diminue (③), jusqu'à 0,09 μm . Il augmente légèrement à l'approche de la phase S_A (④). A la transition vers la phase S_A , à 115 °C, les franges se figent et s'estompent progressivement (⑤).

En conclusion, l'histoire thermique de l'échantillon n'a pas d'influence sur l'évolution du pas en fonction de la température lors d'un refroidissement débuté en phase S_A . Elle est par contre très importante au chauffage. Les défauts de la phase SC^*_{FI} réagissent dans deux cas : ils s'écartent à température décroissante dans la phase SC^*_{FI1} , et à température croissante dans la phase SC^*_{FI2} , s'il y a eu passage en phase SC^*_{FI1} avant. Par ailleurs, le pas en phase SC^*_α , juste à la transition $SC^*_{FI} - SC^*_\alpha$, est induit par la période des défauts en phase SC^*_{FI2} , ou lui est supérieur. Il dépend donc directement de la phase atteinte au refroidissement.

Enfin, en phase SC^*_α , la température d'inversion du pas est d'autant plus basse que le pas à basse température est important, ce qui est déterminé par la phase atteinte au refroidissement, avant le cycle de chauffage.

III - 2 - 1 - 3 pour n = 10

Le composé considéré présente dans sa séquence une phase SC^* d'étendue faible : 1 °C. Cependant, il arrive que cette phase disparaisse. Plusieurs cycles d'observation ont donc été effectués. Dans un premier temps, le cycle, au chauffage, est débuté en phase SC^* . Dans un second temps, quand la phase SC^* a disparu, quatre cycles différents sont décrits ; ils débutent tous en phase SC^*_{FI2} au chauffage, mais la période des défauts SC^*_{FI} augmentant avec le vieillissement de l'échantillon, le pas à la transition SC^*_{FI2} est de plus en plus grand.

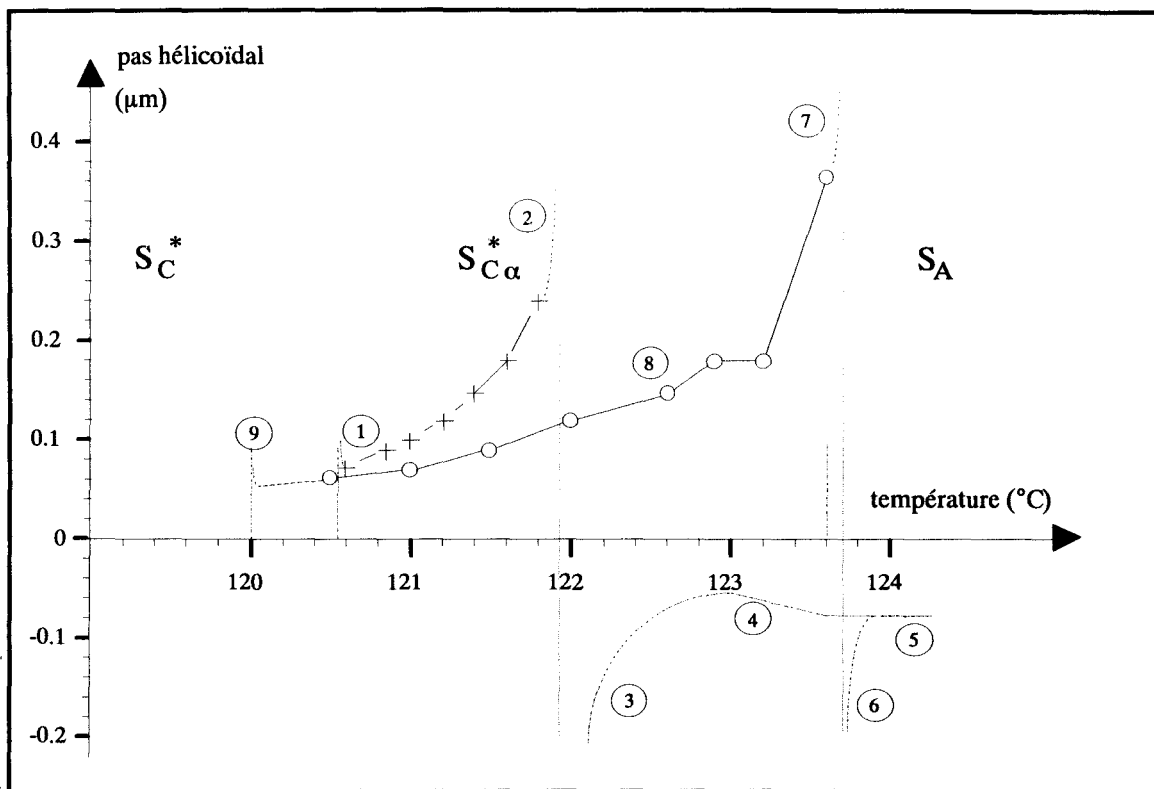


Figure III.6 : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^* \alpha}$, pour $n = 10$, en refroidissant ($^{\circ}$), à partir de la phase S_A , et en chauffant ($+$), à partir de la phase S_{C^*} . Les branches (3)-(4)-(5), et (5)-(6) sont en pointillés car aucune mesure précise n'a pu être effectuée.

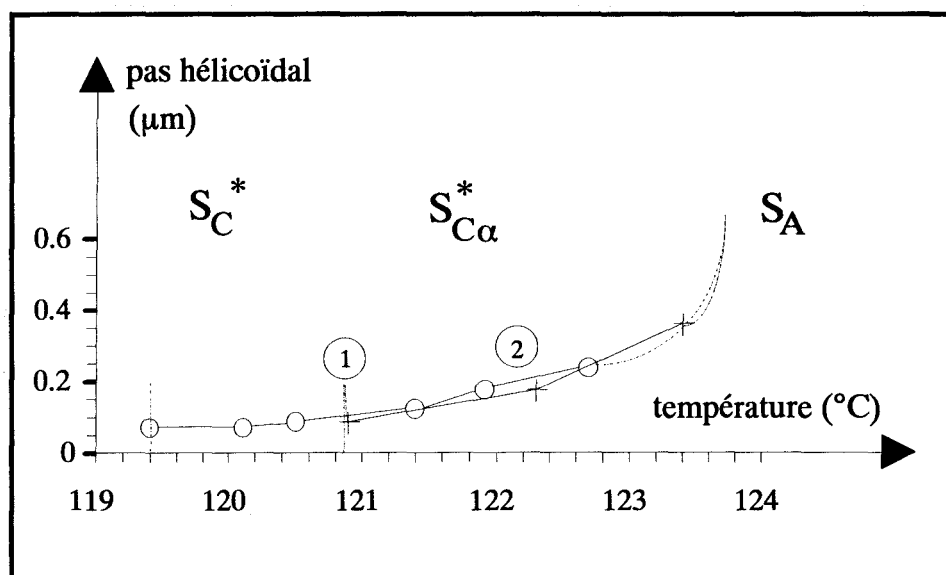


Figure III.7 : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^* \alpha}$, pour $n = 10$, en chauffant ($+$) à partir de la phase S_{C^*} , et en refroidissant ($^{\circ}$) à partir de la phase S_A .

Les figures III-6 et III-7 donnent le comportement du pas quand la phase S_C^* est encore présente; deux types d'évolution ont été observés, respectivement avec une hystérésis et une inversion du pas, et sans hystérésis ni inversion.

Sur la figure III-6, en chauffant, à la transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$, les franges se forment très vite dans le front de transition, et se serrent (①). Le pas diminue alors très rapidement, et se stabilise à $0,07 \mu\text{m}$ à $120,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Puis il augmente jusqu'à $0,24 \mu\text{m}$ à $121,9 \text{ }^\circ\text{C}$, et diverge (②). Il s'inverse et diminue (③), jusqu'à $123 \text{ }^\circ\text{C}$. De 123 à $123,6 \text{ }^\circ\text{C}$, il augmente légèrement, juste avant la transition vers la phase S_A (④); à la transition, les franges se figent et s'estompent (⑤).

En refroidissant, en phase S_A , les franges, dont la présence est due à un effet mémoire, sont immobiles et difficilement visibles (⑥). A la transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$, à $123,8 \text{ }^\circ\text{C}$, le pas commence à augmenter (⑦), et diverge très vite. A $122,7 \text{ }^\circ\text{C}$ il s'inverse (⑧) et diminue (⑨) jusqu'à $0,06 \mu\text{m}$, à $120,5 \text{ }^\circ\text{C}$; la transition vers la phase S_C^* a lieu vers $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Le pas subit une augmentation quand arrive le front de transition (⑩).

Sur la figure III-7, en chauffant, à la transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$ les franges se forment très vite et se serrent (①), ce qui indique une diminution du pas très rapide. Il atteint une valeur de $0,09 \mu\text{m}$ à $120,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Puis il augmente (②), atteignant une valeur de $0,36 \mu\text{m}$ à $123,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Ensuite, les franges continuent à s'écarter, ce qui montre l'existence d'une divergence, puis elles s'estompent.

En refroidissant le comportement du cristal liquide est réversible. Le pas diminue, passant de $0,24 \mu\text{m}$ à $122,7 \text{ }^\circ\text{C}$, à $0,07 \mu\text{m}$ à $119,4 \text{ }^\circ\text{C}$, température de transition vers la phase $S_C^*_{FI2}$.

La phase S_C^* disparaît relativement vite, ici dès le premier refroidissement. Les expériences rapportées ensuite ont été faites sur le même échantillon; plus ce dernier vieillit, plus la période en phase $S_C^*_{FI2}$ est importante, ce qui influe sur le comportement du pas en phase $S_C^*_{\alpha}$.

- La courbe III-8 a) décrit l'expérience où la double période en phase $S_C^*_{FI}$ est de $0,07 \mu\text{m}$.

En chauffant : les défauts, en phase $S_C^*_{FI}$ sont serrés, avec une double période de $0,07 \mu\text{m}$ à $120,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (①). A la transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$, à $120,4 \text{ }^\circ\text{C}$, ils se transforment en franges et le pas vaut $0,07 \mu\text{m}$; il augmente alors (②), atteignant $0,36 \mu\text{m}$ à $123,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Les franges s'estompent à partir de $123,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

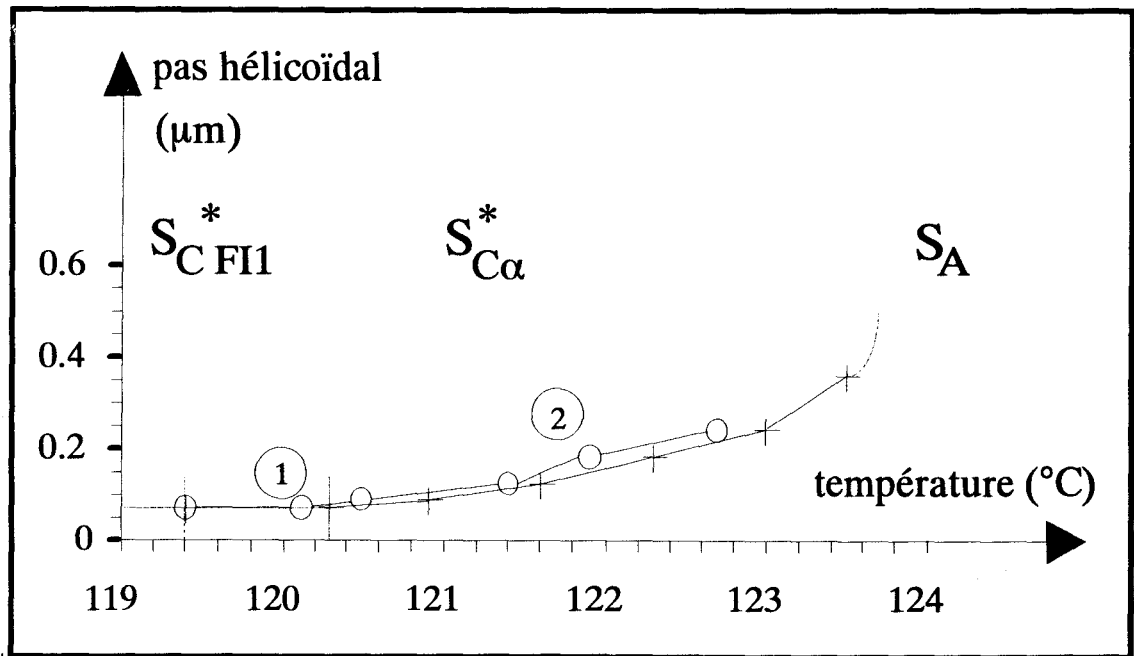


Figure III.8a) : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C_{\alpha}}^*$, pour $n = 10$, en chauffant (+) à partir de la phase $S_{C_{FI}}^*$, et en refroidissant (°) à partir de la phase S_A . La double période en $S_{C_{FI}}^*$ est initialement de $0.07 \mu\text{m}$.

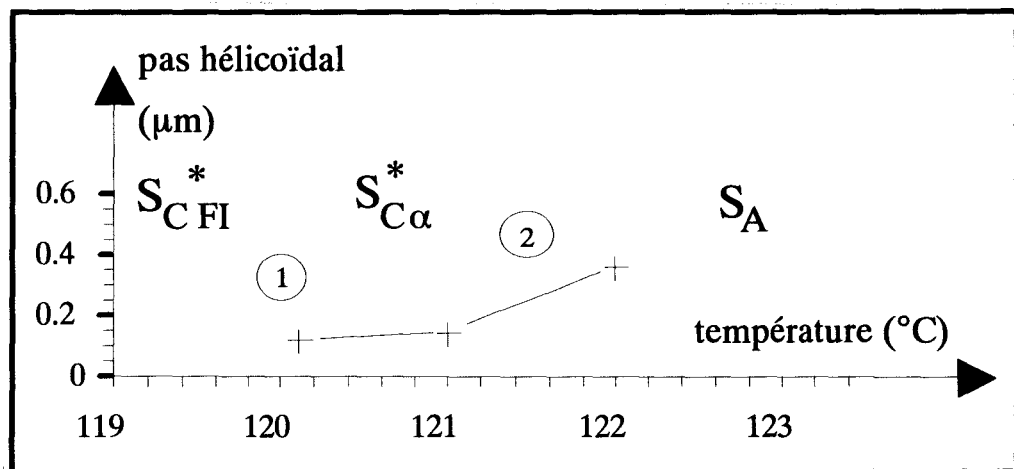


Figure III.8b) : Evolution du pas hélicoïdale en fonction de la température, en phase $S_{C_{\alpha}}^*$, pour $n = 10$, en chauffant (+) à partir de la phase $S_{C_{FI}}^*$. La double période en $S_{C_{FI}}^*$ est initialement de $0.12 \mu\text{m}$.

En refroidissant : le comportement du cristal liquide est réversible. Le pas diminue, passant de $0,26 \mu\text{m}$ à $122,7 \text{ }^\circ\text{C}$ à $0,07 \mu\text{m}$ à $119,4 \text{ }^\circ\text{C}$, température de transition vers la phase S_{C^*FI} .

Aucune inversion n'a été remarquée.

- La courbe III-8 b) décrit l'expérience où la double période en phase S_{C^*FI} est de $0,12 \mu\text{m}$.

La courbe a la même allure que dans le cas précédent, mais elle est traduite vers les pas plus élevés. Aucune divergence n'a été remarquée.

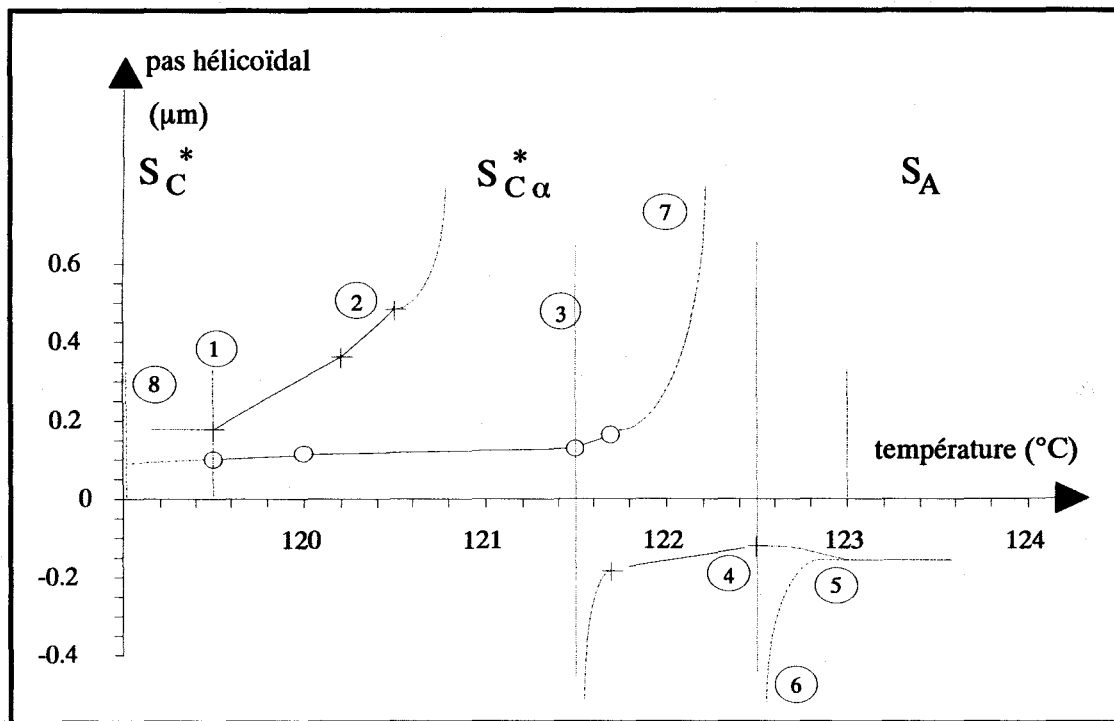


Figure III.8c) : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^*\alpha}$, pour $n = 10$, en chauffant (+) à partir de la phase S_{C^*FI} , et en refroidissant (°) à partir de la phase S_A . La double période en phase S_{C^*FI} est initialement de $0,18 \mu\text{m}$.

- La courbe III-8 c) décrit l'expérience où la double période en phase S_{C^*FI} est de $0,18 \mu\text{m}$.

En chauffant, à la transition $S_{C^*FI2} - S_{C^*\alpha}$, le pas est de $0,18 \mu\text{m}$ (①). Il augmente avec la température (②), diverge et s'inverse à $121,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (③). Puis il diminue, augmente légèrement (④) juste avant la transition vers la phase S_A . En phase S_A , les franges se figent et s'estompent ensuite progressivement (⑤).

En refroidissant, les franges, au départ floues (⑤), se précisent et commencent à s'écarter, ce qui marque la transition vers la phase $S_{C^* \alpha}$. Le pas augmente (⑥), diverge et s'inverse à 122,5 °C (⑦). Il diminue alors jusqu'à 0,07 μm à 119,5 °C et varie peu jusqu'à la transition vers la phase FI à 119 °C (⑧).

- La courbe III-9 décrit l'expérience où la période des défauts a divergé en phase $S_{C^* FI}$.

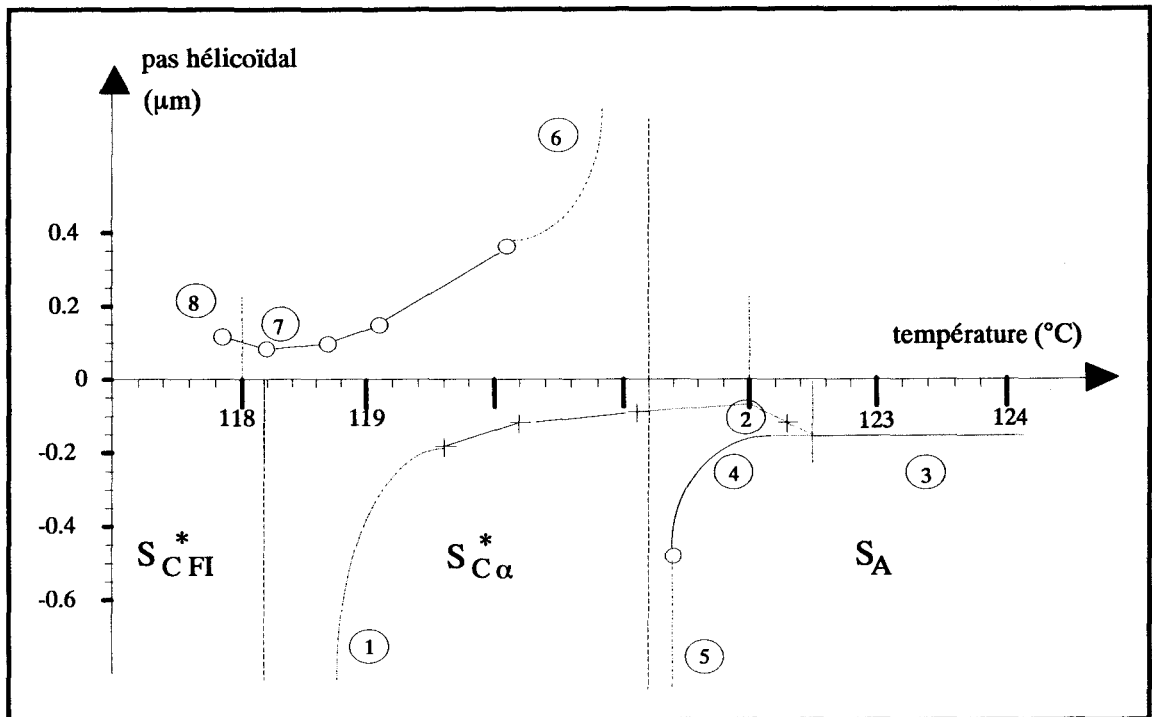


Figure III.9 : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^* \alpha}$, pour $n = 10$ en chauffant (+) à partir de la phase $S_{C^* FI}$, et en refroidissant (°) à partir de la phase S_A . La période en phase $S_{C^* FI}$ est très élevée, et diverge avant la transition vers la phase $S_{C^* \alpha}$.

En chauffant, à la transition vers la phase $S_{C^* \alpha}$ à 118,2 °C, le pas est déjà inversé. Il a une valeur importante (la surface de l'échantillon est lisse), et diminue ensuite (①). A 122 °C, il augmente un peu (②), juste avant la transition

vers la phase S_A . A 122,5 °C, température de la transition, les franges se figent et s'estompent(③).

En refroidissant, en phase S_A , les franges sont immobiles et très estompées. A 122 °C environ, le pas commence à varier (④), et augmente, pour diverger à 121,4 °C (⑤). Il s'inverse alors, prend une valeur très grande (⑥), et diminue jusqu'à 118,2 °C environ (⑦). A la transition vers la phase SC^*_{FI2} à 118 °C (⑧), les franges se transforment en défauts, et un écartement se fait lors de cette transformation.

En conclusion, le comportement en phase SC^*_α semble davantage influencé par le vieillissement de l'échantillon, que par l'histoire thermique proprement dite, comme pour $n = 9$. On remarque cependant certaines ressemblances entre les deux produits.

Comme pour $n = 9$, le pas en phase SC^*_α juste après la transition $SC^*_{FI} - SC^*_\alpha$, dépend de la double période des défauts visibles en phase SC^*_{FI} . Si l'on démarre d'un pas petit, on observe une divergence sans inversion, celle-ci semblant rejetée à haute température dans le domaine S_A . Pour un pas initial moyen, on observe l'inversion au milieu de l'intervalle de température ; pour un pas élevé, l'inversion a lieu à la transition $SC^*_{FI} - SC^*_\alpha$, et le pas mesuré en phase SC^*_α est déjà inversé. De même que pour $n=9$, plus le pas initial est grand, plus la température de divergence est basse.

En revanche, contrairement à $n = 9$, seul le vieillissement de l'échantillon semble faire augmenter ce pas, et l'on n'observe pas d'inversion pour un pas initial faible, mais seulement une divergence.

Enfin, le vieillissement semble être aussi la cause de la disparition de la phase SC^* ; cependant, aucune règle permettant de la prévoir n'a pu être établie, si ce n'est l'étroitesse du domaine d'existence de la phase SC^* pour ce composé : 1 °C.

III-2-1-4-pour n = 11

La figure III-10 donne le comportement du pas pour $n = 11$, en chauffant et en refroidissant.

En chauffant : les franges sont déjà formées en phase SC^* : quand la température augmente, elles s'écartent, divergent, disparaissent, puis se reforment et se serrent, en passant par différentes couleurs. Juste avant la transition vers la phase SC^*_α , elles sont violettes, et deviennent incolores, ce qui marque la transition, à 127,5 °C. On considère que le pas est déjà inversé. Le pas vaut alors 0.18 μm en valeur absolue (①). Il diminue jusqu'à 128,5 °C, et

augmente ensuite jusqu'à 128,7 °C (②), où il se fige (③). On passe alors en phase S_A .

En refroidissant : en phase S_A , les franges sont assez floues et immobiles. A 128,4 °C (④), à la transition vers la phase $S_{C^* \alpha}$, le pas commence à augmenter, assez régulièrement ; puis l'augmentation s'accélère, vers 128,1 °C, et il diverge, à 127,1 °C (⑤). La transition vers la phase S_{C^*} a lieu à cette température ; les franges se reforment. Elles sont violettes au départ, et changent de couleurs en se resserrant.

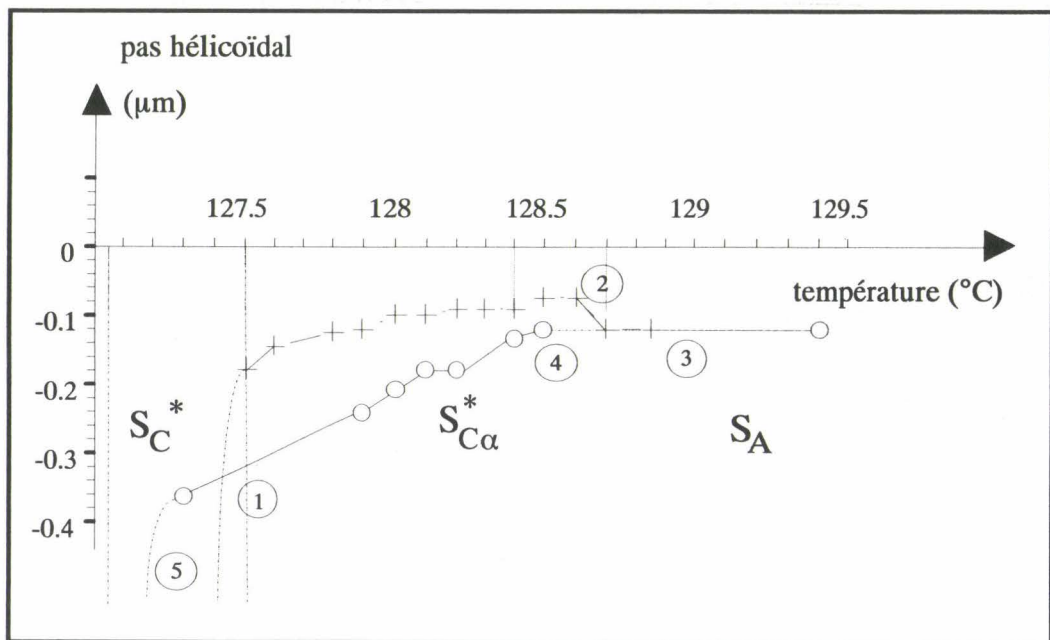


Figure III.10 : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_{C^* \alpha}$, pour $n = 11$, en chauffant (+) à partir de la phase S_{C^*} , et en refroidissant (°) à partir de la phase S_A .

Remarque :

L'écartement des franges, et le fait qu'elles divergent, ne semblent pas indiquer seulement une inversion du pas, mais seraient plutôt dus à la combinaison de différents phénomènes, par exemple un battement entre les franges d'ellipticité et une période donnée par des fils de Grandjean-Cano immobilisés.

III-2-2 Bilan

Aucune des méthodes de caractérisation appliquées à la phase SC^*_α n'avait permis de montrer directement la présence d'une hélice dans la structure. Les résultats obtenus auparavant sont en effet des conséquences de la structure de la phase, mais ne donnent pas accès à l'organisation des molécules dans le volume de cristal liquide. Les franges de Friedel, manifestation directe de la torsion, montrent que la phase SC^*_α est hélicoïdale. Les phénomènes optiques observés étant dûs à une moyenne, ils ne permettent cependant pas de déterminer avec certitude la façon dont les molécules se placent d'une couche à l'autre.

Les mesures du pas d'hélice et l'observation de gouttes pseudo-homéotropes ont apporté d'autres résultats, qui peuvent être utiles à la détermination de la structure de la phase SC^*_α . Ces résultats se divisent en deux points, qui seront développés dans la suite de ce paragraphe.

III-2-2-1 Les valeurs atteintes par le pas

- Le pas hélicoïdal peut atteindre des valeurs très petites : jusqu'à $0,05 \mu\text{m}$ pour tous les produits considérés. Les molécules mesurant environ 50 \AA , une telle valeur de pas signifie que dans une hélice régulière (comme celle qui se développe en phase SC^*), une rotation de 2π se fait sur dix couches smectiques environ. La variation azimutale entre deux couches consécutives est alors d'environ 36° . De telles valeurs de pas n'avaient jamais été obtenues auparavant, ce qui explique aussi la nécessité d'élaborer une nouvelle méthode de mesure pour ce type de composés.

Le pas d'hélice atteint également des valeurs importantes à l'échelle de nos échantillons ; pour les composés $n = 8$ à 10 , il diverge, et le sens de torsion s'inverse.

- La pas passe d'ailleurs continûment de valeurs très petites à des valeurs grandes, et traverse l'intervalle de pas donnant de la réflexion sélective située dans le domaine du visible. Pour de tels pas, et une structure hélicoïdale comparable à celle de la phase SC^* , le cristal liquide devrait être vivement coloré. L'absence de couleurs des échantillons observés n'est donc pas due à l'ordre du pas, mais à la structure même de la phase SC^*_α .

III-2-2-2 Une hélice mal définie

L'hélice en phase SC^*_α ne semble pas bien définie, à la surface des échantillons comme avec la température.

- Les réseaux de franges de Friedel s'étendent sur des domaines réduits de l'échantillon ; ils ne sont pas définis sur une grande distance, comme c'est le cas en phase S_C^* . Sur la goutte, plusieurs épacentres - d'où naissent les franges - sont visibles en des endroits très voisins, et peuvent présenter des comportements contradictoires.
- Les mesures du pas en fonction de la température ne donnent pas une courbe $p = f(T)$ bien déterminée et réversible, comme dans les autres phases de composés chiraux. On observe cependant toujours le même type d'évolution, mais il apparaît des variations induites par l'histoire thermique de l'échantillon. Différents facteurs interviennent :

→ *l'âge de la préparation.*

Pour le composé $n = 10$, l'inversion disparaît et laisse place à une simple augmentation de pas, réversible avec la température - tout se passe comme si le pas ne décrivait qu'une petite partie de l'augmentation, s'arrêtant avant la divergence, sur un intervalle de température correspondant toujours au domaine d'existence de la phase. Pour le composé $n = 8$, au refroidissement, le vieillissement de l'échantillon fait disparaître la branche de torsion positive ; la branche de torsion négative apparaît toujours à la température observée sur un échantillon frais.

→ *la température atteinte lors du cycle de mesure.*

Si le refroidissement ou le chauffage est interrompu en phase $S_C^*_{\alpha}$, avant d'avoir atteint la transition vers la phase suivante, des évolutions différentes sont observées.

Pour $n = 8$, si le chauffage est inversé avant $81\text{ }^{\circ}\text{C}$, le comportement du pas est réversible (le pas suit au refroidissement le chemin du chauffage, avec toutefois une hystérésis). Si le chauffage est inversé après $81\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'inversion a lieu - comme lorsque la phase S_A est atteinte ; la branche de torsion positive est cependant plus étroite.

→ *Les phases basse température atteintes au refroidissement, avant le chauffage vers la phase $S_C^*_{\alpha}$.*

Si la dernière phase traversée avant la phase $S_C^*_{\alpha}$ est une phase S_C^* ou $S_C^*_A$, l'évolution du pas avec la température en phase $S_C^*_{\alpha}$ n'est pas affectée par les phases basse température atteintes auparavant. Il en est de même lors du refroidissement, après passage dans la phase S_A .

Si le composé étudié présente une transition $SC^*_{FI} - SC^*_\alpha$ directe, l'influence de la phase atteinte - SC^*_{FI2} , SC^*_{FI1} , ou SC^*_A - est manifeste. Plus la phase atteinte est basse température, plus le pas mesuré à la transition vers SC^*_α est important. Et l'inversion de torsion a lieu d'autant plus vite que le pas à la transition est grand. C'est ce qui a été observé pour le composé $n = 9$.

Trois comportements principaux se sont dégagés de l'étude des différents composés :

- l'inversion de torsion a lieu au chauffage comme au refroidissement. La torsion est positive (de même signe qu'en phase SC^*) à basse température, et devient négative (de même signe qu'en phase SC^*_A) à haute température (composés $n = 8, 9, 10$).

- l'inversion de torsion disparaît au profit d'une simple augmentation de pas (composé $n = 10$) ; il semble que seule la branche basse température, sans l'inversion, soit alors observée.

- l'inversion de torsion disparaît au profit d'une simple diminution du pas, en valeur absolue (composés $n = 8, 9, 11$) ; il semble alors que seule la branche haute température soit observée.

La structure hélicoïdale est donc toujours présente dans la phase SC^*_α , mais elle est extrêmement sensible aux phases traversées, aux températures atteintes. Plusieurs modèles peuvent être appliqués à cette phase. Les paragraphes suivants les exposent, et les confrontent aux résultats des mesures de pas en fonction de la température.

III-3 Quelle structure pour la phase SC^*_α ?

III-3-1 Modèles existants

Les méthodes classiques d'étude structurale n'ayant pas donné d'information déterminante sur l'organisation des molécules en phase SC^*_α , plusieurs modèles décrivant la phase sont en accord avec les résultats de certaines expériences. Le but de cette partie est d'exposer les différents modèles existants ou applicables à la phase SC^*_α , et de les confronter aux résultats des mesures de pas.

III-3-1-1 Phase S_C^* de très petit pas.

Les mesures électrooptiques effectuées par P. Cluzeau sur la phase $S_C^*_{\alpha}$ (pour des composés d'une série tolane [56] et d'une série thiobenzoate [55]) ont montré que deux pics de polarisation sont obtenus en signal triangulaire, sur une demi-période. La littérature attribue généralement ce comportement à une structure antiferroélectrique. Cependant, il peut être compatible avec d'autres types de structure. C'est le cas pour une phase S_C^* de très petit pas. On part à champ nul d'une hélice enroulée. En champ croissant, l'hélice se déroule quand on atteint une valeur E_d du champ. En champ décroissant positif, quand le champ n'est plus assez fort pour la maintenir déroulée, l'hélice se réenroule. Lorsque le champ diminue encore (en champ négatif), l'hélice est déroulée à partir d'une valeur (E_d) du champ, et se réenroule lors de l'augmentation du champ. On obtient donc deux pics de polarisation et trois états distincts pour une demi-période du champ appliqué. Voyons maintenant si cette hypothèse, où la phase $S_C^*_{\alpha}$ serait une phase S_C^* de très petit pas, est compatible avec nos observations de l'évolution du pas avec la température. Le pas en phase $S_C^*_{\alpha}$ atteint effectivement des valeurs très faibles. La variation de l'azimut entre deux couches consécutives étant très importante (plus de 30°) et l'angle d'inclinaison étant faible, les interactions entre les molécules correspondantes pourraient être moins fortes, et les angles azimutaux moins bien définis. On obtiendrait alors une hélice un peu irrégulière, avec un comportement thermique où $p = f(T)$ n'est pas rigoureusement défini. Cette mauvaise définition de l'hélice pourrait par ailleurs expliquer l'absence de couleurs de réflexion sélective pour certaines valeurs du pas. En effet, la réflexion sélective de la lumière suppose un accord de phase parfait des ondes réfléchies, donc une hélice parfaite. Ce modèle permet de comprendre la mauvaise définition de pas, et l'absence de couleurs. Par contre, il ne permet pas d'interpréter les inversions de torsion observées, ni d'expliquer pourquoi le pas, très petit, augmente brusquement et s'inverse au milieu du domaine d'existence de la phase.

L'hypothèse d'une phase S_C^* de très petit pas ne rend donc pas compte de tous les résultats expérimentaux.

III-3-1-2 Modèles amenant à une réorientation azimutale

Trois modèles élaborés à partir de la théorie de Landau des transitions de phases sont présentés ici. Le plus ancien, proposé par Orihara [26], a inspiré les

deux autres, élaborés par Zeks et Cepic [42, 43] d'une part, et Lorman [27, 28, 29] d'autre part. Dans un premier temps, nous présentons les différents modèles structuraux. Leur confrontation aux résultats expérimentaux nécessitant la définition de certains paramètres, elle sera effectuée par la suite, pour les deux derniers modèles, qui tiennent compte de la chiralité, et proposent des structures complètement définies.

III-3-1-2-1 Modèle bicouche d'Orihara et Ishibashi

Orihara et Ishibashi ont proposé un développement de l'énergie de Landau dès 1991 [26]. Le but en était d'expliquer l'existence d'un champ seuil élevé en phase S_C^*A , et le mécanisme de transition vers la phase S_C^*A .

Le développement de Landau est fondé sur le choix de deux paramètres d'ordre, ξ_a et ξ_f (a désignant l'ordre antiferroélectrique, f l'ordre ferroélectrique).

$$\xi_a = \frac{\xi_1 - \xi_2}{2}$$

$$\xi_f = \frac{\xi_1 + \xi_2}{2} \quad \text{avec} \quad \xi_i = (-n_{iy} \ n_{iz} ; n_{ix} \ n_{iz})$$

Les termes n_{ix} , n_{iy} , n_{iz} sont les coordonnées des directeurs dans un repère dont l'axe z correspond à l'axe hélicoïdal, et les axes x et y sont situés dans le plan des couches. ξ_i est un vecteur du plan (Oxy), perpendiculaire à la projection de la molécule dans ce plan, représentant donc l'orientation des molécules dans les couches paires et impaires.

Le développement de l'énergie libre de Landau ne prend pas en compte les modulations engendrées dans la structure, en particulier pour la chiralité.

On obtient finalement trois phases homogènes de basse symétrie :

- une phase ferroélectrique : $\xi_f \neq 0$ et $\xi_a = 0$
- une phase antiferroélectrique : $\xi_a \neq 0$ et $\xi_f = 0$
- une phase ferriélectrique : $\xi_f \neq 0$ et $\xi_a \neq 0$

Deux structures sont possibles pour cette dernière phase :

- les angles d'inclinaison des couches paires et impaires ne sont pas égaux, et les molécules de deux couches consécutives forment un angle de 180° (figure III-11a).

- l'angle d'inclinaison est le même pour toutes les couches, et la variation d'angle azimutal entre deux couches consécutives est inférieure à 180° (figure III-11b).

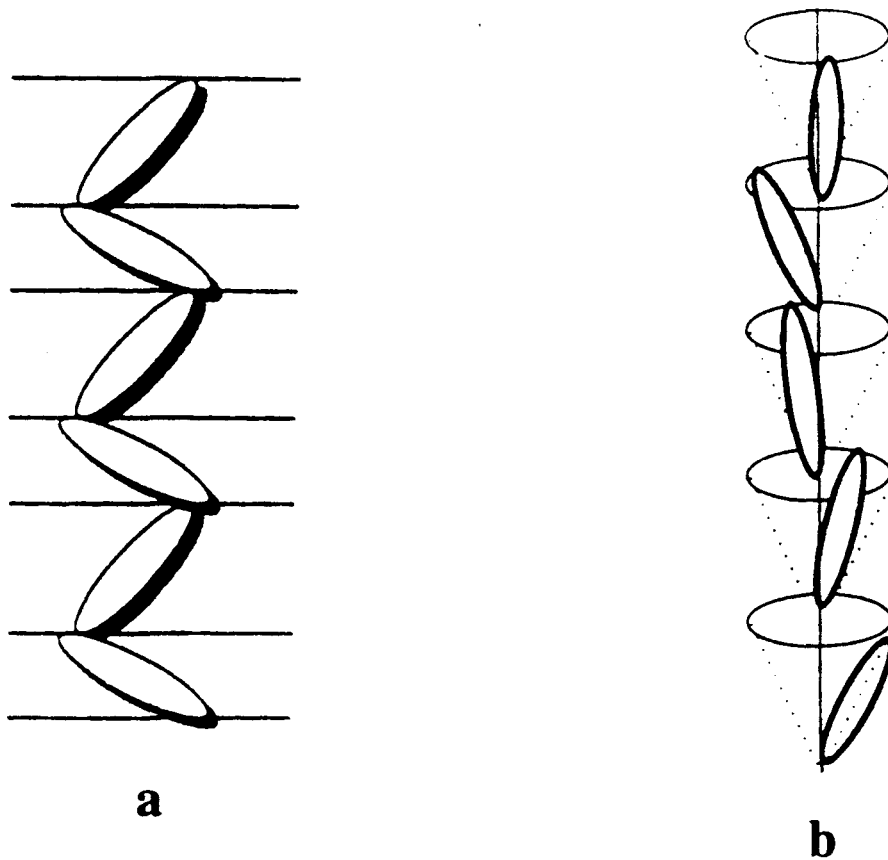


Figure III-11a) et b) : Modèles de structure pour la phase ferroélectrique, d'après le modèle phénoménologique proposé par Orihara et Ishibashi.

La première structure proposée est incompatible avec les résultats de diffraction RX, qui montrent que l'angle d'inclinaison varie régulièrement avec la température, et avec z (le long de l'axe hélicoïdal).

La deuxième structure sera considérée dans le paragraphe suivant ; on la retrouve en effet dans le modèle structural de Lorman.

III-3-1-2-2 Modèle bicouche proposé par Lorman

Lorman [27, 28, 29] reprend les paramètres d'ordre donnés par Orihara et Ishibashi, et développe un nouveau modèle incluant la chiralité, dans le but d'expliquer le passage entre les phases S_C^*A et S_C^* .

Pour décrire phénoménologiquement les phases considérées, il introduit le vecteur $\vec{\eta}_i = (-n_{iy}, n_{iz}, n_{ix}, n_{iz})$ avec i l'indice de la couche smectique considérée. (Ce vecteur est le même que celui apparaissant dans le modèle d'Orihara et Ishibashi). Dans le modèle bicouche, deux combinaisons linéaires de ces vecteurs sont introduites dans l'énergie libre :

$$\vec{\eta}_F = \frac{\vec{\eta}_1 + \vec{\eta}_2}{2}$$

$$\text{et } \vec{\eta}_A = \frac{\vec{\eta}_1 - \vec{\eta}_2}{2}$$

L'angle d'inclinaison restant presque constant dans les phases antiferro, ferro et ferriélectriques, on peut se placer dans l'approximation conique, dans laquelle les molécules tournent sur un cône d'angle au sommet 2θ , fixé. $\vec{\eta}_i$ peut alors s'écrire :

$\vec{\eta}_i = \eta_0(\cos\phi_i, \sin\phi_i)$ avec ϕ_i l'angle azimutal sur la $i^{\text{ème}}$ couche, et η_0 constant. On note $\phi = \frac{\phi_i + \phi_{i+1}}{2}$ et $\psi = \frac{\phi_i - \phi_{i+1}}{2}$.

Le développement de l'énergie libre jusqu'au sixième degré, et en tenant compte des termes représentant la chiralité, montre que trois types de phase sont possibles :

- une phase ferroélectrique, avec $\psi = 0$.
- une phase antiferroélectrique, avec $\psi = \frac{\pi}{2}$.
- une phase ferriélectrique, avec ψ variant avec la température entre 0 et $\frac{\pi}{2}$.

Par ailleurs, la structure hélicoïdale est définie par :

$$\phi = kz \text{ et } \psi = C \neq f(z)$$

Dans la structure obtenue, le pas hélicoïdal est donc modifié par la différence d'angle azimutal ψ entre deux couches consécutives ; ψ dépend seulement de la concentration en molécules droites et gauches, et de la température, et il est indépendant de z .

Ce modèle est appliqué initialement à la phase S_C^*FI , phase intermédiaire entre une phase ferroélectrique S_C^* et antiferroélectrique S_C^*A . Nous allons par la suite confronter la structure obtenue aux mesures de pas en phase $S_C^*\alpha$, qui est intermédiaire entre une phase S_C^* et une phase S_A , et que certains types de mesures affirment plutôt ferroélectrique à basse température, et plutôt antiferroélectrique à haute température.

III-3-1-2-3 Modèle de Zeks et Cepic

Zeks et Cepic [42, 43] prennent en compte les interactions entre plus proches voisins et entre deuxièmes plus proches voisins, et les compétitions apparaissant entre ces deux types d'interactions. Ils développent un modèle phénoménologiquement discret, dans le but d'obtenir la structure de la phase $S_C^*\alpha$.

Le vecteur $\xi_i = \theta (\cos \phi_i, \sin \phi_i)$ permet de représenter le directeur de la $i^{\text{ème}}$ couche. θ , l'angle d'inclinaison, reste constant. ϕ_i est l'angle azimutal des molécules de la $i^{\text{ème}}$ couche.

En sommant sur toutes les couches, on obtient l'expression de l'énergie libre :

$$G = \sum_j \left(\frac{a_0}{2} \bar{\xi}_j^2 + \frac{b_0}{4} \bar{\xi}_j^4 + \frac{a_1}{4} \left[(\bar{\xi}_j \cdot \bar{\xi}_{j-1}) + (\bar{\xi}_j \cdot \bar{\xi}_{j+1}) \right] + \frac{a_2}{16} \left[(\bar{\xi}_j \cdot \bar{\xi}_{j-2}) + (\bar{\xi}_j \cdot \bar{\xi}_{j+2}) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{4} f \left[(\bar{\xi}_i \times \bar{\xi}_{j-1}) + (\bar{\xi}_{j+1} \times \bar{\xi}_j) \right] \right)$$

Seul le coefficient a_0 dépend de la température. b_0 est positif, la transition de la phase S_A vers une phase inclinée étant considérée continue. Les troisième et quatrième termes (a_1 et a_2) représentent les interactions non chirales jusqu'aux deuxièmes plus proches voisins, et le dernier terme les interactions chirales entre plus proches voisins.

Dans un premier temps, les interactions dues à la chiralité sont négligées. On note $\alpha_j = \phi_{j+1} - \phi_j$ la différence d'angle azimutal entre deux couches consécutives. On considère de plus que la solution la plus simple donnée par la minimisation de l'énergie libre est telle que α_j est constant : $\alpha_j = \alpha$. G est

minimisée par rapport à θ et α . On obtient finalement quatre phases distinctes, telles que :

- a) $\theta^2 = 0$ phase S_A
 b) $\alpha = 0$ et $\theta^2 = -\frac{a_0 + a_1 + a_2}{b_0}$ phase SC^*
 c) $\alpha = \pi$ et $\theta^2 = -\frac{a_0 + a_1 + a_2}{b_0}$ phase SC^*_A
 d) et $\alpha = \arccos\left(-\frac{a_1}{a_2}\right)$ et $\theta^2 = -\frac{a_0 a_2 + a_1^2 + a_2^2}{b_0 a_2}$ phase SC^*_α

La structure donnée par a) correspond à la phase paraélectrique S_A , apparaissant lorsque la température est supérieure à la température de transition de la phase S_A vers une phase inclinée. Les phases suivantes apparaissent en dessous de la température de transition de la phase S_A vers une phase inclinée. La structure donnée par b) correspond à une phase ferroélectrique homogène, apparaissant pour a_1 et $a_2 < 0$, ou $|a_1| > a_2 > 0$; celle définie par c) correspond à la phase antiferroélectrique homogène, pour $a_1 > 0$ et $a_2 < 0$ ou $a_1 > a_2 > 0$.

La prise en compte d'interactions chirales faibles introduit dans les structures des phases SC^* et SC^*_A une modulation hélicoïdale s'étalant sur quelques centaines de couches smectiques.

La structure donnée par a) correspond à la phase paraélectrique S_A , apparaissant lorsque la température est supérieure à la température de transition de la phase S_A vers une phase inclinée. Les phases suivantes apparaissent en dessous de la température de transition de la phase S_A vers une phase inclinée. La structure donnée par b) correspond à une phase ferroélectrique homogène, apparaissant pour a_1 et $a_2 < 0$, ou $|a_1| > a_2 > 0$; celle définie par c) correspond à la phase antiferroélectrique homogène, pour $a_1 > 0$ et $a_2 < 0$ ou $a_1 > a_2 > 0$.

La prise en compte d'interactions chirales faibles introduit dans les structures des phases SC^* et SC^*_A une modulation hélicoïdale s'étalant sur quelques centaines de couches smectiques.

La phase SC^*_α , donnée par la solution d), apparaît quand $a_2 > 0$ et $-a_2 < a_1 < a_2$. Lorsque la chiralité est prise en compte, un seul sens de torsion est possible. L'angle d'inclinaison est constant, la différence d'angle azimutal entre deux couches consécutives est imposée par la valeur de α , et la modulation

hélicoïdale s'étend seulement sur quelques couches. La figure III-12 montre la structure ainsi obtenue, et la figure III-13 l'évolution de α en fonction du rapport $\frac{a_1}{a_2}$ [57]. On obtient finalement une phase SC^* de très petit pas, dont α peut varier de 0 à π avec la température, ce qui rejoint la réorientation azimuthale proposée par Lorman pour la phase SC^*_{FI} .

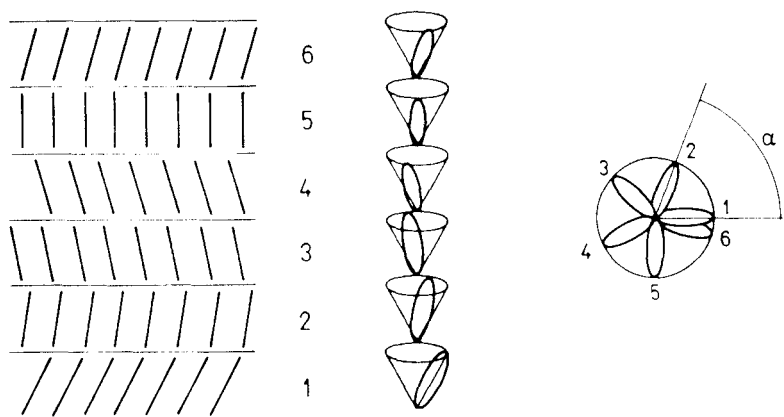


Figure III.12 : Structure de la phase SC^*_α , d'après le modèle de Zeks et Cepic [42]. Lorsque la chiralité est prise en compte, le sens de l'hélice est fixé.

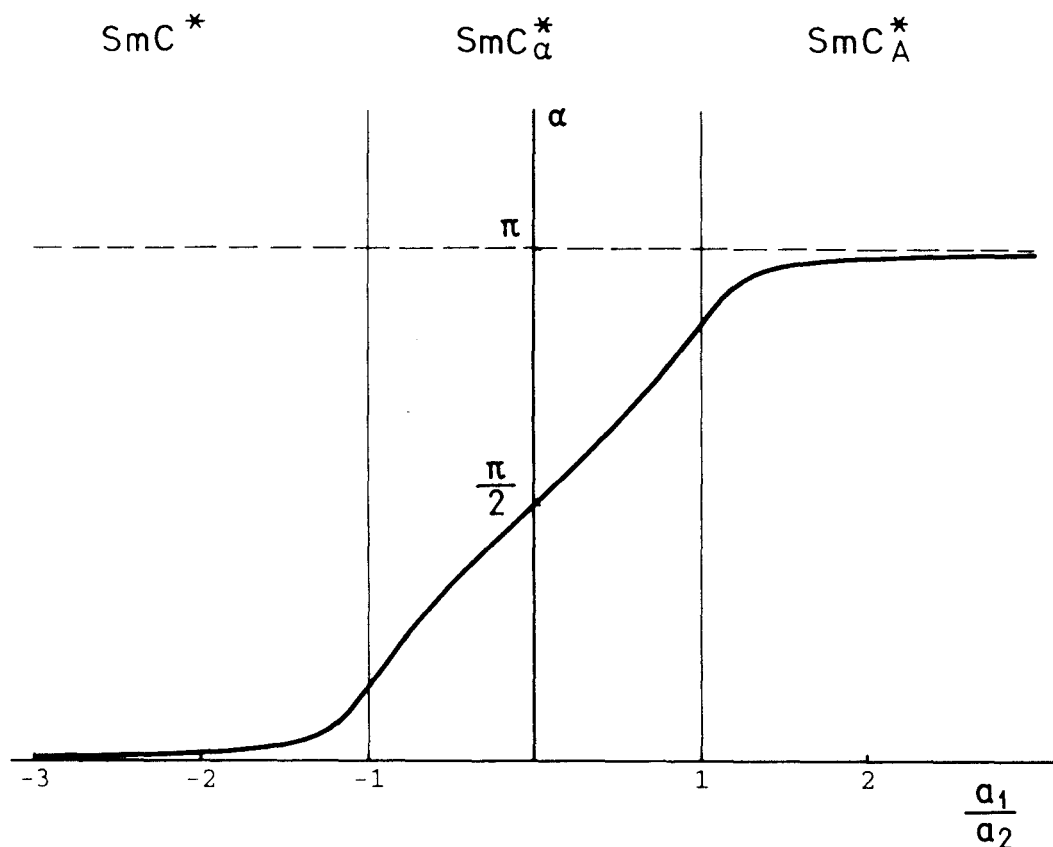


Figure III.13 : Dépendance de la différence de phase entre deux couches smectiques voisines, avec le rapport a_1/a_2 , dans les phases SC^* , SC^*_α et SC^*_A (Zeks et Cepic [57]).

III-3-1-3 Modèle de l'escalier du Diable

La compétition entre les interactions favorisant l'ordre ferroélectrique SC^* (l'entropie d'empilement due à l'effet de volume exclu) et antiferroélectrique SC^*_A (l'énergie d'appariement des dipôles transverses) ont amené Takanishi [18], puis Isozaki et al [30, 34] à proposer un modèle structural fondé sur le modèle d'Ising à une dimension. Dans ce modèle les interactions d'énergie à longue portée sont alors donnés par [18] :

$$E = - \sum_i HS_i + \sum_{\langle i,j \rangle} J(i-j) (S_i + \frac{1}{2})(S_j + \frac{1}{2})$$

S_i et S_j sont les spins, pouvant être égaux à $\mp \frac{1}{2}$.

H est le champ magnétique, et $J(i-j)$ est l'interaction antiferromagnétique entre spins $+\frac{1}{2}$ des sites i et j .

Le modèle d'Ising peut être aisément adapté aux phénomènes physiques considérés : l'état de spin $-\frac{1}{2}$ représente l'arrangement antiferroélectrique entre deux couches smectiques adjacentes (variation d'azimut égale à π), et l'état $+\frac{1}{2}$ représente l'arrangement ferroélectrique même azimut pour les deux couches smectiques ; l'interaction $J(i-j)$ correspond à l'interaction répulsive entre deux arrangements ferroélectriques, et le champ H est un "potentiel chimique" pour les arrangements ferroélectriques (une quantification de la stabilité des défauts ferroélectriques), et qui dépend de la température. Juste en dessous de la transition $S_A - SC^*_\alpha$, la phase SC^*_α est de type antiferroélectrique. Tous les arrangements sont donc antiferroélectriques. Lorsque la température diminue, certains arrangements deviennent ferroélectriques. Ils sont considérés comme des défauts dans l'ordre antiferroélectrique de départ.

Par l'application du modèle d'Ising, on obtient non pas une phase homogène, mais une succession de phases intermédiaires, apparaissant lorsque la température varie et appelée séquence de Farey. Chaque phase intermédiaire est définie par un nombre q_T réel. Lorsque q_T est rationnel, il s'écrit sous la forme $q_T = \frac{m}{n}$, avec m et n entiers, premiers entre eux. n représente le nombre d'arrangements (ou de couches smectiques) constituant une séquence de base, cette dernière étant ensuite répétée à l'infini pour décrire la phase. m est le

nombre d'arrangements ferroélectriques apparaissant dans les n arrangements de la séquence de base.

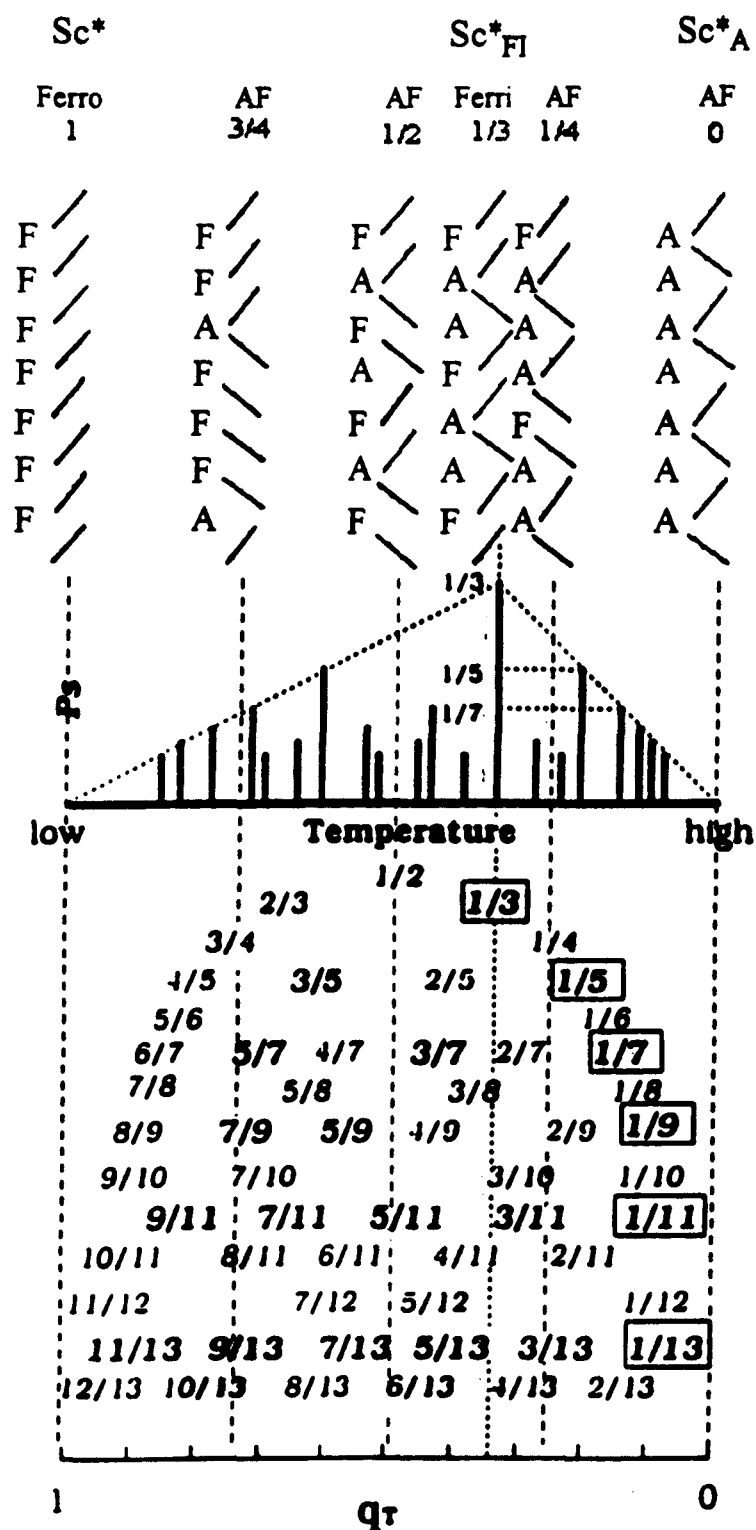


Figure III.14a) et b) :

- a) Séquences de base des sous-phases pour quelques valeurs de q_T .
- b) Séquence de Farey et polarisation spontanée obtenues lorsque q_T varie.

La figure III-14a) montre les structures obtenues pour différents q_T . Lorsque m et n sont impairs, la phase est ferriélectrique. Lorsque m ou n est pair, la phase obtenue est antiferroélectrique : pour toute couche où les molécules sont inclinées de θ , il existe dans la séquence une couche où l'inclinaison est $-\theta$, et globalement, les polarisations attribuées à chaque molécule sont compensées.

q_T varie avec la température. Quand cette dernière évolue, les arrangements entre couches adjacentes changent, donnant des phases intermédiaires de structures différentes. La figure III-14b) montre ces transformations pour la phase SC^*_α . Dans ce cas particulier, q_T vaut 1 à basse température : $m = n$, tous les arrangements sont ferroélectriques ; il vaut zéro à haute température : $m = 0$, tous les arrangements sont antiferroélectriques. Et quand T augmente, certaines molécules basculent, donnant de plus en plus d'arrangements antiferroélectriques dans les séquences de base. A basse température, on obtient des phases qui sont dans l'ensemble plutôt ferriélectriques, et à haute température, des phases qui sont plutôt antiferroélectriques.

Un deuxième escalier du diable a été proposé, où q varie non plus avec la température, mais avec le champ électrique appliqué [31]. S_i représente dans ce cas le sens d'inclinaison (l'angle d'inclinaison $+\theta$ ($-\theta$) correspondant à une couche R (L)). q_E exprime alors la fraction de couches R dans la séquence de base. Pour $q_E = 1$ ou 0 , la structure obtenue est ferroélectrique, pour $q_E = \frac{1}{2}$, elle est antiferroélectrique.

En comparant les deux escaliers du diable ainsi définis, on remarque que certaines séquences de base apparaissent dans les deux escaliers. Les fractions q donnant la même phase intermédiaire valent $q_T = \frac{1}{2p+1}$ et $q_E = \frac{\ell}{2p+1}$, avec ℓ entier ($\ell = 1, 2, 3, \dots$).

Un passage entre ces deux escaliers peut être observé, en phase SC^*_α , lorsqu'on applique un champ électrique [34]. Les rapports q_T donnant une phase commune aux deux escaliers sont proches de 0, et apparaissent dans le domaine haute température de la phase. Un passage de l'escalier induit par la température à celui induit par le champ doit donc être plus facile dans ce domaine de température, où de nombreuses phases données par q_T font partie de la séquence de Farey induite par le champ. Cela permet d'expliquer les différences observées à basse et haute température par Isozaki et al [34]. L'observation en conoscopie sous champ permet de mesurer l'angle d'inclinaison apparent et la biaxialité. Entre 100°C et 103°C , deux comportements sont visibles, dépendant de la force du champ appliqué : pour un champ faible, les deux paramètres mesurés sont assez

faibles, et ne varient pas beaucoup avec la température. Pour un champ fort, ils augmentent rapidement quand la température diminue. Par contre entre 103 °C et 106 °C, on mesure approximativement les mêmes valeurs d'angle d'inclinaison apparent et de biaxialité, que le champ appliqué soit faible ou fort. Ces résultats suggèrent qu'à basse température, les phases intermédiaires constituant la phase $S_C^* \alpha$ ne sont pas les mêmes à champ faible ou fort : elles sont fixées respectivement par les rapports q_T et q_E . A haute température, les phases intermédiaires sont les mêmes pour les différentes valeurs de champ. Elles sont communes aux deux escaliers du diable.

III-3-2 Confrontation des résultats de mesure du pas avec deux modèles :

*** la réorientation moléculaire**

*** l'escalier du diable**

Les résultats des mesures du pas d'hélice ont permis de montrer que le premier modèle - une phase S_C^* de très petit pas - ne permettait pas de comprendre les inversions de torsion. Nous examinons à présent les autres modèles, où, schématiquement,

- soit $\Delta\varphi$, la différence azimutale entre couches successives, varie d'une valeur proche de 0 à une valeur proche de π quand la température augmente (réorientation azimutale).

- soit n , le nombre d'interactions antiferroélectriques ($\varphi \equiv \pi$) varie de 0 à $\frac{m}{2}$ quand la température augmente (escalier du diable).

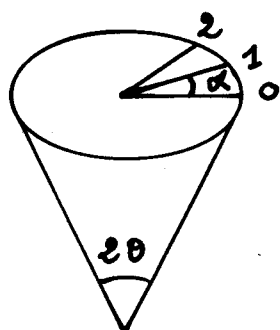
Auparavant, il est nécessaire de définir certains paramètres.

III-3-2-1 Rotation azimutale induite pour les interactions ferro et antiferroélectriques

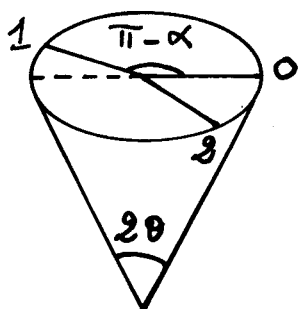
Nous cherchons à déterminer la différence d'angle azimutal entre deux couches, selon la nature de l'arrangement qui est formé (ferro ou antiferroélectrique). La connaissance de l'épaisseur des couches, et du pas en phase S_C^* - où toutes les interactions sont ferroélectriques, et $S_C^* A$ - où tous les arrangements sont antiferroélectriques, va nous permettre de déterminer cette différence d'azimut pour chaque type d'arrangement.

Les mesures sous prisme, en phases SC^* et SC^*A , ont montré que les valeurs du pas sont du même ordre de grandeur dans ces deux phases, mais de signes opposés. Voyons ce que cela implique au niveau moléculaire.

a) En phase SC^* :



En phase SC^*A :



b) Vue de dessus

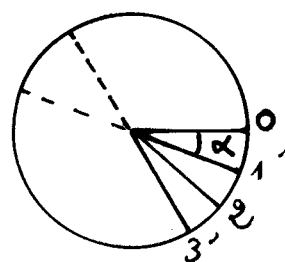
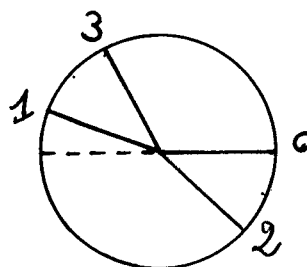
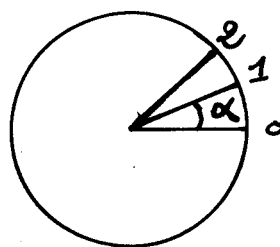


Figure III.15 : Représentation de la projection de quelques couches smectiques, en phases SC^* et SC^*A .

a) sur le cône.

b) en vue de dessus.

La figure III.15 montre, pour quelques couches successives, les positions des molécules et leur projection dans le plan des couches. En phase SC^* , la variation de l'azimut entre deux couches successives vaut un angle faible : $\alpha = \frac{2\pi}{p}d$, d étant l'épaisseur d'une couche, et p le pas en phase SC^* .

En phase S_C^*A , la différence d'azimut entre deux couches successives vaut $\pi - \alpha'$, avec $\alpha' = \frac{2\pi}{p'}d$, p' étant le pas en phase S_C^*A . Pour les couches 0, 1, 2, 3..., les azimuts valent 0, $\pi - \alpha'$, $-2\alpha'$, $\pi - 3\alpha'$,..... Les couches paires et impaires forment donc chacune une hélice, dont la variation azimutale est de $-2\alpha'$. Les deux hélices sont décalées de π .

L'observation de la préparation se fait à l'aide d'ondes qui se propagent perpendiculairement aux couches. Dans ces conditions, seule importe la direction de projection de l'axe optique dans le plan des couches. Sur la figure III-15, 1' direction de 1 à π près, est donc équivalent à 1. 0, 1', 2, 3'... forment donc une hélice unique, le long de laquelle l'azimut varie de $-\alpha'$ entre deux couches consécutives.

Pour les composés à coeur thiobenzoate, l'épaisseur des couches, d , vaut environ 50 Å. Le pas vaut 0,3 μm en phase S_C^* , et 0,45 μm en phase S_C^*A . On obtient donc $\alpha \cong 6^\circ$ et $-\alpha' \cong -4^\circ$. Par souci de simplification, nous considérons que α et α' sont égaux.

III-3-2-2 Réorientation azimutale

Si l'on considère les modèles de Lorman - pour la phase S_C^*FI , et de Zeks et Cepic - pour la phase $S_C^*\alpha$, on observe que le passage d'une phase ferroélectrique à une phase de type antiferroélectrique se fait par une augmentation de la différence azimutale entre deux couches consécutives, tout le long de l'hélice. La figure III-16 montre cette évolution :

- En phase S_C^* , la différence d'azimut entre deux couches successives vaut $\psi = +\alpha$.
- En phase $S_C^*\alpha$, ψ augmente avec la température, passant de α , valeur proche de 0, à $\pi - \alpha'$, valeur proche de π .
- En phase S_C^*A , la différence d'azimut entre deux couches successives vaut $\psi = \pi - \alpha'$.

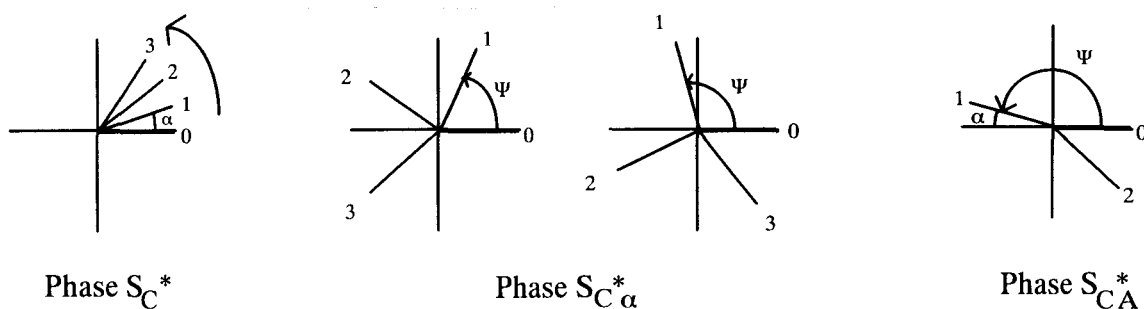


Figure III.16 : Passage de la phase S_C^* à la phase S_C^*A , par réorientation azimutale.

Quelle période - ou quel pas d'hélice - induit cette réorientation dans les conditions expérimentales adoptées lors de la mesure du pas en phase $S_C^* \alpha$?

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le pas mesuré est en réalité un pas apparent.

En phase S_C^* , $p_{app} = \frac{2\pi d}{\alpha} = \frac{2\pi d}{\psi}$, qui coïncide avec la période réelle de la structure. Ceci n'est plus le cas en phase $S_C^* A$, où $p_{app} = -\frac{2\pi d}{\alpha'} = -\frac{2\pi d}{\pi - \psi}$.

La figure III-17 montre ces deux fonctions de ψ , lorsque ψ varie de 0 à π . On constate que ces courbes représentent bien nos mesures de la période des variations d'ellipticité à basse et haute température, quand ψ est proche de 0 et π , mais ne leur correspondent plus à température intermédiaire pour ψ proche de

$\frac{\pi}{2}$.

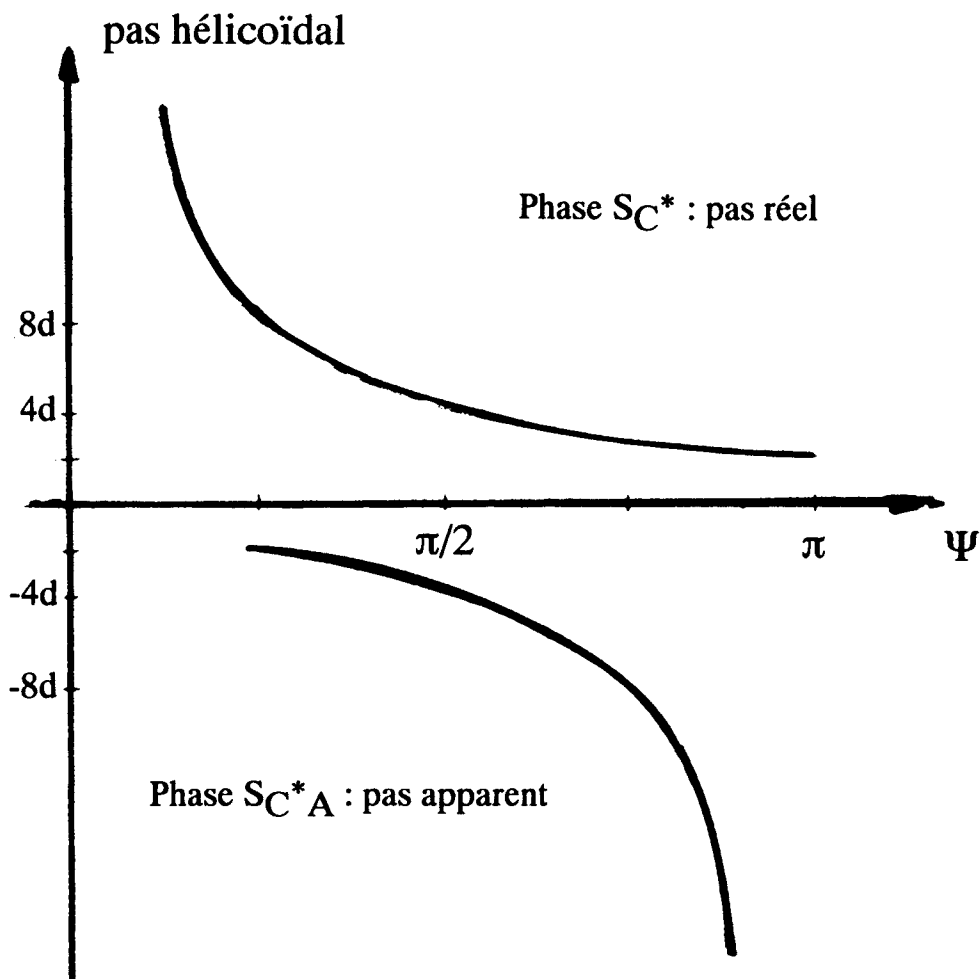


Figure III.17 : Représentation du pas d'hélice apparent, en fonction de la différence de phase Ψ entre deux couches adjacentes. d correspond à l'épaisseur d'une couche smectique.

Précisons ces trois points :

- A basse température, quand ψ est proche de 0, α est petit ; la structure hélicoïdale peut être considérée comme continue, et la théorie de de Vries est une bonne approximation pour décrire ses propriétés optiques, en particulier les oscillations d'ellipticité de période $p/2$.

- A haute température, quand ψ est proche de π , α' est petit, la structure apparente peut aussi être considérée comme continue, et la théorie de de Vries est également une bonne approximation pour décrire ses propriétés optiques, en particulier les oscillations d'ellipticité, de période $p_{app}/2$.

- A l'inverse, à température intermédiaire, quand α (et α') devient trop grand, la théorie de de Vries, sur laquelle est fondée notre approche théorique du chapitre III, n'est plus valable. Nous nous proposons ci-dessous de l'amender à l'aide d'un modèle de pile hélicoïdale de lames biréfringentes discrètes, développé par Joly [58, 59] : chaque couche smectique est considérée comme une lame biréfringente d'épaisseur $d \cong 50 \text{ \AA}$. La goutte de cristal liquide est assimilée à une pile de lames ; les lames sont empilées de telle façon que les axes optiques tournent de l'angle ψ quand on passe d'une lame à l'autre.

Joly a calculé les vibrations favorisées (dites vibrations itératives) d'un tel système, pour n'importe quel type de lames, et n'importe quelle valeur de ψ . Voyons ce qui se produit dans le cas particulier de lames croisées ($\psi = \frac{\pi}{2}$), et d'épaisseur très faible.

Le modèle de Joly montre que dans ce cas les vibrations itératives sont circulaires et orthogonales. On en déduit que l'ellipticité de la vibration émergente est égale à celle de la vibration incidente, quelle que soit l'épaisseur de cristal liquide traversée. Les oscillations d'ellipticité mises en évidence au chapitre III sont donc d'amplitude nulle pour ψ passant par $\frac{\pi}{2}$.

Voyons maintenant ce que devient la période de ces oscillations ; celle-ci est déterminée par le déphasage qui se produit entre les deux vibrations favorisées. Les lames étant exactement croisées, la lumière s'y propage, quel que soit son état de polarisation, avec un indice égal à l'indice moyen $\bar{n} = \frac{n_o + n(\theta)}{2}$; les deux vibrations itératives se propagent donc rigoureusement en phase (avec pour chacune $\exp\left(-\frac{2j\pi}{\lambda} \bar{n}e\right)$). La période " $\frac{\lambda}{\bar{n} - \bar{n}}$ " tend donc vers l'infini. Nous

expliquons donc que pour ψ passant par $\frac{\pi}{2}$, la période des oscillations d'ellipticité diverge.

Il faut noter que le raisonnement développé ci-dessus est incomplet : si ψ s'éloigne de $\frac{\pi}{2}$, tout en restant grand, le modèle des piles de lames montre que les vibrations itératives deviennent elliptiques, et que le déphasage n'est plus nul. Le calcul de l'ellipticité et de l'azimut de la vibration émergente s'impose alors. L. Détré y travaille actuellement, dans le cadre de sa thèse, qu'il effectue au laboratoire. Son but est de relier les deux régions où la période des oscillations d'ellipticité est égale au demi-pas apparent, à celle où cette période diverge ($\psi = \frac{\pi}{2}$).

Notre analyse, quoique incomplète, rend compte de la variation avec ψ de la période des variations d'ellipticité qualitativement tracée figure III-18 ; elle est tout à fait compatible avec nos mesures des variations de la période optique avec la température.

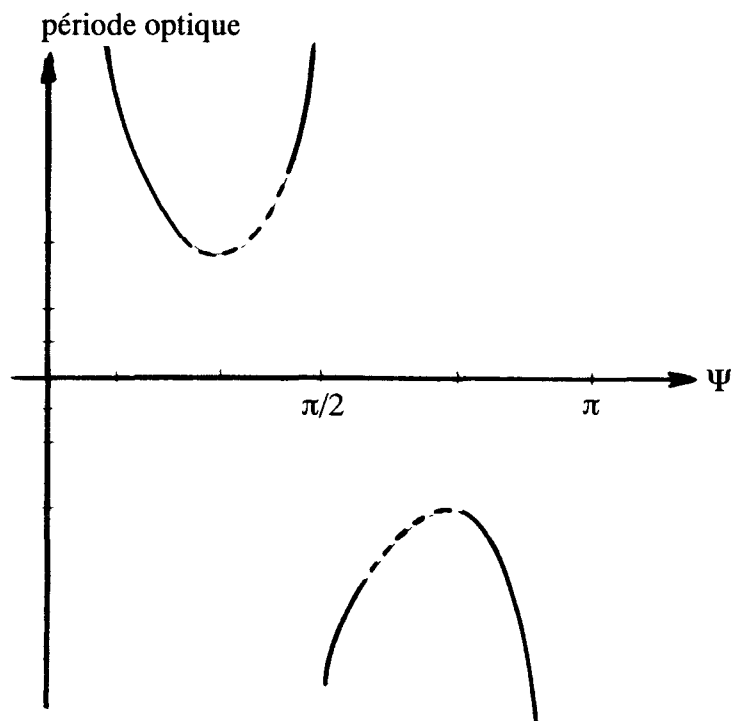


Figure III.18 : Période optique en fonction de Ψ , obtenue en appliquant les théories de de Vries (pour Ψ proche de 0 et π) et de Joly (pour Ψ proche de $\pi/2$). Les pointillés correspondent aux valeurs de Ψ pour lesquelles la période optique n'a pas été estimée.

La réorientation azimutale permet donc d'interpréter les mesures de période effectuées en phase $S_C^* \alpha$, sur goutte à surface libre.

III-3-2-3 Escalier du Diable

Voyons maintenant si le modèle de l'escalier du diable permet aussi d'expliquer nos observations. Considérons pour ce faire l'une des phases intermédiaires de la séquence de Farey définie par $q_T = \frac{m}{n}$, et calculons la rotation moyenne de la projection de l'axe optique dans le plan des couches pour une séquence de base (i.e. n couches), sachant qu'un arrangement ferroélectrique entraîne une rotation entre deux couches de $+\alpha$, et un arrangement antiferroélectrique une rotation de $-\alpha'$. En considérant la rotation moyenne entre deux couches consécutives induite par la structure de la phase intermédiaire, nous nous ramenons au cas d'une hélice de type S_C^* régulière. Pour un angle de rotation moyen faible, il est alors encore correct de comparer la période moyenne avec la période optique obtenue par la théorie de de Vries.

La séquence de base comprend m arrangements ferroélectriques, et (n - m) arrangements antiferroélectriques, ce qui donne une rotation des molécules sur n couches de :

$$\Delta\psi = m\alpha - (n - m)\alpha'$$

$$\Delta\psi = (2m - n)\alpha \text{ si, pour simplifier, } \alpha \text{ et } \alpha' \text{ sont considérés comme proches.}$$

La rotation entre deux couches adjacentes vaut en moyenne :

$$\langle \Delta\psi \rangle = \frac{2m-n}{n}\alpha = (2q_T - 1)\alpha$$

La période d'une telle structure est donnée par :

$$p = \frac{2\pi d}{2(q_T - \frac{1}{2})\alpha}$$

La figure III-19 donne l'évolution de la période en fonction de q_T . On note une inversion pour la valeur $q_T = \frac{1}{2}$. On constate que cette courbe représente bien nos mesures de la période des variations d'ellipticité à basse et haute température, quand q_T est proche de 1 et de 0, ainsi qu'aux températures intermédiaires, où l'on obtient une divergence de la période pour $q_T = \frac{1}{2}$, où les

rotations ($+\alpha$) (dûes aux arrangements de type ferroélectrique) et les rotations ($-\alpha$) (dûes aux arrangements de type antiferroélectrique) s'équilibrent parfaitement.

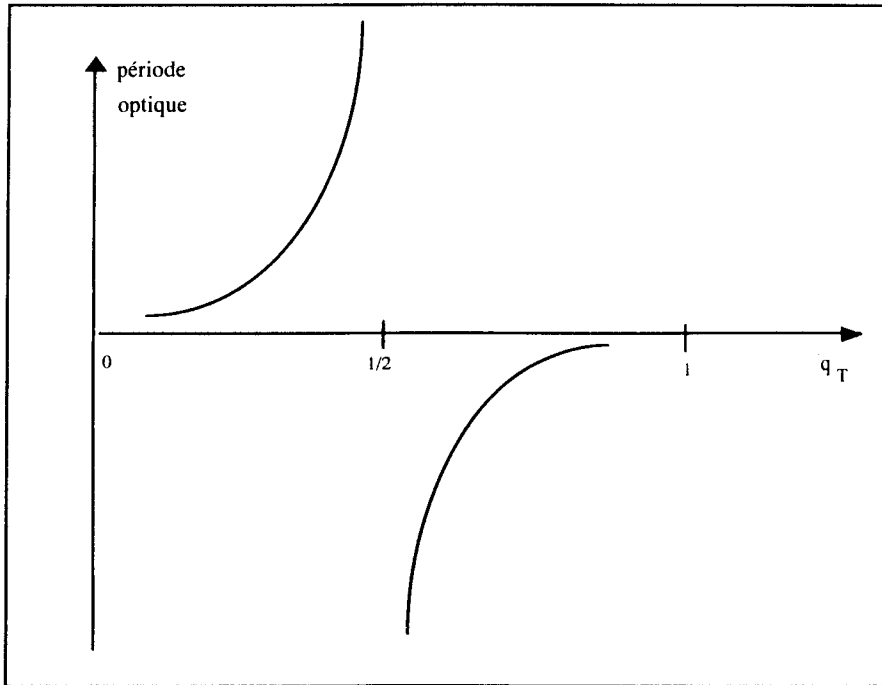


Figure III.19 : Période optique en fonction de q_T , obtenue en adoptant la structure donnée par l'escalier du diable, et la rotation azimutale induite entre deux couches voisines par les interactions ferro et antiferroélectriques.

Le modèle de l'escalier du diable permet donc également d'interpréter les résultats des mesures de la période des variations d'ellipticité, en particulier les divergences de période observées à plusieurs reprises.

On remarque toutefois que l'hélice existant dans les phases intermédiaires est très irrégulière. Ni la théorie de de Vries, ni celle des piles de lames hélicoïdales ne s'appliquent dans ce cas. Une approche rigoureuse nécessiterait une nouvelle étude des propriétés optiques à l'aide de piles de lames biréfringentes, qui ne soient plus rigoureusement hélicoïdales, mais qui tiennent compte des deux sens de rotation possibles entre couches successives.

Notre étude de l'hélicité en phase SC^*_α nous a donc permis de mettre en évidence une structure hélicoïdale, de pas très faible à basse et à haute température, et pouvant présenter une inversion du pas.

L'approche théorique a montré que l'on ne mesure pas directement le pas d'hélice, mais une période optique, et que plusieurs théories peuvent être nécessaires à l'interprétation des franges. Celles-ci sont actuellement développées par L. Détré et G. Joly.

La confrontation aux modèles structuraux a montré que les deux modèles considérés ci-dessus pourraient convenir pour interpréter l'inversion observée à température intermédiaire.



Chapitre 4
La phase Sc^α*
dans d'autres
séries liquides
crystallines

Nous avons étudié l'évolution du pas hélicoïdal en fonction de la température, en phase $S_C^*\alpha$, dans d'autres systèmes liquides cristallins* .

Chaque paragraphe de ce chapitre est dédié à un type de composés ; il présente d'abord les composés étudiés, puis expose les résultats des mesures de pas. Nous rencontrerons la phase $S_C^*\alpha$ dans trois systèmes distincts :

- pour des composés à coeur benzoate, dont le polymorphisme est similaire à celui de la série thiobenzoate introduite au chapitre III (IV-2-1)).

- pour des composés dimères asymétriques chiraux, de poids moléculaire plus important que les petites molécules étudiées jusqu'à présent (IV-2-2)).

- pour des composés à coeur tolane, dont la séquence de phases présente aussi des phases TGB et une phase isotrope anormale L (IV-2-3)).

Les résultats obtenus ressemblent à ceux obtenus pour la série thiobenzoate (IV-2-1, IV-2-2 et IV-2-3). Pour deux composés cependant (paragraphe IV-2-1-2-4) et IV-2-3-2) une nouvelle séquence est découverte, dans laquelle une phase de type S_C^{*FI} apparaît entre les phases S_C^* et $S_C^*\alpha$.

IV-1 Définition de trois types de séquence

Comme pour la série thiobenzoate, l'évolution du pas dépend en partie de la séquence de phases du composé étudié, et de la stabilité de la phase S_C^* . Trois types de séquences ont été retenus.

* Le chapitre précédent nous a montré que nous n'observions pas réellement le pas d'hélice, mais une période optique dépendant du pas. Par souci de clarté, nous continuerons à confondre la mesure de période optique avec la mesure de pas, tout en restant conscients de l'abus alors commis.

IV-1-1 : Type 1 :

Séquence de phase (à haute température) - S_C^* - $S_C^*_{\alpha}$ - S_A avec une phase S_C^* stable, au domaine d'existence large.

Se produit généralement pour des chaînes aliphatiques longues.

Exemple : composé n = 11 pour la série à coeur thiobenzoate.

En phase S_C^* , le comportement du pas est réversible. Au chauffage, il décrit un palier sur un large intervalle de température, augmente légèrement et chute à la transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$. Pendant la chute, les couleurs de réflexion sélective sont visibles jusqu'au premier ordre ($\lambda = 2np$, p compris entre 0,25 μm et 0,13 μm). La transition S_C^* - $S_C^*_{\alpha}$ est continue.

Sur goutte à surface libre, au chauffage, les franges de Friedel se forment en phase S_C^* et prennent les couleurs de la réflexion sélective. Elles s'écartent, disparaissent et se reforment, en phase S_C^* . Puis elles se serrent, et les couleurs disparaissent ; ce qui marque le passage en phase $S_C^*_{\alpha}$. En phase $S_C^*_{\alpha}$, elles continuent à se serrer, puis s'écartent brusquement et se figent (transition vers la phase S_A).

Au refroidissement, les franges se précisent (transition S_A - $S_C^*_{\alpha}$), s'écartent, disparaissent, se reforment, et se resserrent. La transition vers la phase S_C^* a lieu alors qu'elles se serrent ; elle est marquée par la réapparition des couleurs.

IV-1-2 Type 2 :

Séquence de phase (haute température) S_C^* - $S_C^*_{\alpha}$ - S_A , avec une phase S_C^* déstabilisée, au domaine d'existence étroit.

Se produit pour une chaîne aliphatique de longueur intermédiaire.

Exemple composé n = 10 pour la série à coeur thiobenzoate.

En phase S_C^* , le pas a un comportement réversible. Au chauffage, il décrit un palier ; la réflexion sélective est de second ordre ($\lambda = np$, p compris entre 0,25 et 0,5 μm , ou plus grand). La transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$ est discontinue - un front traverse l'échantillon, et le pas ne chute pas.

En phase $S_C^*_{\alpha}$, les franges se forment dans le front de transition, et sont serrées juste après la transition. Elles s'écartent ensuite. Deux évolutions sont alors possibles, déterminées par la valeur du pas juste après la transition. Le pas

augmente régulièrement, sans diverger, et les franges s'estompent à la transition vers la phase S_A . Ou le pas augmente, diverge et s'inverse.

IV-1-3 Type 3 :

Phase S_C^* absente de la séquence.

Se produit pour des chaînes aliphatiques courtes.

Exemple : composé $n = 9$ de la série à coeur thiobenzoate.

On observe alors une transition $S_C^{*FI} - S_C^*_{\alpha}$ directe. Cette transition est continue sur goutte : les défauts observés en phase S_C^{*FI} se transforment en franges de Friedel au chauffage (l'inverse étant vrai au refroidissement). Une inversion a lieu. Lors du refroidissement à partir de la phase S_A , elle se produit toujours à la même température. Lors du chauffage, sa température dépend des phases atteintes auparavant ; elle peut avoir lieu au "milieu" de l'intervalle d'existence de la phase $S_C^*_{\alpha}$, ou juste à la transition (et on n'observe plus que la branche de torsion négative).

Nous abordons à présent les résultats expérimentaux, pour chacun des systèmes considérés. Les trois types de séquence - et leur influence sur l'évolution du pas en phase $S_C^*_{\alpha}$, vont être utilisés à chaque fois que cela sera possible.

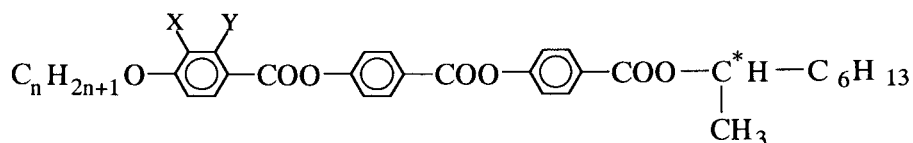
IV-2 Résultats expérimentaux

IV-2-1 Séries à coeur benzoate

IV-2-1-1 Présentation de la série

Ces séries ont été synthétisées et caractérisées par V. Faye au CRPP de Bordeaux [60], dans le but d'étudier l'influence de la structure locale de la molécule mésogène sur le polymorphisme. Le coeur rigide est formé de trois noyaux benzéniques, et comprend deux liaisons COO (coeur benzoate) - ce qui complète les études précédentes faites sur des composés à coeur tolane et thiobenzoate. La substitution d'un ou deux atomes d'hydrogène du premier cycle benzénique par des atomes de fluor permet par ailleurs de faire varier les moments dipolaires transverses et longitudinaux, et d'étudier leur influence sur les mésophases. Comme pour les autres molécules déjà présentées, le coeur est entouré d'une chaîne aliphatique de longueur variable et d'une chaîne carbonée chirale, de longueur fixée.

La formule générale est la suivante :



- Pour X = Y = H, série nHH (n = 7 à 12)
 X = F, Y = H, série nFH (n = 8 à 12)
 X = H, Y = F, série nHF (n = 8 à 12)
 X = Y = F, série nFF (n = 8 à 12)

Les tableaux IV-1-2-3-4 donnent les températures et enthalpies de transition pour tous les composés synthétisés, établies par DSC. Le polymorphisme est identique à celui de la série à coeur thiobenzoate (chapitre III) : une séquence complète présente les phases SC^*_A - SC^*_{FI1} - SC^*_{FI2} - SC^* - SC^*_α et S_A . Toutes les phases apparaissent pour les séries nHH et nFF, sauf pour quelques composés : 7HH ne présente pas les phases SC^*_A et SC^*_{FI1} , 11 et 12 HH ne présentent pas la phase SC^*_α . 8FF présente seulement les phases SC^*_α et S_A , 12FF ne présente pas la phase SC^*_{FI2} .

La phase SC^*_{FI2} a disparu des séquences de la série nFH, ainsi que la phase SC^* pour le composé 8FH, et SC^*_α pour 11 et 12 FH.

La série nHF a un polymorphisme plutôt pauvre : seul le composé 12HF présente toutes les phases (sauf SC^*_{FI2}) ; 9, 10 et 11HF ne présentent que les phases SC^* , SC^*_α et S_A , et 8 HF que la phase S_A .

Les phases SC^*_α sont en général plus larges que pour la série à coeur thiobenzoate. La phase la plus large est obtenue pour les composés 9 et 10 HF, où elle s'étend sur environ 11 °C.

V. Faye a étudié en détail le polymorphisme et la stabilité des mésophases de ces séries, en fonction de n - longueur de la chaîne aliphatique, et de la substitution - ou non - par du fluor [60].

Plus la chaîne aliphatique est longue, plus les phases smectiques inclinées (sauf la phase SC^*_α) sont stabilisées (à retenir pour la phase SC^*), et plus les phases SC^*_α et S_A sont déstabilisées (SC^*_α disparaît pour n grand dans toutes les séries).

Par ailleurs, la substitution par du fluor a aussi une influence sur la stabilité des phases SC^*_α et S_A , qui augmente comme le moment dipolaire longitudinal de la molécule : dans l'ordre croissant de stabilité, nFH < nHH < nFF < nHF.

<i>n</i>	<i>K</i>	<i>S_{C·A}</i>	<i>S_{C·FI1}</i>	<i>S_{C·FI2}</i>	<i>S_{C·}</i>	<i>S_{C·α}</i>	<i>S_A</i>	I
7	• 82,8 ⁺ 30,8	—	—	—	• (69,8)	• (72,6) 0,023*	• 141,9 5,73	•
8	• 89,0 ⁺ 34,7	• (58,4) 0,003	• (74,5) ?	• (87,8) 0,003	• 90,8	• 94,4 0,47	• 139,7 5,51	•
9	• 95,8 ⁺ 38,6	• (90,1) 0,009	• (92,2) 0,002	• 97,2 0,009	• 106,6	• 109,2 0,14*	• 136,0 5,36	•
10	• 90,3 ⁺ 34,5	• 99,2 0,006	• 100,6 0,002	• 102,7 0,016	• 114,3	• 115,3 0,252*	• 135,5 5,23	•
11	• 82,5 ⁺ 34,4	• 86,2	• 90,8	• 92,7 0,010	• 117,4 0,160	—	• 131,4 5,08	•
12	• 72,0 ⁺ 34,9	• 85,6	• 87,5	• 92,3	• 119,2 0,290	—	• 131,5 5,30	•

Tableau IV.1 : Températures (°C) et enthalpies de transition (kJ/mol) obtenues en descente de température (3° C/mn) pour la série nHH.

+ : températures (°C) et enthalpies de fusion (kJ/mol) obtenues en montée de température (5° C/mn) ; * : $\Delta H (S_{C\cdot} - S_{C\cdot\alpha} - S_A)$; () : phase monotrope

<i>n</i>	<i>K</i>	<i>S_{C·A}</i>	<i>S_{C·FI1}</i>	<i>S_{C·FI2}</i>	<i>S_{C·}</i>	<i>S_{C·α}</i>	<i>S_A</i>	I
8	• 87,4 ⁺ 37,4	• 91,5 0,008	• 97,0 0,01	—	—	• 100,4 0,037	• 132,5 5,37	•
9	• 97,6 ⁺ 43,7	• (95,8) 0,008	• 98,9 0,018	—	• 108,5	• 109,7 0,222*	• 128,4 5,38	•
10	• 89,3 ⁺ 37,8	• 101,8 0,013	• 103,4 0,029	—	• 112,8	• 113,3 0,243*	• 127,1 5,04	•
11	• 82,0 ⁺ 36,9	• 85,2 0,003	• 89,8 0,012	—	• 114,3 0,374	—	• 124,6 4,86	•
12	• 80,6 ⁺ 37,7	• 93,2	• 94,9 0,043**	—	• 115,5 0,480	—	• 123,0 4,62	•

Tableau IV.2 : Températures (°C) et enthalpies de transition (kJ/mol) obtenues en descente de température (3° C/mn) pour la série nFH.

+ : températures (°C) et enthalpies de fusion (kJ/mol) obtenues en montée de température (5° C/mn) ; * : $\Delta H (S_{C\cdot} - S_{C\cdot\alpha} - S_A)$; ** : $\Delta H (S_{C\cdot A} - S_{C\cdot FI} - S_{C\cdot})$; () : phase monotrope

<i>n</i>	<i>K</i>	<i>S_{C•A}</i>	<i>S_{C•FI1}</i>	<i>S_{C•FI2}</i>	<i>S_{C•}</i>	<i>S_{C•α}</i>	<i>S_A</i>	<i>I</i>
8	• 57,6 ⁺ 24,0	—	—	—	—	—	• 126,4 5,53	•
9	• 75,5 ⁺ 26,6	—	—	—	• (53,9) 0,002	• (65,3) 0,004	• 123,1 5,34	•
10	• 75,6 ⁺ 23,3	—	—	—	• (73,6) 0,002	• 84,1 0,007	• 122,6 5,49	•
11	• 75,2 ⁺ 29,9	—	—	—	• 92,5 0,008	• 95,8 0,008	• 120,3 5,42	•
12	• 66,3 ⁺ 41,6	• (43,7)	• 73,3	—	• 98,9 0,006	• 100,8 0,027	• 118,9 5,48	•

Tableau IV.3 : Températures (°C) et enthalpies de transition (kJ/mol) obtenues en descente de température (3° C/mn) pour la série nHF.

+ : températures (°C) et enthalpies de fusion (kJ/mol) obtenues en montée de température (5° C/mn) ; () : phase monotrope

<i>n</i>	<i>K</i>	<i>S_{C•A}</i>	<i>S_{C•FI1}</i>	<i>S_{C•FI2}</i>	<i>S_{C•}</i>	<i>S_{C•α}</i>	<i>S_A</i>	<i>I</i>
8	• 72,2 ⁺ 26,7	—	—	—	—	• (59,2) 0,006	• 135,7 5,33	•
9	• 71,1 ⁺ 28,1	• 76,8 0,001	• 79,2 0,801	• 84,7 0,006	• 89,3 0,007	• 94,5 0,026	• 131,8 5,13	•
10	• 56,1 ⁺ 24,6	• 91,2 0,011	• 92,7 0,003	• 95,0 0,010	• 100,8 0,011	• 103,5 0,040	• 130,3 5,18	•
11	• 58,8 ⁺ 25,6	• 70,5 ?	• 71,4 ?	• 80,5 0,008	• 108,6	• 109,5 0,174*	• 127,7 5,02	•
12	• 62,8 ⁺ 36,0	• 89,6 ?	• 92,5 0,015	—	• 112,0	• 112,4 0,264*	• 126,2 4,69	•

Tableau IV.4 : Températures (°C) et enthalpies de transition (kJ/mol) obtenues en descente de température (3° C/mn) pour la série nFF.

+ : températures (°C) et enthalpies de fusion (kJ/mol) obtenues en montée de température (5° C/mn) ; * : $\Delta H (S_{C•} - S_{C•\alpha} - S_A)$; () : phase monotrope

Tableaux IV.1-2-3-4 : Températures et enthalpies de transition pour les séries benzoates étudiées [60].

Parmi les composés cités dans les tableaux, nous nous sommes plus particulièrement attachés aux suivants : 10 HF, 11 HF, 12 HF ; 8 FH, 9 FH, 10 FH ; 9 FF, 10 FF, 11FF et 12FF. Ils ont été observés sous prisme en phases S_C^* et S_C^*A , et les mesures de pas ont été effectuées en phase $S_C^*\alpha$ sur goutte homéotrope.

Le comportement du pas en phases S_C^*A et S_C^* est identique à celui observé pour la série thiobenzoate (chapitre III). En phase S_C^*A , le pas varie peu ; il est de l'ordre de $0,4 \mu\text{m}$ pour la plupart des composés. En phase S_C^* , il est constant sur un large intervalle de température, et sa valeur sur le palier varie, selon les composés, entre $0,35 \mu\text{m}$ et $0,61 \mu\text{m}$. A l'approche de la transition vers la phase $S_C^*\alpha$, le pas chute, pouvant atteindre $0,2 \mu\text{m}$. Les deux ordres de réflexion sélective peuvent alors être visibles - comme pour $n = 11$ dans la série à coeur thiobenzoate. Deux composés (9FF et 10FF) n'atteignent cependant pas le premier ordre : comme pour $n = 10$ (série thiobenzoate) la transition vers la phase $S_C^*\alpha$ se fait alors que le cristal liquide est vert ($\lambda = np$), et elle semble discontinue. Les sens de torsion sont opposés entre les deux phases, et la torsion semble s'inverser dans la phase $S_C^*_{FI}$. Le tableau IV-5 donne la valeur du pas en phase S_C^*A , sur le palier en phase S_C^* , et la couleur, ainsi que l'ordre de réflexion sélective atteints à la transition $S_C^* - S_C^*\alpha$.

Les séries à coeur benzoate considérées ici ont donc un comportement comparable à celui de la série à coeur thiobenzoate exposé dans le chapitre III. Cette similitude est vraie également en phase $S_C^*\alpha$, comme le montrent les mesures de pas sur goutte pseudo-homéotrope.

IV-2-1-2 Mesures du pas en phase $S_C^*\alpha$: résultats

Il est possible de classer tous les composés - sauf un - selon les types définis au début de ce chapitre, en se référant aux composés thiobenzoates $n = 11$ (type 1) (IV-2-1-2-1), $n = 10$ (type 2) (IV-2-1-2-2), et $n = 9$ (type 3) (IV-2-1-2-3). Un dernier composé - 10 HF - ne rentre pas dans ces catégories : il présente une séquence de phases nouvelle : $S_C^* - S_C^*_{FI} - S_C^*\alpha$ (IV-2-1-2-4).

IV-2-1-2-1 Type 1 : 11 HF, 12 HF, 9 FH, 10 FH, 11 FF, 12 FF.

Les composés produisant ce comportement sont les suivants : 11 HF, 12 HF, 9 FH, 10 FH, 11 FF, 12 FF. Pour chacune des séries étudiées, il s'agit des composés - présentant une phase $S_C^*\alpha$ - dont la chaîne aliphatique est la plus longue, c'est à dire pour lesquels la phase S_C^* est la plus stable, avec un domaine d'existence large.

Comme le montre le tableau IV-5, pour tous ces composés, le pas en phase S_{C^*} chute à la transition vers la phase $S_{C^*\alpha}$, et le premier ordre de réflexion sélective est atteint ($\lambda = 2np$). L'évolution des franges a été décrite, de façon qualitative, au début du chapitre, lors de la définition des trois catégories.

Composés	Pas en S_{C^*A} (μm)	Pas en S_{C^*} (palier) (μm)	Couleurs à la transition $S_{C^*}-S_{C^*\alpha}$
8FH	-0.7	--	--
9FH	-0.4	0.37	violet (2np)
10FH	-0.4	0.33	orange (2np)
10HF	--	0.6	rouge sombre (np)
11HF	--	0.39	vert-jaune (2np)
12HF	--	0.35	violet (2np)
9FF	-0.66	0.45	vert (np)
10FF	-0.41	0.39	bleu-vert (np)
11FF	-0.43	0.39	bleu (2np)
12FF	-0.39	0.4	violet (2np)

Tableau IV.5 : Récapitulatif des mesures de pas en phases S_{C^*} et S_{C^*A} :

- valeurs du pas sur les paliers.

- couleurs et ordres de réflexion sélective atteints à la transition $S_{C^*} - S_{C^*\alpha}$.

La figure IV-1 montre l'évolution du pas en fonction de la température pour le composé 12 HF. Au chauffage, la transition $S_{C^*} - S_{C^*\alpha}$ a lieu à 99,55 °C (1). Le pas diminue de 0,18 μm à 99,55 °C (1), à 0,09 μm à 101 °C (2), puis il augmente (3), jusqu'à 0,18 μm à 101,6 °C (4) (température de transition vers la phase S_A).

Au refroidissement, en phase S_A , les franges sont très estompées et immobiles (4). Elles bougent légèrement à partir de 101,1 °C, mais aucun mouvement franc n'a lieu (5). On note un pas de 0,36 μm à 100,8 °C, qui s'inverse vers 100,5 °C (6). Vers 99,8 °C un nouvel épicycle génère d'autres franges, qui commencent à se serrer (7). Aucune mesure n'a été possible. Elles continuent à se serrer et se colorent (en violet) à 99,5 °C, ce qui marque le passage en phase S_{C^*} (8).

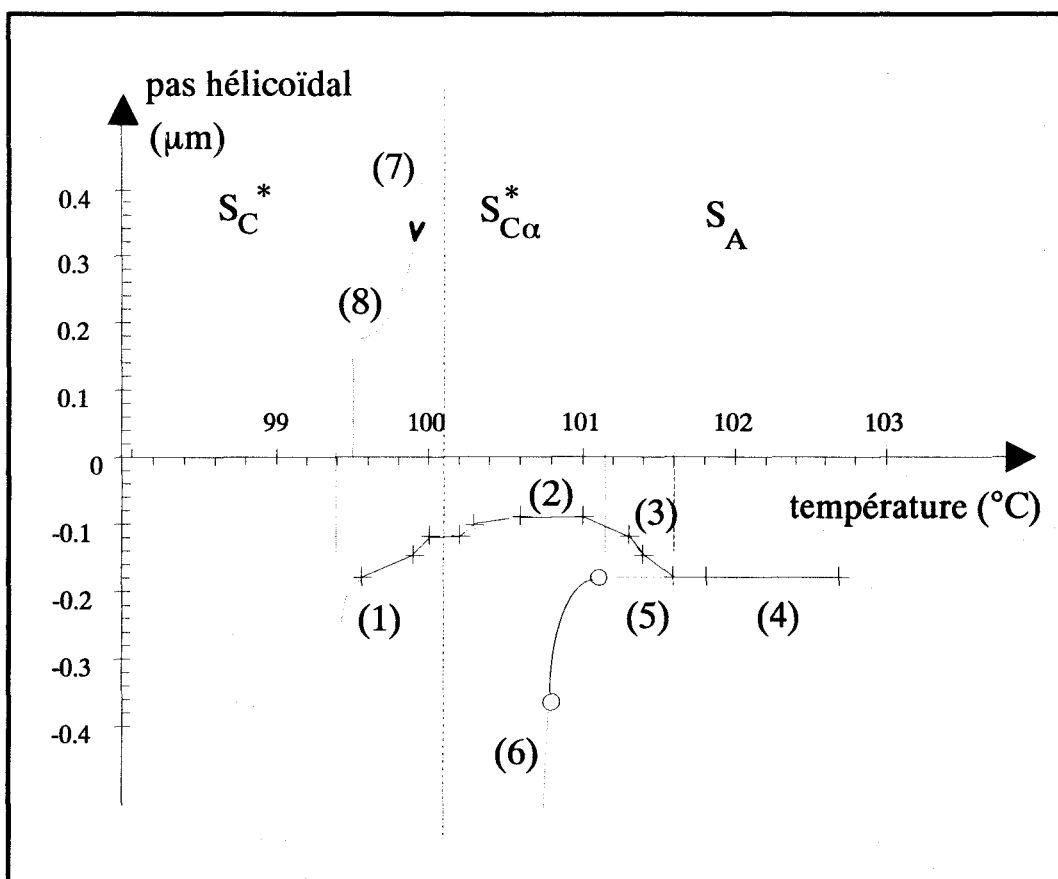


Figure IV.1 : Evolution du pas en fonction de la température, en phase $SC^*\alpha$, pour le composé 12HF de la série benzoate. En chauffant à partir de la phase SC^* (+), et en refroidissant à partir de la phase S_A (o).

IV-2-1-2-2 Type 2 : 9 FF et 10 FF

Deux composés rentrent dans cette catégorie : 9 FF et 10 FF. En phase SC^* , ils présentent respectivement un pas d'hélice de $0,44 \mu\text{m}$ et $0,46 \mu\text{m}$ (rouge np). La transition vers la phase $SC^*\alpha$ a lieu après une légère diminution du pas ($0,35 \mu\text{m}$), alors que le cristal liquide est vert. On retrouve en phase $SC^*\alpha$ les deux comportements possibles ; les figures IV-2 et IV-3 montrent l'évolution du pas avec la température respectivement pour les composés 9 FF et 10 FF.

Le composé 9FF présente une inversion (fig IV-2). Au chauffage, la transition vers la phase $SC^*\alpha$ a lieu vers $87,9 \text{ °C}$ (1) ; juste après les franges sont très serrées, et commencent à se desserrer (2). Le pas vaut $0,09 \mu\text{m}$ à 89 °C , et augmente avec la température, jusqu'à $0,18 \mu\text{m}$ à $93,9 \text{ °C}$. Il s'inverse à $94,2 \text{ °C}$ (3), diminue (4), augmente un peu (5) et se stabilise à 95 °C (6), à la transition vers la phase S_A .

Au refroidissement, en phase S_A , les franges, très estompées et immobiles, sont visibles (6). Elles commencent à bouger vers $95,4 \text{ °C}$, et s'écartent : le pas

augmente et s'inverse (7). A 94,1 °C, des franges se forment et se serrent (8). Le pas diminue (de 0,1 μm à 93,3 °C à 0,06 μm à 89,5 °C). Il augmente ensuite légèrement (9), jusqu'à 0,09 μm à 89,2 °C ; à 88,8 °C a lieu la transition vers la phase S_C^* , avec un front (10).

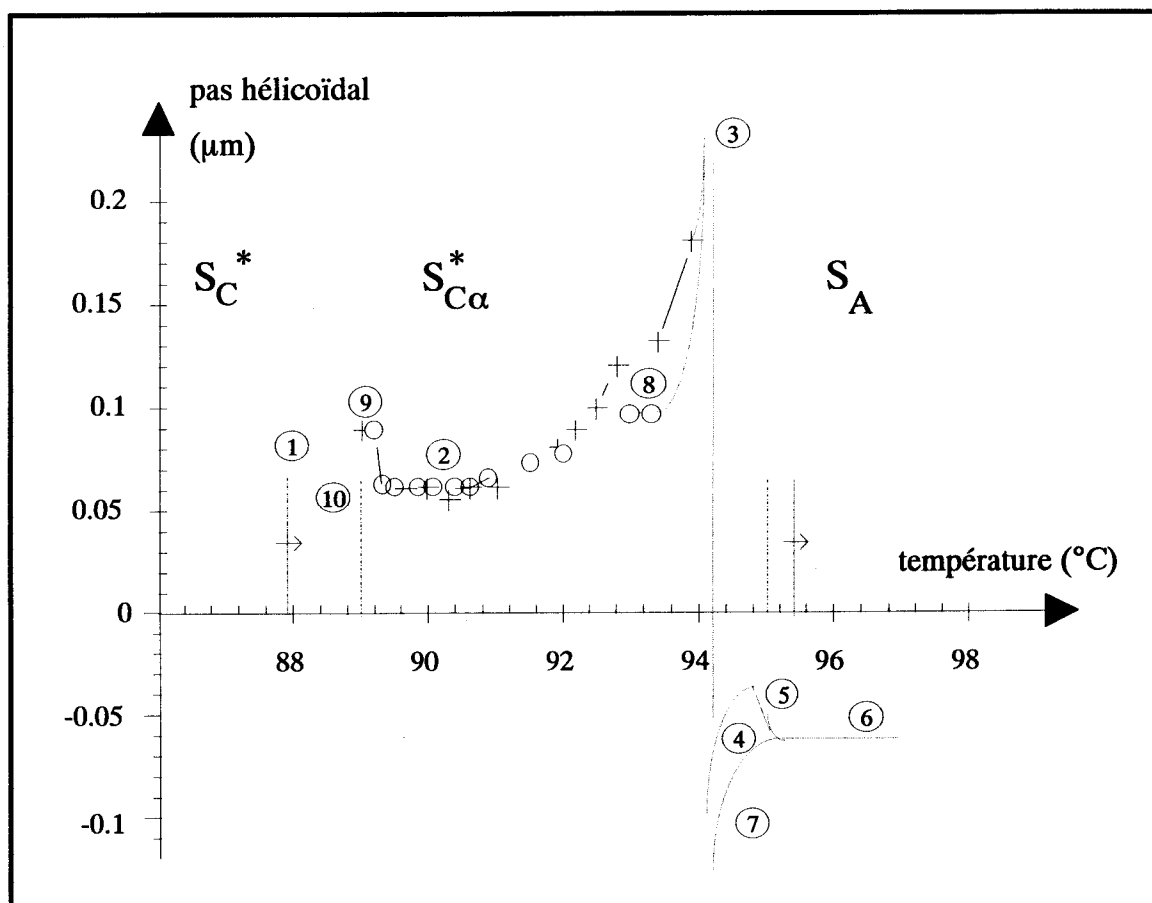


Figure IV.2 : Evolution du pas en fonction de la température, en phase $S_C^*\alpha$, pour le composé 9FF de la série benzoate. En chauffant à partir de la phase S_C^* (+), et en refroidissant à partir de la phase S_A (o).

Le composé 10FF (fig IV-3) ne présente pas d'inversion, mais une augmentation régulière du pas, réversible. Au chauffage, la transition vers la phase $S_C^*\alpha$ a lieu à 101 °C (1) ; elle est discontinue. Les franges se forment très rapidement et se serrent. Le pas vaut 0,07 μm à 101,2 °C. Puis il augmente (2), jusqu'à 0,18 μm à 103,6 °C, et les franges se figent (3), ce qui marque le passage en phase S_A .

Au refroidissement, les franges en phase S_A sont, à haute température, presque invisibles ; elles se précisent quand la température baisse, et sont assez écartées (3) - on compte deux franges par frange de coin, soit une double période

de 0,18 μm . Puis elles commencent à se serrer vers 103,1 $^{\circ}\text{C}$ (4) ; le début de leur mouvement indique le passage en phase $S_{C^*}\alpha$. Le pas diminue (5) jusqu'à la transition vers la phase S_{C^*} à 100,7 $^{\circ}\text{C}$ (6), de 0,18 μm à 103,1 $^{\circ}\text{C}$ à 0,12 μm à 101 $^{\circ}\text{C}$.

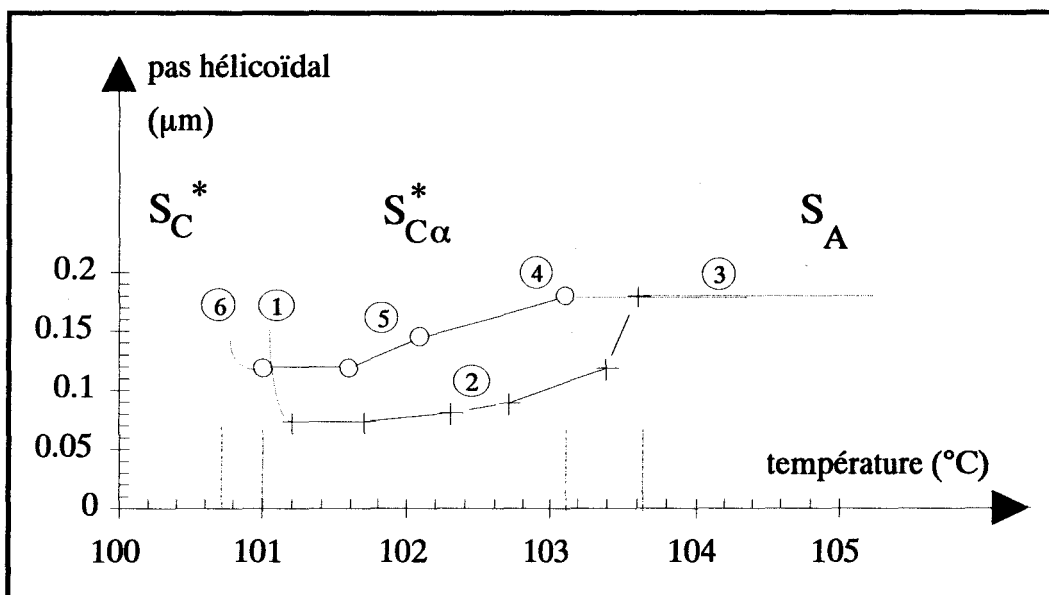


Figure IV.3 : Evolution du pas en fonction de la température, en phase $S_{C^*}\alpha$, pour le composé 10FF de la série benzoate. En chauffant à partir de la phase S_{C^*} (+), et en refroidissant à partir de la phase S_A (o).

IV-2-1-2-3 Type 3 : 8 FH

Un seul des composés entre dans cette catégorie. Comme le composé $n = 9$ thiobenzoate, il ne présente pas de phase S_{C^*} , mais une transition $S_{C^*FI} - S_{C^*}\alpha$ directe. Il faut noter cependant que la phase S_{C^*FI2} est également absente de la séquence.

La transition $S_{C^*FI1} - S_{C^*}\alpha$ reste continue, et les mesures de pas confirment l'influence des phases atteintes au refroidissement, même si l'absence de la phase S_{C^*FI2} limite l'étude.

Les figures IV-4 et IV-5 montrent l'évolution de pas avec la température, en refroidissant auparavant jusqu'en phase S_{C^*FI1} (IV-4), puis S_{C^*A} (IV-5). Elles sont commentées ci-après :

Au chauffage

A partir de la phase $S_{C^{*}FI1}$ (fig IV-4)

En phase $S_{C^{*}FI1}$, les défauts restent immobiles, malgré l'augmentation de température ; ils sont assez serrés, et leur double période vaut environ $0,05 \mu\text{m}$ (1). Ils se desserrent entre $97,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $98 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (2), et se transforment en franges, dont la période n'a pu être mesurée. Le pas augmente alors et s'inverse (3), vers $97,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Il vaut $0,18 \mu\text{m}$ à $98,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, puis il diminue, jusqu'à $0,07 \mu\text{m}$ à $100,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (4), augmente brusquement et devient invariant ($0,36 \mu\text{m}$ à partir de $100,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (5).

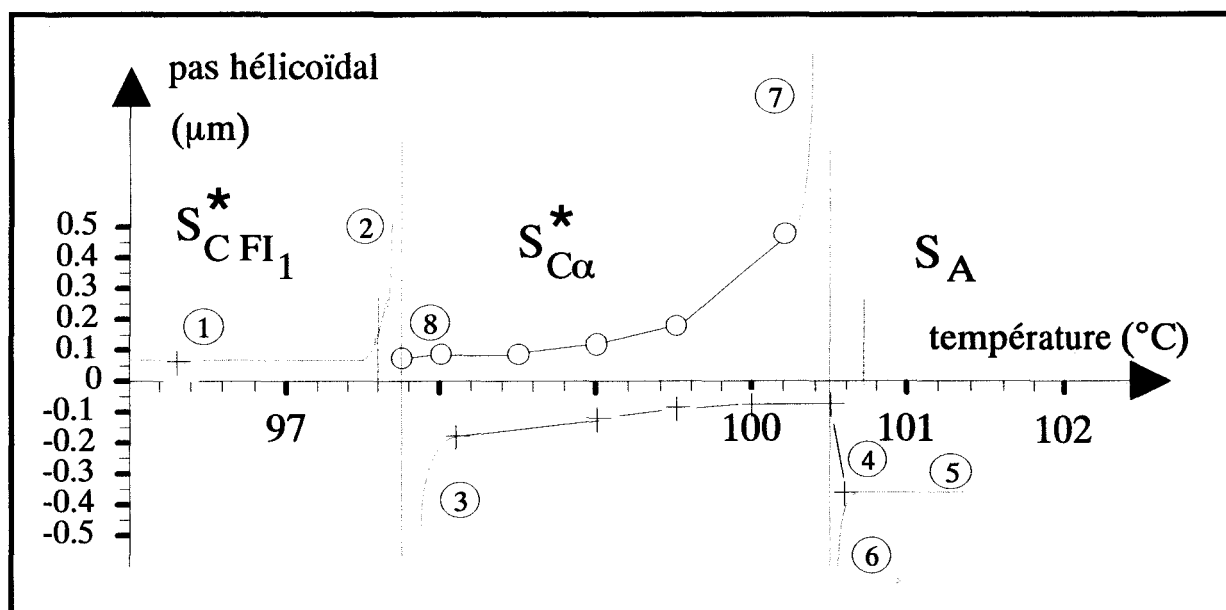


Figure IV.4 : Evolution du pas d'hélice en fonction de la température, en phase $S_{C^{*}\alpha}$, pour le composé 8FH de la série benzoate. En refroidissant (o) à partir de la phase S_A et en chauffant (+), à partir de la phase $S_{C^{*}FI1}$.

A partir de la phase $S_{C^{*}A}$ (fig IV-5)

En phase $S_{C^{*}A}$, après un passage en phase $S_{C^{*}\alpha}$ et $S_{C^{*}FI1}$, les défauts sont serrés ($0,06 \mu\text{m}$ environ) (1). Quand la température augmente, ils restent immobiles jusqu'à la transition $S_{C^{*}FI1} \rightarrow S_{C^{*}\alpha}$, à $98 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3). On observe un front de transition, qui traverse l'échantillon. Le pas, déjà inversé, vaut $0,18 \mu\text{m}$ à $98,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, et diminue quand la température augmente, jusqu'à $0,08 \mu\text{m}$ à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (4). Il augmente ensuite jusqu'à $0,36 \mu\text{m}$ à $100,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (5), et se fige vers $101,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui indique le passage en phase S_A (6).

Au refroidissement (fig IV-5)

En phase S_A , les franges, très estompées et immobiles, sont visibles (6). Elles commencent à bouger à 100,7 °C, et disparaissent : la surface du cristal liquide est lisse, et le pas augmente et s'inverse (7). A 100,5 °C, un nouvel épicycle apparaît, des franges se forment et se serrent sur les bords (8). Le pas diminue (de 0,5 μm à 100,2 °C à 0,07 μm à 97,75 °C). A 97,6 °C a lieu la transition vers la phase S_{C^*FI1} (9). Les franges se transforment en défauts, qui continuent à se serrer un peu. Ils sont d'abord lisses, puis prennent du relief, juste avant la transition, et s'immobilisent. Ils ont alors l'aspect habituel des défauts en phase S_{C^*FI1} . Si l'on diminue encore la température, ils restent immobiles, et très serrés. Si la phase S_{C^*A} est atteinte, malgré de nombreux mouvements de fils lors de la transition $S_{C^*FI1} \rightarrow S_{C^*A}$, les défauts en phase S_{C^*A} sont encore très serrés (leur double période vaut 0,05 μm). Ils ne se desserrent, lorsque la température augmente, qu'à la transition $S_{C^*A} \rightarrow S_{C^*FI1}$ et dans la phase S_{C^*FI1} .

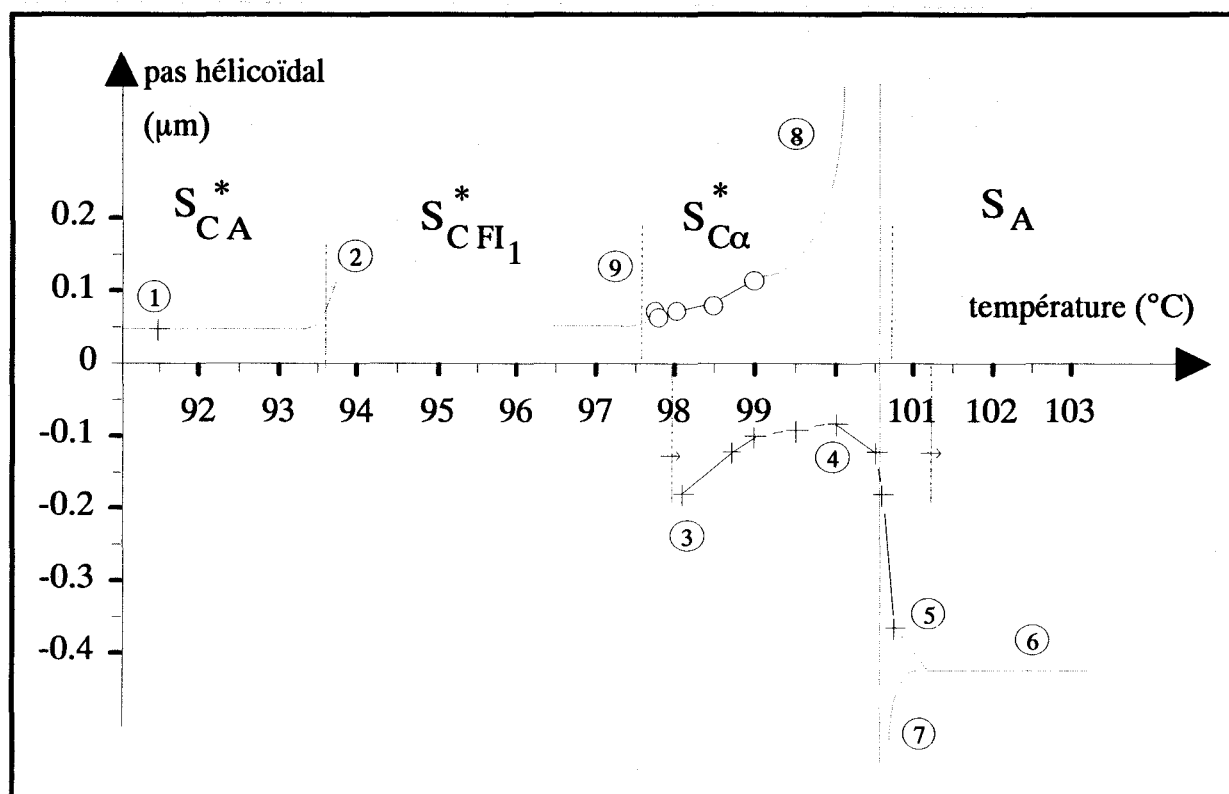


Figure IV.5 : Evolution du pas d'hélice en fonction de la température, en phase $S_{C^*\alpha}$, pour le composé 8FH de la série benzoate. En refroidissant (o) à partir de la phase S_A et en chauffant (+), à partir de la phase S_{C^*A}

Il est temps de parler de l'élément nouveau apporté par l'étude de ces séries à coeur benzoate : une phase de type ferriélectrique découverte entre les phases S_C^* et $S_{C\alpha}^*$, pour le composé 10 HF.

L'étude de la phase S_C^* dans une cellule prismatique, en orientation pseudo-homéotrope, montre que le pas est relativement grand ($0,6 \mu\text{m}$) et constant ; elle révèle de plus que les fils de Grandjean-Cano se dédoublent, au chauffage, à l'approche de la phase $S_{C\alpha}^*$. Ce phénomène, décrit dans le paragraphe III-1-2-2), se produit en phase S_C^* , près d'une transition $S_C^* - S_{C\text{FI}}^*$, et avait jusqu'alors été observé uniquement au refroidissement.

L'observation d'une goutte à surface libre révèle une texture similaire à celle d'une phase $S_{C\text{FI}}^*$, sur moins de 1°C au chauffage, et sur 6°C au refroidissement, au détriment de la phase S_C^* . Les transitions $S_{C\text{FI}}^* \rightarrow S_{C\alpha}^*$ se font avec un front, mais le réseau de franges de Friedel semble donner naissance aux défauts de $S_{C\text{FI}}^*$, et réciproquement. Cette phase, difficile à observer sur goutte, n'a été mise en évidence par aucune autre technique de caractérisation, et rien ne permet encore de justifier sa présence à cet endroit de la séquence.

La figure IV-6, donnant le pas en fonction de la température, en phase $S_{C\alpha}^*$, montre qu'on n'observe pas d'inversion, mais une augmentation régulière.

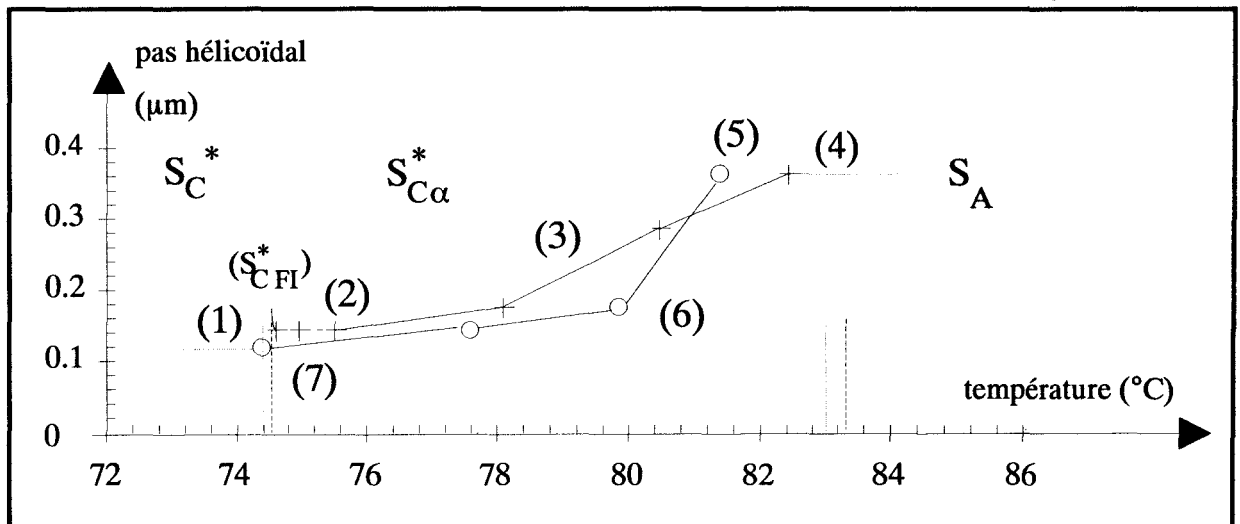


Figure IV.6 : Evolution du pas d'hélice en fonction de la température, en phase $S_{C\alpha}^*$, pour le composé 10HF de la série benzoate. En chauffant à partir de la phase S_C^* (+), et en refroidissant à partir de la phase S_A (o).

Au chauffage, la transition vers la phase $S_C^*\alpha$ a lieu à 74,5 °C (1) ; elle est discontinue, un front de transition traverse tout l'échantillon.

Les franges sont au départ serrées - 0,15 μm à 74,6 °C - et sont immobiles sur 1 °C environ (2) ; le pas augmente à partir de 75,5 °C (3), passant à 0,18 μm à 78,1 °C, puis atteignant 0,36 μm à 82,4 °C. Les franges se figent vers 83 °C (4), ce qui marque la transition vers la phase S_A , et s'estompent peu à peu.

Au refroidissement, en phase S_A , les franges sont très estompées (4) ; elles se précisent quand la température baisse. Elles commencent à se serrer vers 83 °C (5), ce qui indique le passage en phase $S_C^*\alpha$. Le pas diminue (6) de 0,36 μm à 81,4 °C à 0,12 μm à 74,4 °C (7). A la transition vers la phase $S_C^*\text{FI}$ (7), à 74,4 °C, les franges, très serrées, se desserrent brusquement, et se transforment en défauts FI, en se figeant. On en déduit que leur période doit être plus élevée en phase $S_C^*\text{FI}$ qu'en phase $S_C^*\alpha$.

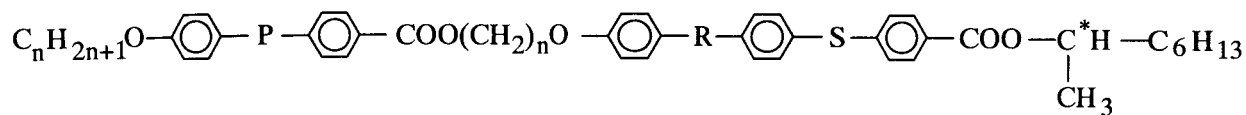
IV-2-2 Dimésogènes asymétriques chiraux

IV-2-2-1 : Présentation de la série

Les dimésogènes asymétriques chiraux ont été synthétisés par V. Faye (CRPP - Bordeaux) dans le but d'étudier non plus l'influence de la structure locale des molécules (en modifiant la longueur de la chaîne aliphatique, ou en substituant des atomes d'hydrogène par du fluor), mais celle de la géométrie de la molécule. Dans les composés ainsi créés, une entité mésogénique chirale de type antiferroélectrique (à trois noyaux benzéniques) est reliée de manière covalente à un mésogène non chiral plus court (à deux noyaux benzéniques), ce qui donne une molécule longue, et des phénomènes de frustration. La partie intermédiaire est appelée espaceur.

La longueur de la chaîne non chirale, les groupements reliant les différents noyaux benzéniques, et la nature de l'espaceur peuvent être modifiés pour créer différentes molécules mésogènes. Selon la parité de l'espaceur, la molécule est soit courbée, et les phases obtenues sont S_A et S_C^- , soit allongée, et on retrouve la séquence S_C^*A , $S_C^*\text{FI}$, S_C^* , $S_C^*\alpha$, S_A et I. La phase $S_C^*\alpha$ ayant été détectée pour un seul type d'espaceur ($\text{COO} - (\text{CH}_2)_n$ avec n impair), seul ce cas est abordé par la suite.

La formule générale des dimésogènes asymétriques chiraux rencontrés dans ce paragraphe est la suivante :



La partie chirale à trois noyaux possède la structure classique des matériaux antiferroélectriques, tels les séries thiobenzoate et benzoate.

Pour le mésogène court, on peut avoir :

P = COO - coeur benzoate, noté BB

P = - - coeur biphenyl, noté BP

Pour le mésogène long, on peut avoir :

R = S = COO - coeur benzoate, noté BBB

R = COO, S = - coeur biphenyl, noté BBP

R = C ≡ C, S = COO - coeur tolane, noté TBB.

Nous avons étudié quatre composés issus de séries différentes :

- 10BP5TBB8* et 10BP5TBB9*

- 12BP5BBP8*

- et 10BB5BBB8*

Le tableau IV-6 donne les séquences de phase de ces composés et les températures de transitions. On retrouve les mésophases déjà citées : SC*_A - SC*_{FI} - SC* - SC*_α - S_A.

composés	K	SC* _A	SC* _{FI}	SC*	SC* _{FI}	SC* _α	S _A	I
10BP5TBB8*	• 131	• (129.7)	• 133	• 171.5	—	• 174.4	• 194	•
10BP5TBB9*	• 131	• 156.6	• 160.7	—	—	• 163.8	• 180.4	•
12BP5BBP8*	• 95	• 106	• 106	• 162	—	• ?	• 180	•
10BB5BBB8*	• 136	—	—	• 142	• *	• 152	• 184	•

Tableau IV.6 : Températures de transition (°C) obtenues par DSC [60], en descente de température, pour les composés considérés.

Les composés 10BP5TBB8* et 12BP5BBP8* présentent la séquence complète. Le composé 10BP5TBB9* ne présente pas la phase S_C^* : on observe donc une transition $S_C^{*FI} - S_C^*_{\alpha}$ directe. Enfin, le composé 10BB5BBB8* ne présente ni la phase $S_C^*_A$, ni la phase S_C^{*FI} ; l'observation en microscopie optique a permis de détecter une phase de texture similaire à celle de la phase S_C^{*FI} entre les phases S_C^* et $S_C^*_{\alpha}$, comme pour le composé 10HF de la série benzoate (IV-2-1-2-4).

IV-2-2-2 : Etude de la phase $S_C^*_{\alpha}$

Nous ne présentons que le dernier composé. En effet, les composés 10BP5TBB8* et 12BP5BBP8* rentrent dans le type 1), et présentent une évolution de pas similaire à celle observée pour le composé $n = 11$ de la série thiobenzoate. De même, le composé 10BP5TBB9* se classe dans le type 3), et ressemble qualitativement au composé $n = 9$ de la série à coeur thiobenzoate. Exposer en détail les résultats des mesures de pas n'apporte donc aucune information supplémentaire.

Il est par contre intéressant de présenter les observations concernant le 10BB5BBB8* : pour la deuxième fois, on obtient la nouvelle séquence de phase : $S_C^* - S_C^{*FI} - S_C^*_{\alpha}$; de plus, l'évolution du pas se différencie légèrement de celle observée pour le composé 10 HF de la série benzoate.

Le composé 10BB5BBB8* ne présente que les phases S_C^* , $S_C^*_{\alpha}$ et S_A dans sa séquence. En phase S_C^* , le pas est de $0,59 \mu\text{m}$ entre $119 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $136 \text{ }^{\circ}\text{C}$, et diminue jusqu'à $0,53 \mu\text{m}$ à $136,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $0,4 \mu\text{m}$ à $137 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Le cristal liquide est incolore avec des fils de Grandjean-Cano oranges, et devient orange vers $137 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Au chauffage, 2°C avant la transition vers la phase $S_C^*_{\alpha}$, les fils de Grandjean se dédoublent (figure IV-7), comme ils le font habituellement au refroidissement à l'approche d'une phase S_C^{*FI} : une phase de type ferriélectrique est peut-être présente entre les phases S_C^* et $S_C^*_{\alpha}$. Rien dans un prisme ne vient confirmer cette hypothèse, mais l'observation d'une goutte à surface libre, en orientation pseudo-homéotrope, révèle une texture similaire à celle de la phase S_C^{*FI} , entre les phases S_C^* et $S_C^*_{\alpha}$ (figure IV-8). Cette texture est stabilisée seulement sur un intervalle de température très étroit, et si le chauffage ou le refroidissement est effectué très lentement aux abords de la transition.

La phase $S_C^*_{\alpha}$ s'étend de $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $151 - 152 \text{ }^{\circ}\text{C}$ au chauffage, et de $147 - 148 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $142 \text{ }^{\circ}\text{C}$ environ au refroidissement. Au chauffage, les franges sont issues des défauts de la phase S_C^{*FI} . Elles se serrent, et le pas atteint $0,18 \mu\text{m}$ (il peut être inférieur à $0,1 \mu\text{m}$ sur certains échantillons). A la transition vers la phase S_A , la période des franges double - donnant un pas de $0,36 \mu\text{m}$.

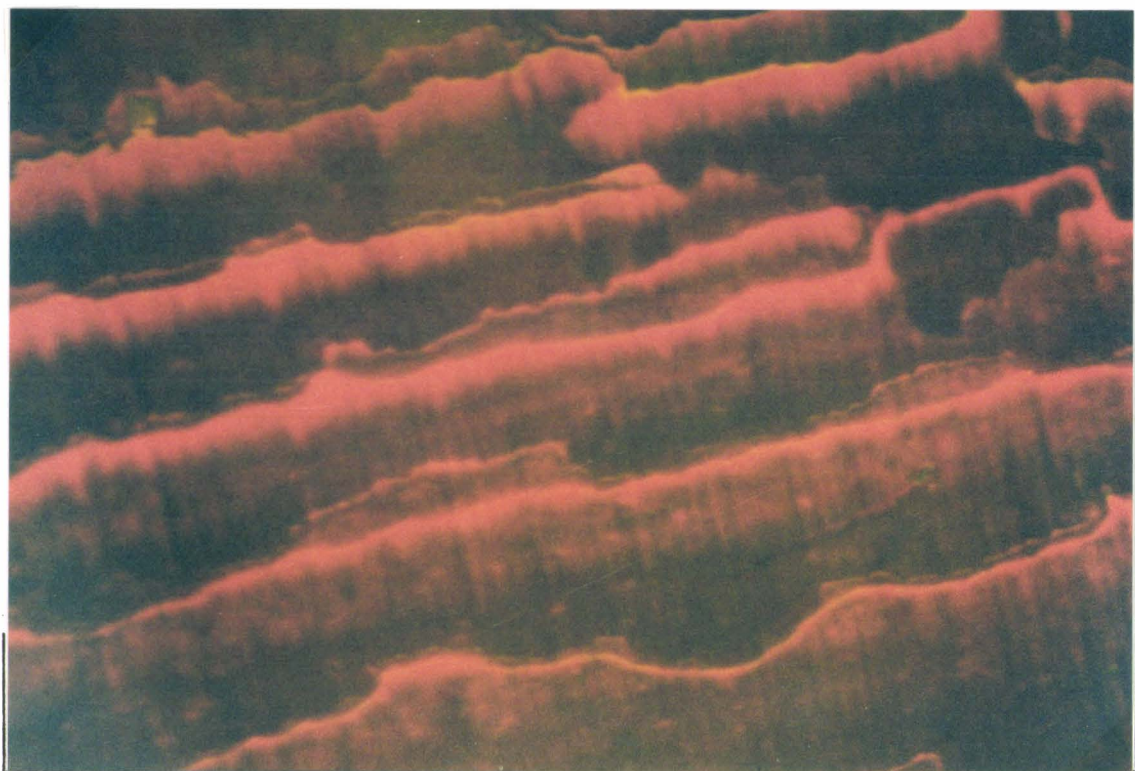


Figure IV.7 : Composé 10BB5BBB8*, en phase SC^* , sous prisme pseudo-homéotrope ($T=144.9^\circ C$). Les fils de Grandjean-Cano se sont dédoublés à l'approche de la transition haute température .

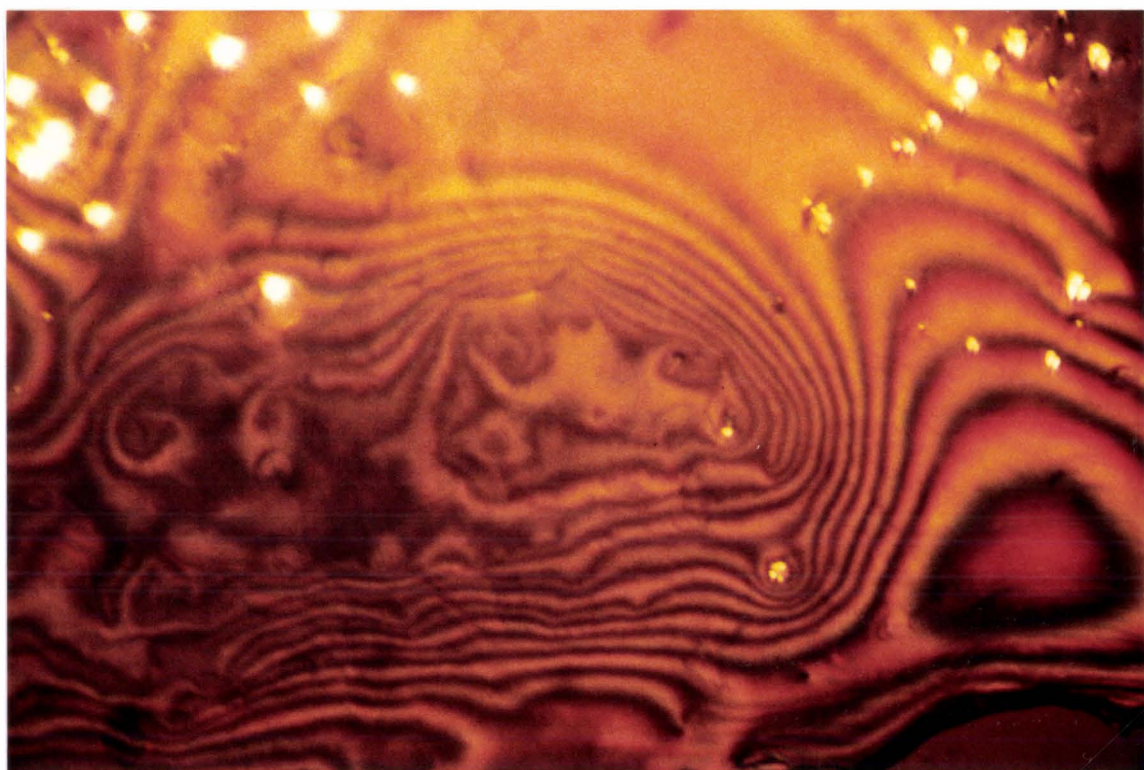


Figure IV.8 : Composé 10BB5BBB8*, à $142^\circ C$, sur goutte pseudo-homéotrope, en descente de température très lente. Coexistence de la phase SC^* (zone orange) et d'une texture similaire à celle d'une phase SC^*_{FI} (zone grisâtre).

Lors du refroidissement à partir de la phase S_A , les franges s'écartent régulièrement et se transforment en défauts de type S_C^*FI . Il n'a pas été possible de faire des mesures précises.

Tout comme le 10 HF de la série à coeur benzoate, il n'y a pas d'inversion ; il semble que l'on observe seulement la partie haute température du comportement général.

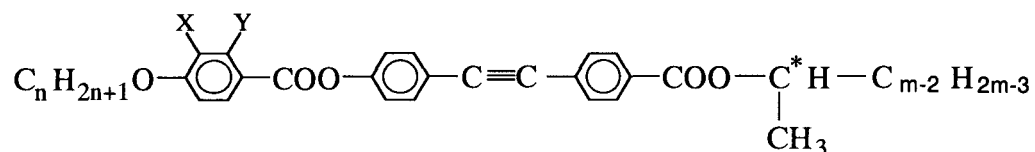
Ce phénomène a déjà été décrit pour le composé 10HF de la série à coeur benzoate (IV-2-1-2-4). On remarque que pour ces deux composés les phases S_C^*A et S_C^*FI sont absentes de la séquence, et que la phase $S_C^*\alpha$ est particulièrement large.

IV-2-3 Série à coeur tolane

IV-2-3-2-1 Présentation de la série

Les premiers composés de cette famille ont été synthétisés au CRPP par M-F Nabor [47]. Le coeur rigide est constitué de trois noyaux benzéniques, et comprend une liaison $C \equiv C$; il est encadré par une chaîne aliphatique et une chaîne carbonée chirale de longueurs variables. Un ou deux atomes d'hydrogène de premier cycle benzénique peut être substitué par un atome de fluor.

La formule générale de la série est :



avec $n = 14, 16$ ou 18

$m^* = 8, 9$ ou 10

Pour $X = Y = H$, série $nHHm^*$

$X = F, Y = H$, série $nFHm^*$

$X = H, Y = F$, série $nHFm^*$

$X = F, Y = H$, série $nFFm^*$

Les premières phases TGB_A synthétisées par l'équipe de Bordeaux ont été observées sur ce type de composés [47].

Le tableau IV-7 donne les températures et enthalpies de transition pour les différents composés synthétisés telles qu'elles ont été exposées dans un deuxième article concernant cette série [61]. La phase S_C^* est toujours présente ; la phase

TGB_A apparaît dans toutes les séquences, sauf pour le composé 18FH10*. La phase TGB_C apparaît dans la séquence de trois composés : 18FH10*, 16FF10*, et 18FF10*. On remarque par ailleurs pour certains composés la présence de deux phases isotropes, la phase intermédiaire étant anormale.

COMPOUND				POLYMORPHISM										
n	X	Y	m*	L ₂		L ₁		SA [†] or TGB _A		TGBC		SC*	T _{melting} (°C) and ΔH _{melting} (J.g ⁻¹)	K
16	H	H	8			•	113.6	•†				•	66.4 (73.0)	•
16	H	H	9	•		•	110.0	•‡				•	68.2 (76.7)	•
16	H	H	10	•	110.0	•	107.6	•‡				•	68.0 (74.0)	•
18	H	H	8	•		•	111.5	•†				•	60.0 (65.1)	•
18	H	H	9	•	108.5	•	106.1	•‡				•	62.2 (67.1)	•
18	H	H	10	•	107.8	•	103.2	•‡				•	61.4 (64.7)	•
8	F	H	8			•	119.0	•†				•	80.5 (41.5)	•
12	F	H	8			•	111.0	•†				•	85.0 (43.8)	•
14	F	H	8			•	105.0	•‡		95.0		•	66.5 (52.0)	•
16	F	H	8			•	101.0	•‡		96.1		•	75.6 (70.2)	•
16	F	H	9	•		•	97.8	•‡		95.4		•	76.8 (70.3)	•
16	F	H	10	•	97.3	•	95.2	•‡	93.9	93.3		•	70.1 (62.0)	•
18	F	H	7			•	100.5	•†		94.0		•	80.8 (81.9)	•
18	F	H	8	•		•	97.6	•‡		94.0		•	80.8 (81.9)	•
18	F	H	9	•	96.3	•	95.0	•‡		94.1		•	73.2 (79.1)	•
18	F	H	10	•	95.6	•	92.0	•‡				•	80.0 (80.0)	•
16	H	F	8			•	104.1	•†				•	65.5 (65.6)	•
16	H	F	9			•	101.2	•†				•	66.1 (64.1)	•
16	H	F	10			•	99.9	•†				•	63.3 (63.3)	•
18	H	F	8			•	101.5	•†				•	67.8 (62.5)	•
18	H	F	9			•	98.7	•†				•	68.6 (73.7)	•
18	H	F	10			•	97.5	•‡	94.1	•	93.4	•	65.1 (62.2)	•
16	F	F	8			•	108.2	•‡		102.6		•	72.8 (72.5)	•
16	F	F	9			•	105.5	•‡		102.1		•	73.1 (73.2)	•
16	F	F	10			•	103.8	•‡	101.4	•	101.1	•	72.0 (68.1)	•
18	F	F	8			•	105.7	•‡		102.0		•	68.5 (62.3)	•
18	F	F	9			•	103.6	•‡		101.9		•	68.0 (62.7)	•
18	F	F	10	•	102.6	•	101.2	•‡	100.6	•	100.0	•	66.3 (61.3)	•

Tableau IV.7 : Températures de transition (°C) pour les séries nXYm* [61].

Aucune phase de type antiferroélectrique n'est mentionnée dans le tableau IV-7. L'observation au microscope de certains composés (14HH8*, 16FF8* et 16HH10*) a pourtant montré qu'ils comptent la phase SC*_α dans leur séquence. Elle existe alors sur un intervalle de température très étroit (quelques dixièmes de degrés C), et reste difficile à détecter en DSC. Elle est dans ce cas observée pour la première fois dans la même séquence qu'une phase TGB_A sans qu'il y ait de phase SC*_A, ce qui montre qu'il est possible d'obtenir des phases de type antiferroélectrique et de type TGB pour un même composé.

L'observation du composé 18HH10* a cependant montré que la phase $S_C^*\alpha$, absente de sa séquence, n'apparaissait pas pour tous les composés de la série.

IV-2-3-2 Etude de la phase $S_C^*\alpha$

Les séquences de phase incluant la phase $S_C^*\alpha$ pour chacun des composés étudiés sont données dans le tableau IV-8. Elles ont été déterminées par l'observation de gouttes pseudo-homéotropes.

composés	S_C^*	$S_C^*\alpha$	S_A	TGB_A	L_1	L_2
14HH8*	• 104.2	• 105.6	• 118	—	•	—
16FF8*	• 104.2	• 104.5	—	—	• 108.2	•
16HH10*	• 103.5	• 104.5	• ?	• 107.3	• 110	•
18HH10*	•	—	—	— 103.2	• 107.8	•

Tableau IV.8 : Séquences de phase des composés étudiés, complétées par l'observation au microscope.

Les trois composés présentent le même comportement en phases S_C^* et $S_C^*\alpha$, similaire à celui observé pour $n = 11$ de la série thiobenzoate (type 1).

Les paragraphes suivants décrivent l'évolution du pas avec la température pour le composé 14HH8*. En phase S_C^* , le pas vaut environ $0,35 \mu\text{m}$ sur le palier, et atteint $0,2 \mu\text{m}$ lors de la chute (violet $2np$).

La transition $S_C^* - S_C^*\alpha$ a lieu à $105,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Au chauffage le pas diminue jusqu'à $106,5 \text{ }^\circ\text{C}$ environ, puis augmente un peu. La transition vers la phase S_A a lieu $107,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Au refroidissement la transition $S_A - S_C^*\alpha$ a lieu à $106,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Le pas diverge et s'inverse à $106,5 \text{ }^\circ\text{C}$ environ, puis diminue. La transition vers la phase S_C^* est marquée par la coloration violette de l'échantillon, vers $105,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'étude de ces différentes séries benzoates, dimésogènes asymétriques chirales et tolanes, montre que la phase $S_C^*\alpha$ apparaît dans des systèmes liquides cristallins divers, et qu'elle présente également les scénarios qui ont été dégagés pour la série à coeur thiobenzoate.

Deux composés présentent toutefois une nouvelle séquence : $SC^* - SC^*_{FI} - SC^*_\alpha$, jamais observée auparavant. Ils ont en commun l'absence des phases SC^*_A et SC^*_{FI} à basse température. La phase SC^*_α apparaissant dans ce cas est plutôt large, et ne présente pas d'inversion du pas apparent.

Enfin, la dernière série étudiée (tolanes) a permis de mettre en évidence la présence d'une phase SC^*_α entre les phases SC^* et TGB_A , alors qu'aucune phase antiferroélectrique n'apparaît dans la séquence.

Chapitre 5
Série présentant
des phases Sc,*
TGBC et TGBA
à forte torsion

Nous avons étudié de façon systématique les composés d'une nouvelle série, présentant des phases SC^* , TGB_C et TGB_A à forte torsion, et des phases bleues d'un nouveau type.

Les premières observations de la phase basse température révélant une texture identique à celle de la phase SC^*_α , nous avons nourri l'espoir d'une phase SC^*_α apparaissant dans la même séquence que des phases TGB (ce qui avait déjà été observé), et s'étalant sur presque 20 °C. Une étude plus poussée de cette mésophase, et les mesures de pas, nous ont cependant bien montré qu'il s'agissait pour tous les composés de la phase SC^* , présentant un pas d'hélice très faible.

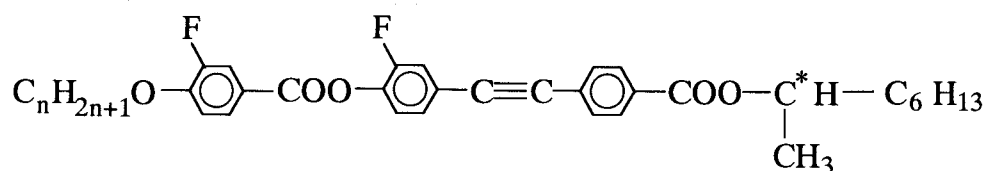
Dans la première partie, nous présentons la série et son polymorphisme (V-1) ; nous parlerons ensuite des mesures du pas d'hélice et de la recherche d'une phase TGB_C^* (V-2), et enfin des nouvelles phases bleues apparaissant dans la séquence (V-3).

V-1 Présentation de la série

V-1-1 Formule générale

Cette série a été synthétisée, et caractérisée par M-H. Li, du CRPP (Bordeaux) [44, 62]. Le coeur de la molécule est formé de trois noyaux benzéniques, et comprend une liaison $-C \equiv C-$. Il est encadré par une chaîne carbonée chirale (huit atomes de carbone), et par une chaîne aliphatique non chirale de longueur variable. Sur les deux cycles benzéniques proches de la chaîne aliphatique, un atome d'hydrogène a été substitué par un atome de fluor.

La formule générale est :



avec $n = 7$ à 14 , 16 , 18 et 20 .

V-1-2 Polymorphisme

Le polymorphisme de la série a été étudié par l'équipe de Bordeaux par DSC et par observation au microscope polarisant d'échantillons non orientés. La figure V-1 présente un exemple de thermogramme, obtenu pour le composé $n = 18$, au refroidissement et au chauffage.

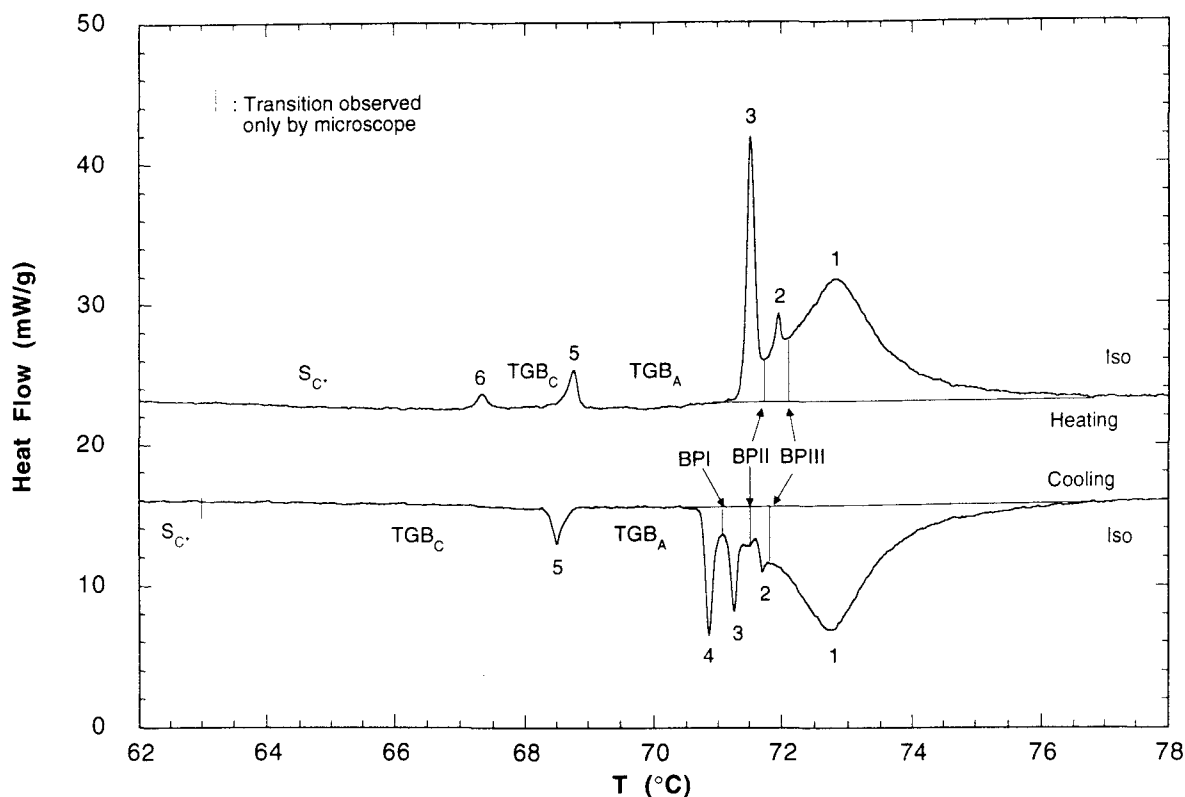


Figure V.1 : Thermogramme du composé $n = 18$, obtenu par DSC au chauffage et au refroidissement ($0.2^\circ\text{C}/\text{min}$) [62].

Les phases sont déterminées en s'appuyant sur les différentes transitions obtenues en DSC, et sur l'observation des textures d'échantillons non orientés. L'analyse du thermogramme a fourni les informations suivantes :

au refroidissement, on observe une variation de C_p (1) importante, suivie de trois pics (2), (3) et (4), s'étalant sur 5°C , alors qu'au chauffage, seuls les pics (2) et (3) apparaissent avant la bosse (1). Cette bosse a été attribuée à la transition BP III - isotrope ; les différents pics indiquent la présence des phases BPI, BPII et BPIII au refroidissement, et BPII - BPIII seulement au chauffage.

Les pics apparaissant à plus basse température correspondent aux transitions BPI \rightarrow TGB_A (4) (au refroidissement), $S_{C^*} \rightarrow$ TGB_C (6), TGB_C \rightarrow TGB_A (5) et TGB_A \rightarrow BPII (3) au chauffage.

On remarque que le pic indiquant la transition S_{C^*} - TGB_C (6) est visible uniquement au chauffage. Au refroidissement, la température de transition est déterminée par observation au microscope, et elle est beaucoup plus basse qu'au chauffage.

<i>n</i>	Mode	Cr	SmC*	TGBC	TGBA	BP I	BP II	BP III	I
20	Heating	● 66.1	—	—	● 69.0 (0.87)	—	● 69.3 (0.28)	● 70.0 (2.73)	●
	Cooling	● 55.5	● [59]	● [64.5] (0.051)	● 68.6 (1.04)	—	● 69.1 (0.28) (3.88) (4.14)	● 70.0 (2.82)	●
18 ^f	Heating	● 59.2 (47.9)	● 66.6 (0.048)	● 67.9 (0.108)	● 70.8 (0.69)	—	● 71.4 (0.32)	● 72.4 (2.72)	●
	Cooling	● 44.6	● 63	● 67.7 (0.093)	● 70.2 (0.31)	● 70.6 (0.33)	● 71.2 (0.26) (3.73) (3.70)	● 72.3 (2.81)	●
16	Heating	● 56.3	● 66.6 (0.070)	● 68.0 (0.128)	● 71.5 (0.69)	—	● 72.1 (0.29)	● 73.3 (2.45)	●
	Cooling	● 40	● 63	● 67.6 (0.131)	● 70.6 (0.32)	● 71.2 (0.31)	● 71.8 (0.24) (3.43) (3.42)	● 73.1 (2.55)	●
14	Heating	● 46.8	● 65.9 (0.051)	● 67.2 (0.043)	● 72.8 (0.57)	—	● 73.6 (0.346)	● 74.8 (2.85)	●
	Cooling	● 40	● 61	● 66.9 (0.038)	● 72.1 (0.30)	● 72.3 (0.23)	● 73.2 (0.44) (3.76) (3.25)	● 74.4 (2.27)	●
13	Heating	● 62	● 64.2 (0.041)	● 64.9 (0.023)	● 71.9 (0.63)	—	● 72.4 (0.23)	● 73.9 (1.48)	●
	Cooling	● 30	● 61.5	● 64.6 (0.034)	● 71.3 (0.52)	—	● 72.2 (0.31) (2.34) (2.40)	● 73.8 (1.57)	●
12	Heating	● 56.5	● 65.2 (0.008)	—	● 74.1 (1.27)	—	—	● 75.7 (1.29)	●
	Cooling	● 25	● 59	—	● 72.6 (0.68)	—	● 73.6 (2.89)	● 74.7 (2.21)	●
11	Heating	● 58	● 66.0 (0.010)	—	● 73.6 (1.11)	—	—	● 75.4 (1.10)	●
	Cooling	● 34	● 60	—	● 71.4 (0.73)	—	● 72.3 (2.60) (2.21)	● 73.9	●
10	Heating	● 54	● 67.6 (0.014)	—	● 73.2 (0.92)	—	—	● 75.5 (1.13)	●
	Cooling	● 27	● 65.7	—	● 71.7 (0.64)	—	● 72.9 (2.05) (2.40)	● 74.6	●
9	Heating	● 58.3	—	—	● 66.7 (0.71)	—	—	● 72.4 (1.23)	●
	Cooling	● 30	● [53.0] (0.041)	—	● 65.1 (0.35)	—	● 67.0 (1.94) (1.92)	● 71.1	●
8	Heating	● 49.3	● 60.2 (0.010)	—	● 68.0 (0.94)	—	—	● 74.1 (0.83)	●
	Cooling	● 25	● 54.5 (0.050)	—	● 65.7 (0.50)	—	● 68.0 (2.06) (2.14)	● 73.5	●
7	Heating	● 54.3	—	—	● 60.1 (0.46)	—	—	● 74.3 (0.96)	●
	Cooling	● 25	● [48.0] (0.082)	—	● 56.6 (0.27)	—	● 60 (1.42) (1.66)	● 67.9	●

Tableau V.1 : Températures (°C) et enthalpies (entre parenthèses) (kJ/mol) de transition de toute la série [62].

L'analyse du thermogramme de chaque composé* permet d'établir le polymorphisme de toute la série. Le tableau V-1 donne les températures et enthalpies de transition. La séquence la plus complète est : S_C^* - TGB_C - TGB_A - BPI - BPII - BPIII. Tous les composés présentent une transition directe TGB_A - BP. Cette séquence est observée pour la première fois, et donne des phases bleues susceptibles de présenter un ordre smectique. La majorité des phases bleues obtenue auparavant se trouvaient entre une phase cholestérique de pas d'hélice faible et la phase isotrope.

Les composés 7 à 12 ne présentent ni la phase TGB_C , ni la BPI. La phase BPII est monotrope.

Le composé $n = 13$ est le premier qui présente la phase TGB_C . Il ne présente pas la BPI.

Le composé $n = 20$ présente les mêmes phases que pour $n = 13$, mais les phases S_C^* et TGB_C sont monotropes.

Les composés $n = 14, 16,$ et 18 présentent toutes les phases de la séquence, la BPI étant monotrope.

Le polymorphisme étant établi, nous présentons dans le paragraphe suivant les résultats des mesures du pas d'hélice.

V-2 Phases S_C^* , TGB_C , TGB_A

Nous considérons d'abord les phases S_C^* , TGB_C et TGB_A .

Le pas d'hélice étant un paramètre important pour la caractérisation de ces phases, son étude rigoureuse a été effectuée. Dans un premier temps, nous exposons les résultats obtenus. Les valeurs mesurées en phases S_C^* et TGB_C permettant de supposer la présence d'une phase TGB_C^* dans la séquence de certains composés, une étude en diffraction RX a été menée pour vérifier cette hypothèse ; elle est décrite dans la deuxième partie du paragraphe.

V-2-1 Mesures du pas d'hélice

Le pas hélicoïdal a été mesuré pour tous les composés, dans les phases S_C^* et TGB_A pour $n = 7$ à 12 , et S_C^* , TGB_C et TGB_A pour $n = 13, 14, 16, 18$ et 20 . Les séquences de phases sont les mêmes que celles obtenues en DSC.

* Les thermogrammes de toute la série sont présentés, au refroidissement, dans la partie V-3.

possible. De même, une cellule prismatique dont le remplissage a été effectué en phase bleue ou isotrope présente une orientation très mauvaise, et ne permet aucune mesure.

Nous devons donc remplir le prisme en phase TGB, et éviter toute transition vers une phase bleue.

Les mesures sont donc effectuées, dans un premier temps, en refroidissant à partir de la température de remplissage, jusqu'à la phase S_C^* , puis en chauffant, de la phase S_C^* jusqu'à la transition $TGB_A - BP$, en traversant les domaines d'existence de la phase TGB_C (si elle est présente) et de la phase TGB_A . Il faut noter que pour une température donnée dans une phase donnée, les valeurs de pas obtenues au chauffage et au refroidissement sont très proches.

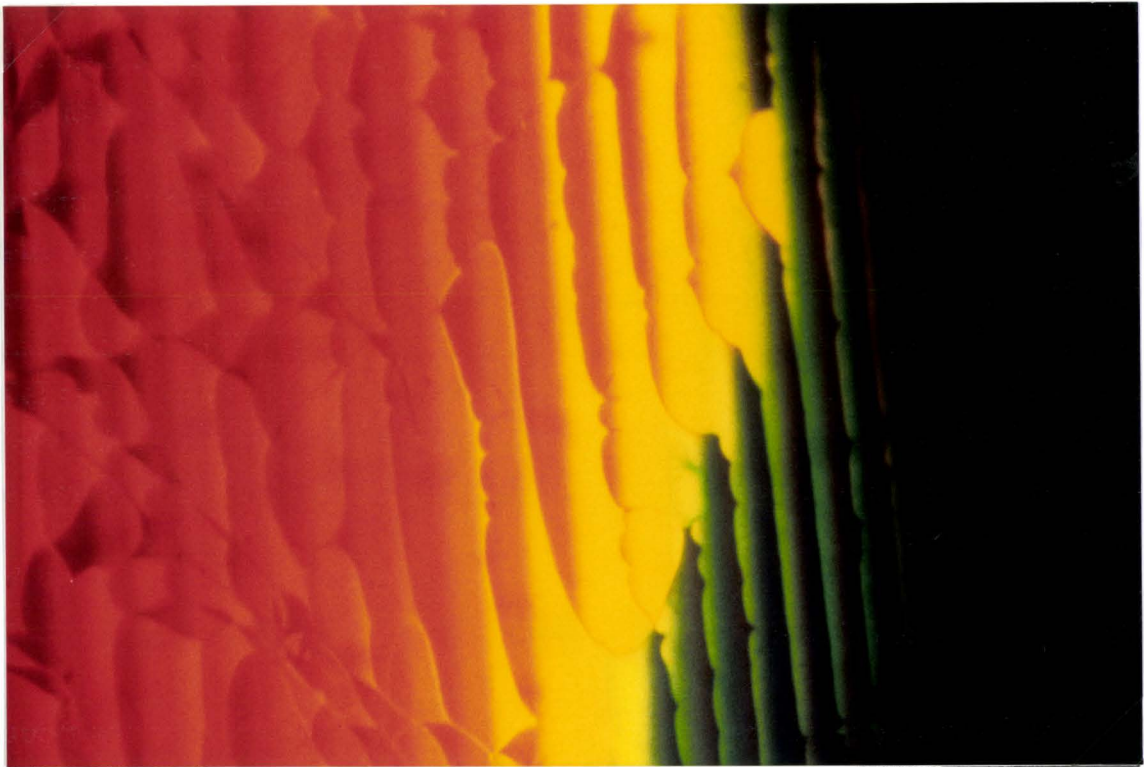


Figure V.2 : Fils de Grandjean-Cano dans une cellule prismatique, à la transition TGB_A-TGB_C (composé $n = 14$, $T=65.7^\circ\text{C}$). La zone de couleur verte est en phase TGB_A et celle de couleur orange en phase TGB_C . La température ayant évolué très lentement, les fils de Grandjean-Cano de la phase TGB_A se transforment de façon continue en fils de la phase TGB_C .

Pour $n = 7$ à 12 , le pas en phase S_C^* est très faible, et on n'observe pas de phase TGB_C . Nous exposons les résultats des mesures pour un seul composé : $n = 9$ (V-2-1-2-1).

Pour $n = 14, 16, 18, 20$, le pas en phase S_C^* est plus important, et on retrouve la phase TGB_C dans toutes les séquences.

Nous exposons les résultats pour un seul composé $n = 18$ (V-2-1-2-3).

Pour $n = 13$, le composé a un comportement intermédiaire entre les deux catégories précédentes : c'est le premier composé (pour n croissant) présentant la phase TGB_C , et le pas en phase S_C^* reste faible, même s'il se trouve pour certaines températures dans le domaine de réflexion sélective (V-2-1-2-2).

Les résultats expérimentaux sont donnés pour ces trois composés, et sont présentés pour n croissant. Les courbes de pas des autres composés sont présentées en annexe.

V-2-1-1 Procédure expérimentale

Il est nécessaire de rappeler les différentes méthodes de mesure utilisées et de préciser leur domaine d'application pour chaque phase. L'obligation d'adopter et de conserver une orientation bien déterminée pour chaque méthode de mesure, ainsi que le décalage en température observé pour la transition $S_C^* - TGB_C$, nous ont contraints à définir une procédure expérimentale, en particulier pour les phases TGB. Cette procédure est décrite avant d'aborder les mesures de pas.

Les différentes préparations utilisées induisent des décalages plus ou moins importants des températures de transition, ce qui est expliqué plus en détail avant les mesures de pas.

* Phase TGB

La mesure de pas en phases TGB_A et TGB_C a été effectuée par la méthode de Grandjean-Cano, sur des cellules prismatiques en orientation planaire. Pour que les mesures de pas soient bonnes, il faut que l'orientation planaire soit homogène, couvre tout l'échantillon, et qu'elle soit préservée pendant tout le cycle de mesure. Or un seul et bref passage en phase bleue suffit pour qu'au refroidissement en phase TGB_A , certaines zones de cristal liquide soient en orientation pseudo-homéotrope. On obtient alors un échantillon où se mélangent les deux types d'orientation, et où aucune mesure de pas n'est

La transition $TGB_C - TGB_A$ est très nette dans ce type d'échantillons, même si les deux phases présentent exactement la même texture. Elle est marquée par une augmentation brutale du pas au refroidissement, qui semble discontinue, et par un changement des couleurs de réflexion sélective. L'observation attentive de la transition, lorsque la température varie très lentement, montre cependant que les marches de Grandjean-Cano, existant dans une phase, se transforment de façon continue en marches de Grandjean-Cano dans l'autre phase. La figure V-2 montre cette transition pour le composé $n = 14$.

La transition $SC^* - TGB_C$ a lieu à plus basse température au refroidissement qu'au chauffage, alors que la température de transition $TGB_C - TGB_A$ ne varie pas ; la phase TGB_C est donc plus large au refroidissement qu'au chauffage. Cet élargissement peut atteindre $5\text{ }^\circ\text{C}$. Ce phénomène a été observé également lors de l'étude de polymorphisme (V-1).

* Phase SC^*

En phase SC^* , les mesures sont effectuées par la méthode de Grandjean-Cano (dans une cellule prismatique ; en orientation pseudo-homéotrope), quand l'ordre du pas le permet : pour $p > 0,13\text{ }\mu\text{m}$.

Si $p \leq 0,13\text{ }\mu\text{m}$, ce qui est le cas pour $n = 7$ à 13 , le prisme est noir uniforme en phase SC^* : on ne voit ni les couleurs de réflexion sélective, ni les fils de Grandjean-Cano. Nous avons été obligés d'appliquer la méthode de mesure mise au point pour les phases SC^*_α , utilisant une goutte à surface libre, en orientation pseudo-homéotrope. Cette méthode est parfaitement adaptée à des pas très faibles ; la phase SC^* a alors la même texture que la phase SC^*_α , mais l'évolution de son pas est bien déterminée et réversible. Dans les deux cas, les mesures sont effectuées en chauffant.

* Décalages des températures de transition

L'utilisation de trois types de préparation et de deux orientations pour un même composé influe sur les températures de transition. Dans une cellule prismatique, la transition $SC^* - TGB$ a lieu à plus haute température en orientation pseudo-homéotrope qu'en orientation planaire. Sur une goutte, cette température de transition est également plus élevée que dans un prisme : les orientations différentes, mais aussi la finesse du bord de goutte engendrent ces décalages. En orientation pseudo-homéotrope et en géométrie confinée, la phase SC^* s'élargit au détriment des phases TGB . Cela explique les différences de températures de transition observées selon le type d'échantillon.

Lors des mesures sous prisme, les couleurs de réflexion sélective sont bien visibles pour toutes les phases. Elles confirment les valeurs de pas obtenues et seront décrites systématiquement.

V-2-1-2 Résultats des mesures de pas

V-2-1-2-1 Composé n = 9

Le composé n = 9 ne présente ni la phase TGB_C , ni la BPI. L'évolution du pas en fonction de la température, pour les phases S_C^* et TGB_A , est donnée dans la figure V-3.

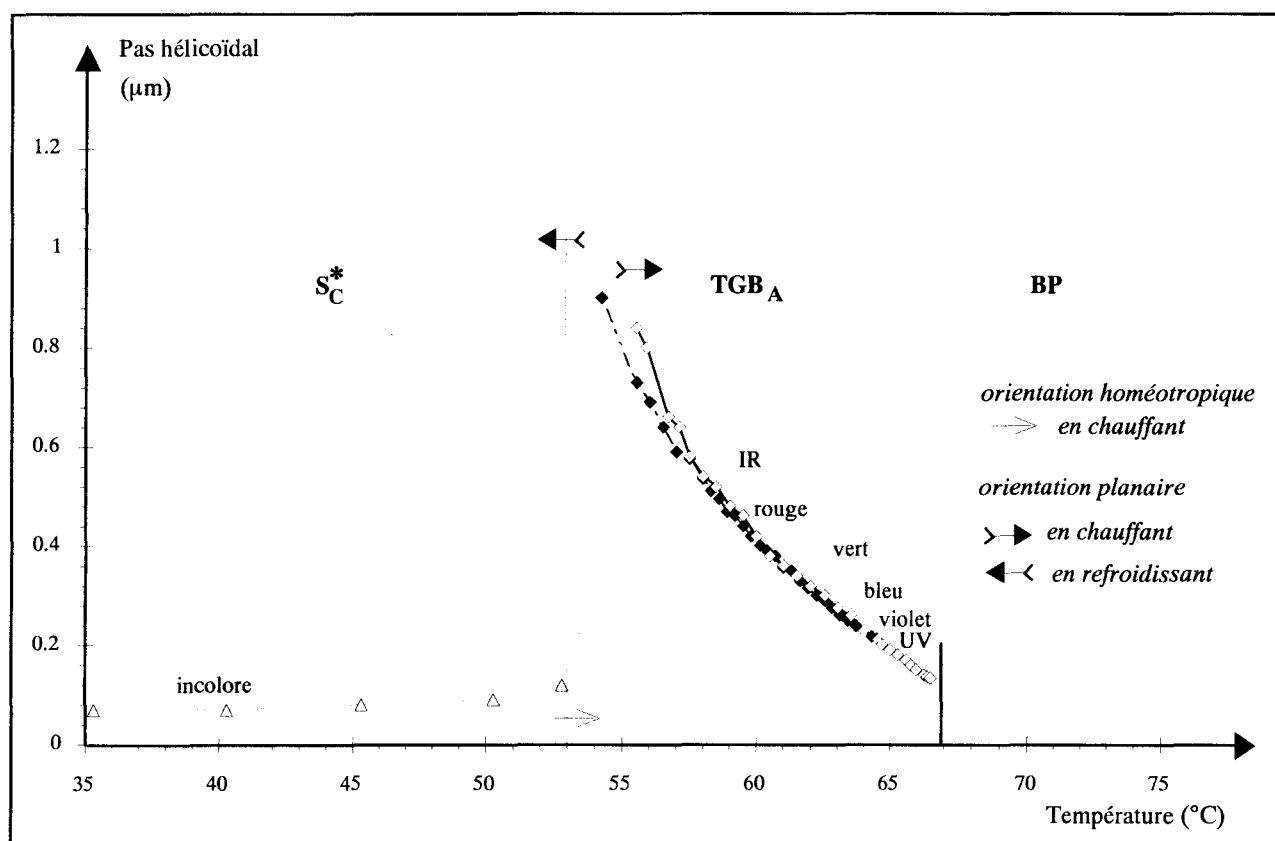


Figure V.3 : Pas d'hélice en fonction de la température, dans les phases S_C^* (Δ : sous prisme, au chauffage) et TGB_A , (sous prisme, \diamond : au refroidissement, \diamond : au chauffage) pour $n=9$.

La phase S_C^* s'étend de 30 $^{\circ}\text{C}$ à 55,2 $^{\circ}\text{C}$. Son pas est très faible, toujours inférieur à 0,13 μm . Une seule méthode, celle de la goutte à surface libre, pouvait être utilisée pour ce composé. Le pas augmente de 0,07 μm à 35,3 $^{\circ}\text{C}$, à 0,12 μm à 52,8 $^{\circ}\text{C}$. Aucune couleur de réflexion sélective n'est visible.

La phase TGB_A est présente de 55,2 °C à 66,7 °C au chauffage, (et de 66,5 °C à 53 °C au refroidissement). Son pas décroît quand la température augmente, de 0,9 μm à 54,2 °C à 0,13 μm à 66,5 °C. A basse température, le cristal liquide est incolore (IR) ; puis il décrit tout le spectre de réflexion sélective ($\lambda = np$) du rouge au violet (pour p décroissant) et redevient incolore (UV), sur 2,5 °C, de 64 °C à 66,5 °C, alors que le pas varie de 0,23 μm à 0,13 μm .

V-2-1-2-2 Composé n = 13

La séquence du composé n = 13 comporte toutes les phases présentes dans la série, sauf la BPI. La figure V-4 montre l'évolution du pas en phases S_C^* , TGB_C et TGB_A , en fonction de la température.

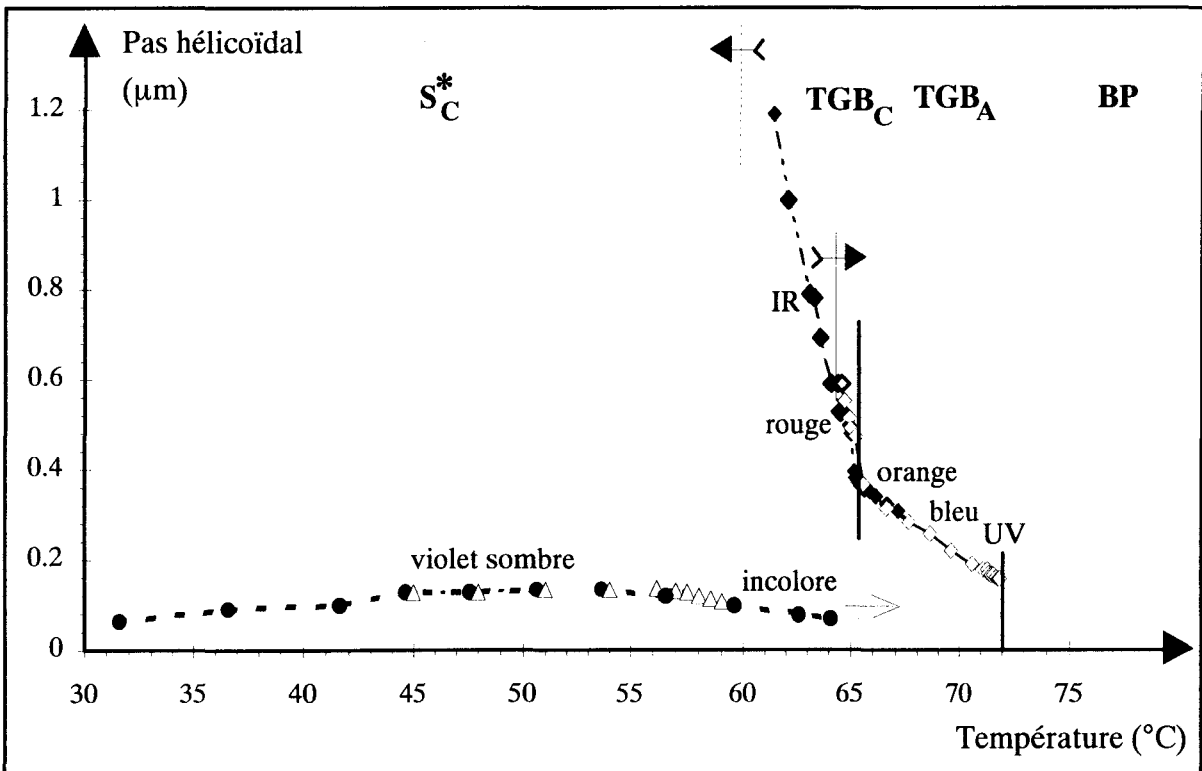


Figure V.4 : pas d'hélice en fonction de la température, dans les phases S_C^* (● : sur goutte, au chauffage), TGB_C et TGB_A , pour $n=13$.

Au chauffage, la phase S_C^* apparaît de 30 °C à 64,3 °C (sous prisme, en orientation planaire) et jusqu'à 65,3 °C sur une goutte.

Le pas y atteint des valeurs très faibles (0,07 μm) mais on observe pour la première fois des couleurs de réflexion sélective (pour $p = 0,13 \mu\text{m}$). Pour cette raison, les deux méthodes de mesure de pas en phase S_C^* ont été appliquées : sur

une goutte à basse et haute température, dans un prisme pour les températures intermédiaires.

Le pas vaut $0,07 \mu\text{m}$ à $31,6 \text{ }^\circ\text{C}$ et augmente jusqu'à un palier : il vaut $0,13 \mu\text{m}$ de $44,6 \text{ }^\circ\text{C}$ à $56,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Il diminue alors jusqu'à $0,07 \mu\text{m}$ à $64,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Le cristal liquide est incolore à basse température, devient noir avec des fils de Grandjean violets ($\lambda = 2np$) sur le palier (ce qui permet de faire les mesures de pas sous prisme), et redevient incolore à haute température, ce qui est en accord avec les valeurs du pas. On remarque que les valeurs obtenues par les deux méthodes sont parfaitement en accord (figure V-4).

La phase TGB_C s'étend de $64,3 \text{ }^\circ\text{C}$ à $65,6 \text{ }^\circ\text{C}$ au chauffage. Le pas vaut $0,6 \mu\text{m}$ à $64,3 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui est relativement faible, et diminue jusqu'à $0,48 \mu\text{m}$ à $65,5 \text{ }^\circ\text{C}$, près de la phase TGB_A . Au refroidissement, le pas augmente : de $0,48 \mu\text{m}$ à $65 \text{ }^\circ\text{C}$, à $1,19 \mu\text{m}$ à $61,4 \text{ }^\circ\text{C}$, et il diverge à la transition $\text{TGB}_C \rightarrow \text{S}_C^*$, vers $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Le cristal liquide est incolore à basse température, et devient rouge (np) à haute température.

La phase TGB_A s'étend de $65,6 \text{ }^\circ\text{C}$ à $71,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Son pas décroît mais moins rapidement qu'en phase TGB_C . Il passe de $0,37 \mu\text{m}$ à $65,6 \text{ }^\circ\text{C}$, à $0,16 \mu\text{m}$ à la transition vers la phase bleue.

Le cristal liquide passe de l'orange au violet quand la température augmente ; les faibles valeurs de pas à haute température le rendent incolore sur plus de $3,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

V-2-1-2-3 Composé n = 18

Le composé n = 18 présente la séquence de phases complète. La figure V-5 donne l'évolution du pas en fonction de la température dans les phases S_C^* , TGB_C et TGB_A .

Au chauffage, dans une cellule prismatique, la phase S_C^* s'étend de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ à $64,7 \text{ }^\circ\text{C}$ en orientation planaire, et $67,1 \text{ }^\circ\text{C}$ en orientation pseudo-homéotrope. Son pas est plus important que pour n = 9 et 13, et les couleurs de réflexion sélective sont bien visibles. Les mesures sont donc effectuées par la méthode de Grandjean-Cano. Le pas est presque constant ; il vaut $0,27 \mu\text{m}$ de $48 \text{ }^\circ\text{C}$ à $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Il décroît entre $66 \text{ }^\circ\text{C}$ et $67,1 \text{ }^\circ\text{C}$, où il atteint $0,24 \mu\text{m}$. Le cristal liquide est violet, puis rouge ($\lambda = 2np$) près de la transition vers la phase TGB_A .

Au chauffage, la phase TGB_C apparaît à $65,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Son pas vaut $0,76 \mu\text{m}$ près de la transition. Il décroît ensuite quand la température augmente, jusqu'à $0,32 \mu\text{m}$ à $67,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Le cristal liquide est incolore à basse température, et atteint le bleu ($\lambda = np$) près de la transition vers la phase TGB_A . Au refroidissement, la

transition $TGB_C \rightarrow S_C^*$ a lieu à $63,3^\circ\text{C}$. Le pas continue à augmenter quand la température diminue. Le cristal liquide devenant visqueux, les mesures sont beaucoup moins précises : le pas atteint des valeurs supérieures à 1 ou $1,5\ \mu\text{m}$.

La phase TGB_A s'étend de $67,9^\circ\text{C}$ à $70,8^\circ\text{C}$. Son pas décroît avec la température, moins rapidement qu'en phase TGB_C . Il vaut environ $0,24\ \mu\text{m}$ à $68,1^\circ\text{C}$, et décroît jusqu'à $0,16\ \mu\text{m}$ à $70,8^\circ\text{C}$. La préparation est violette ($\lambda = n_p$) à basse température, et incolore de $68,1^\circ\text{C}$ à $70,8^\circ\text{C}$.

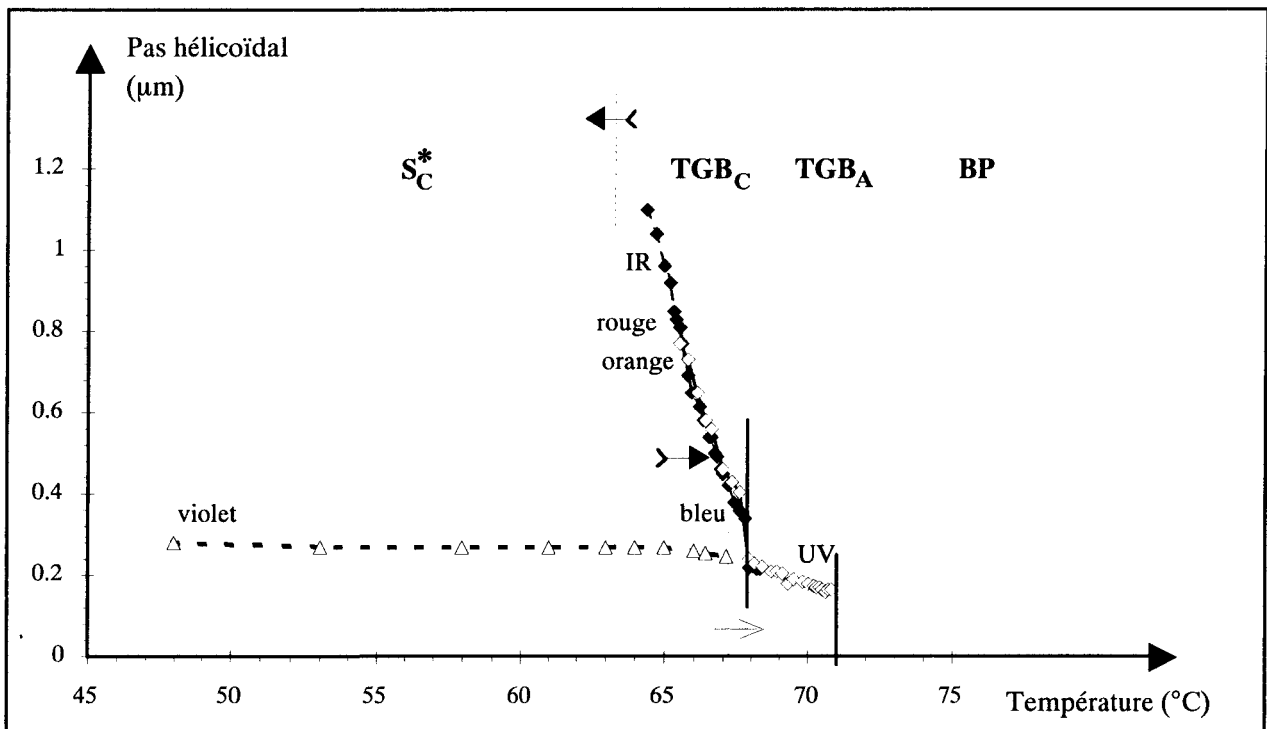


Figure V.5 : pas d'hélice en fonction de la température, dans les phases S_C^* , TGB_C et TGB_A , pour $n = 18$.

V-2-1-3 Discussion

On remarque que le pas d'hélice atteint des valeurs exceptionnellement petites dans toutes les phases étudiées ; il a d'ailleurs fallu l'expérience de notre équipe en la matière, et la méthode de mesure fraîchement mise au point pour la phase $S_C^*_{\alpha}$, pour mener à bien cette étude.

En phase S_C^* , pour $n = 7$ à 12 , aucune couleur de réflexion sélective n'est visible. Le pas reste inférieur à $0,12\ \mu\text{m}$ et atteint $0,06\ \mu\text{m}$. A notre connaissance, les plus petites valeurs de pas observées auparavant pour des séries comparables

valaient environ $0,15 \mu\text{m}$, et n'étaient obtenues qu'à la transition vers une phase TGB_A , après une chute du pas [63]*.

En phase TGB_C , près de la transition vers la phase TGB_A , le pas varie, selon les composés, entre $0,48 \mu\text{m}$ ($n=13$) et $0,22 \mu\text{m}$ ($n=20$). Le plus petit pas observé auparavant dans une série comparable vaut $0,4 \mu\text{m}$ [64].

En phase TGB_A , les valeurs du pas à la transition TGB_A - BP se situent entre $0,14 \mu\text{m}$ et $0,2 \mu\text{m}$. Le plus petit pas obtenu jusqu'à maintenant était de $0,4 \mu\text{m}$ [65] et $0,38 \mu\text{m}$ [66]. Un dimésogène asymétrique chiral (dont l'espaceur est différent de celui présenté au chapitre IV) présente en phase TGB_A , à la transition vers la phase N^* , un pas de $0,24 \mu\text{m}$ [67].

La très faible valeur de pas atteinte en phase TGB_A explique sans aucun doute la présence de phases bleues directement au-dessus de la phase TGB_A : dans le cas de composés où la chiralité se manifeste par des effets très forts, la structure à double torsion des phases bleues serait plus stable à haute température que la structure à simple torsion de la phase TGB_A .

En ce qui concerne les phases TGB_C et S_C^* , on remarque deux choses. L'étude d'échantillons orientés en microscopie optique montre clairement que les transitions $\text{S}_C^* \rightarrow \text{TGB}_C$ et $\text{TGB}_C \rightarrow \text{S}_C^*$ sont de natures différentes : la structure TGB_C s'enroule brusquement au chauffage, et se déroule très progressivement au refroidissement. Cela explique probablement que l'enthalpie de transition soit plus importante (et donne un pic bien visible) au chauffage.

Les valeurs particulières du pas en phases S_C^* et TGB_C pour certains composés laissent penser qu'une phase TGB_C^* pourrait apparaître dans la séquence. Le paragraphe suivant explore cette hypothèse.

V-2-2 Recherche d'une phase TGB_C^*

Pour le composé $n = 13$, le pas en phase TGB_C est beaucoup plus grand (environ dix fois) que le pas en phase S_C^* . La largeur l_b des blocs smectiques en TGB_C peut alors être de l'ordre du pas en phase S_C^* , voire supérieure : si la structure hélicoïdale S_C^* s'installe dans les blocs TGB_C comme dans une SSFLC, le cristal liquide pourrait donc s'enrouler en phase S_C^* dans les blocs TGB_C . On obtiendrait alors une phase TGB_C^* .

* Un pas encore plus faible a été mesuré au laboratoire par L. Détré, sur un composé trimère synthétisé par M.H. Li. La séquence de phases est : S_C^* - TGB_C - TGB_A - BP. Le pas en phase S_C^* vaut en effet $0,035 \mu\text{m}$ à basse température, augmente jusqu'à $0,08 \mu\text{m}$ environ, et atteint à nouveau $0,035 \mu\text{m}$ près de la transition haute température.

Cette phase a été prévue par Renn et Lubensky en même temps que les phases TGB_A et TGB_C , mais elle n'a jamais été observée. Lors de l'étude du composé $n = 13$, elle n'a été détectée ni par DSC, ni par observation au microscope.

Une étude par diffraction RX a donc été effectuée au CRPP, avec P. Barois, dans le but de mettre en évidence des anomalies en phase TGB_C qui pourraient être interprétées comme des signes de l'existence d'une double torsion, donc d'une phase TGB_C^* nouvelle.

V-2-2-1 Montage expérimental

Les mesures ont été faites sur un échantillon orienté ; la cellule est constituée de deux lames de verre enduites de PVA (tensioactif imposant une orientation planaire) puis frottées unidirectionnellement. Les lames de verre sont séparées par deux fils d'or parallèles, de 25 μm de diamètre. Le remplissage se fait par capillarité, en phase isotrope. La bonne orientation de l'échantillon est vérifiée par observation au microscope optique. La cellule est finalement introduite dans un four à double enceinte, qui assure un contrôle en température avec une précision de 10 mK.

Le générateur de rayons X est une anode tournante de cuivre délivrant une puissance de 18 kW. Un monochromateur plan de graphite, placé à la sortie de la source, sélectionne le doublet $K\alpha$ du cuivre.

L'échantillon est monté sur un goniomètre quatre-cercles. L'intensité diffractée est analysée par des fentes verticales et recueillie par un scintillateur. La résolution a été fixée à $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ dans le plan longitudinal. La résolution angulaire verticale $\Delta\chi$, déterminée par une série de fentes, a été fixée à $14,8^\circ$ (FWHM) avec un faisceau de $1 \times 2 \text{ mm}^2$ pour les scans ω , et elle a été améliorée à $7,4^\circ$ (FWHM) avec un faisceau de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ pour les scans χ .

V-2-2-2 Résultats des mesures

Dans un premier temps, l'échantillon, après avoir été porté à l'état isotrope, a été refroidi jusqu'en phase TGB_A . Il a été étudié en phases TGB_A et TGB_C . Le vecteur diffracté \vec{Q} , déterminé d'après un scan Q_z , a pour norme : $Q_0 = 0,156 \text{ \AA} \mp 0,017 \text{ \AA}^{-1}$. Une résolution longitudinale large ($1,7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) a été choisie pour éviter de petites corrections en 2θ quand la température varie dans le domaine TGB.

* Scans ω

Une série de scans ω a été effectuée à température décroissante, de 71 °C à 61 °C, traversant les domaines TGB_A , TGB_C , jusqu'en phase SC^* . La figure V-6 montre deux scans caractéristiques des phases TGB_C et TGB_A , centrés au maximum $Q_z = Q_0$.

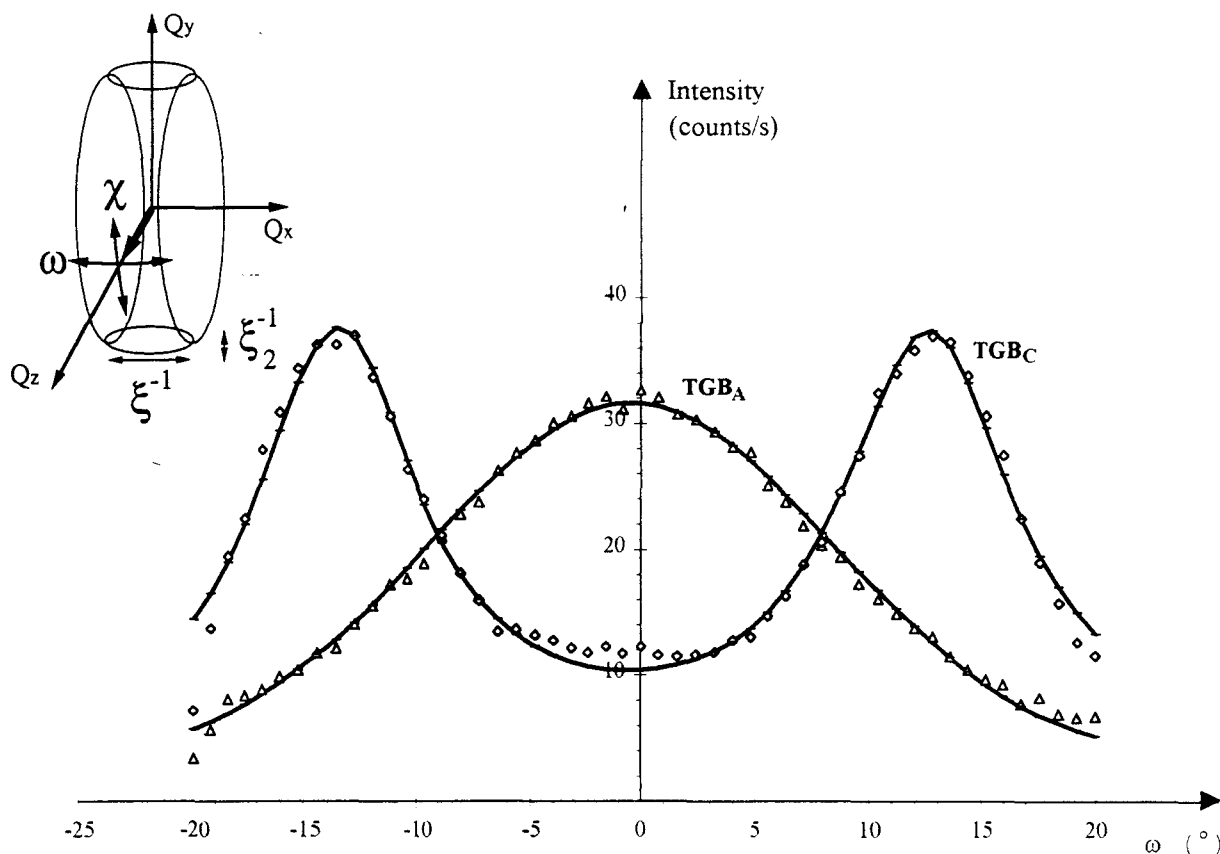


Figure V.6 : Scans ω en phases TGB_A et TGB_C pour $Q_z = Q_0$: intensité diffractée en fonction de ω .

L'insert montre les directions de diffraction. Q_x correspond à l'axe d'hélice. Les scans χ et ω se font par rotation autour de Q_x et Q_y respectivement.

triangles : phase TGB_A , à 67.4 °C, 2 °C au-dessus de la transition $TGB_A - TGB_C$. Le trait plein est donné par le paramétrage de la courbe par une gaussienne.

losanges : phase TGB_C , à 64.5 °C, 1 °C environ en dessous de la transition $TGB_A - TGB_C$. Le trait plein est donné par le paramétrage de la courbe par deux lorentziennes.

En phase TGB_A , à $67,4\text{ }^\circ\text{C}$, le pic de diffraction est centré en $\omega = 0$, sur la direction perpendiculaire à l'axe d'hélice ; il est paramétré avec un bon accord par une fonction gaussienne, de largeur caractéristique $\sigma_G = 12,7\text{ }^\circ$, ce qui est bien supérieur à la résolution instrumentale (qui est meilleure qu'un degré).

En phase TGB_C ($T = 64,4\text{ }^\circ\text{C}$ sur la figure V-6), le pic se divise en deux pics, centrés en $\omega_L = \mp 13,1\text{ }^\circ$. Cette évolution est similaire aux comportements observés pour les phases TGB_C d'autres composés [14], et correspond à l'inclinaison des couches, par rapport à l'axe d'hélice. Dans cette phase, le signal est mieux paramétré par la somme de deux fonctions de Lorentz, de demie largeur caractéristique $\sigma_L = 4,7\text{ }^\circ$.

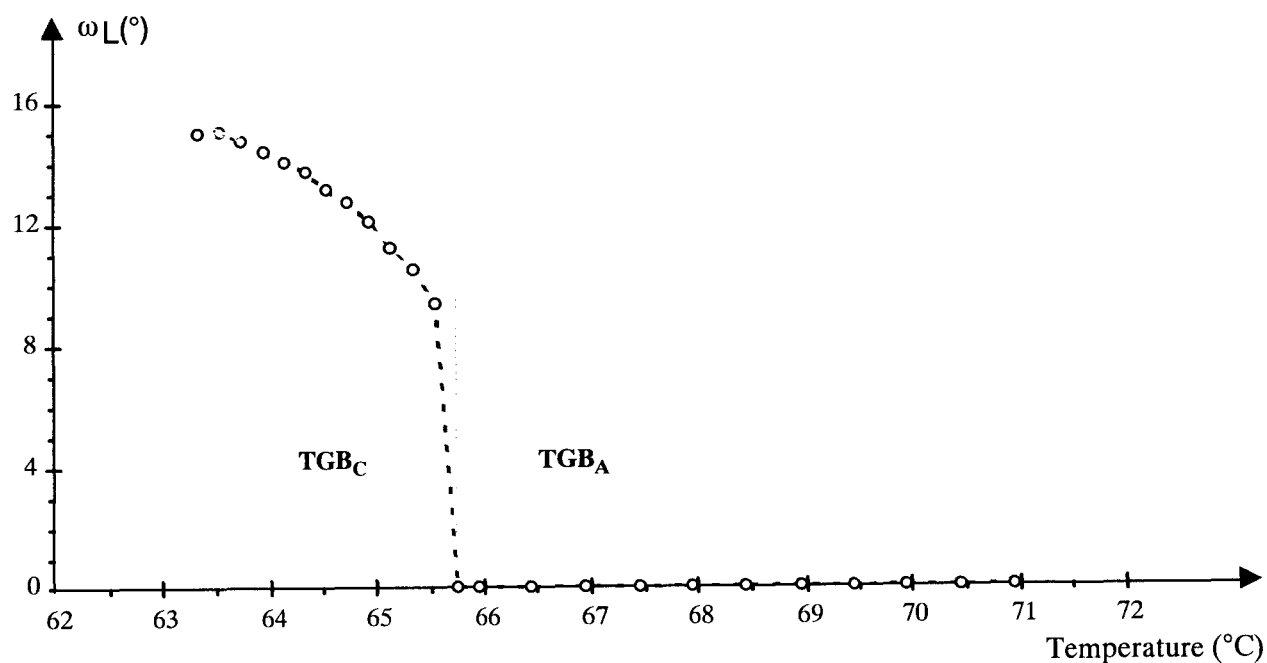


Figure V.7 : Angle d'inclinaison ω_L , par rapport à l'axe d'hélice, en fonction de la température, en phases TGB_A et TGB_C . ω_L correspond à la position des pics de diffraction dans les scans ω . Un seul pic, centré, est observé en phase TGB_A ; il se divise en deux pics symétriques en phase TGB_C .

Le paramétrage de chaque spectre de diffraction permet d'obtenir l'angle d'inclinaison ω_L (donné par la position des pics) et la largeur à mi-hauteur. L'angle d'inclinaison ω_L est donné en fonction de la température dans la figure

V-7. Dans tout le domaine d'existence de la phase TGB_A , les pics sont centrés approximativement en $\omega = 0$; les couches smectiques sont donc parallèles à l'axe d'hélice. Une augmentation brutale de ω_L marque la transition $TGB_A \rightarrow TGB_C$. En phase TGB_C , l'inclinaison augmente, de 10 degrés à 65,3 °C, à 15 degrés à 63,1 °C.

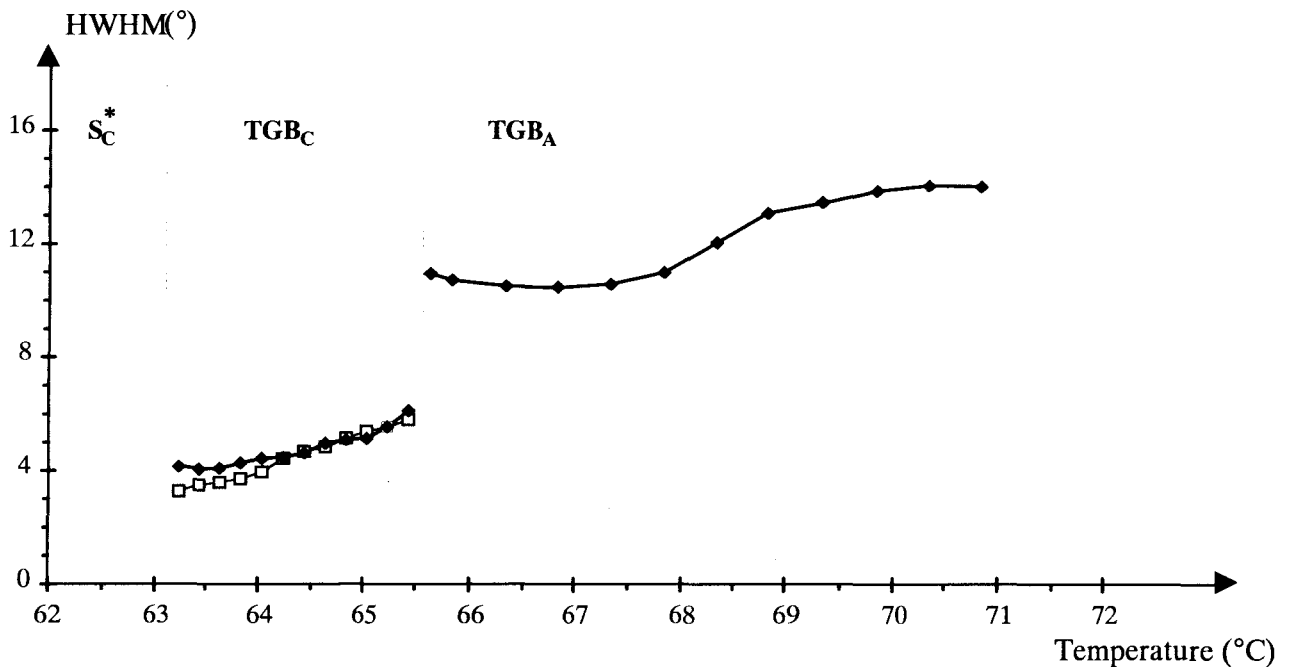


Figure V.8 : Largeur à mi-hauteur caractéristique, en fonction de la température, dans les scans ω . En phase TGB_A , $HWHM = (\sqrt{\ln 2})\sigma_G$, en phase TGB_C $HWHM = \sigma_L$. σ_L et σ_G sont obtenus par le paramétrage des scans effectués à différentes températures. En phase TGB_C , les points correspondant aux deux pics sont notés par des symboles différents.

L'évolution de la demi-largeur à mi-hauteur est donnée dans la figure V-8 en fonction de la température (en phase TGB_C , $HWHM = \sigma_L$; en phase TGB_A , $HWHM = \sqrt{\ln 2} \sigma_G$). La demi largeur (HWHM) décroît régulièrement dans chacune des phases TGB, la transition entre les deux phases ($TGB_A \rightarrow TGB_C$) étant marquée par une diminution brutale. On remarque de plus que la décroissance en phase TGB_A n'est pas uniforme, mais varie de 14 à 10 degrés autour de 68,5 °C. La discontinuité marquant la transition $TGB_A - TGB_C$ pourrait

indiquer une transition de premier ordre. Cependant, la différence de température entre deux points de mesure (0,2 °C) est trop importante pour nous permettre de détecter une évolution continue.

* Scans χ

Une série de scans χ a ensuite été effectuée dans le domaine TGB_C, en refroidissant. La figure V-9 présente l'un de ces scans, enregistré à 63,3 °C. On observe une série de maxima régulièrement espacés caractéristiques d'une structure TGB commensurable. La différence angulaire entre deux blocs smectiques est de 16,4°, ce qui est compatible avec 22 blocs par pas dans la structure TGB_C, alors que dans d'autres séries étudiées auparavant [68], le nombre de blocs par pas augmentait de 16 à 18 puis 20 en température décroissante. De plus, tous les spectres se superposent avec un bon accord : aucune variation des positions angulaires des maxima n'est observée quand la température change.

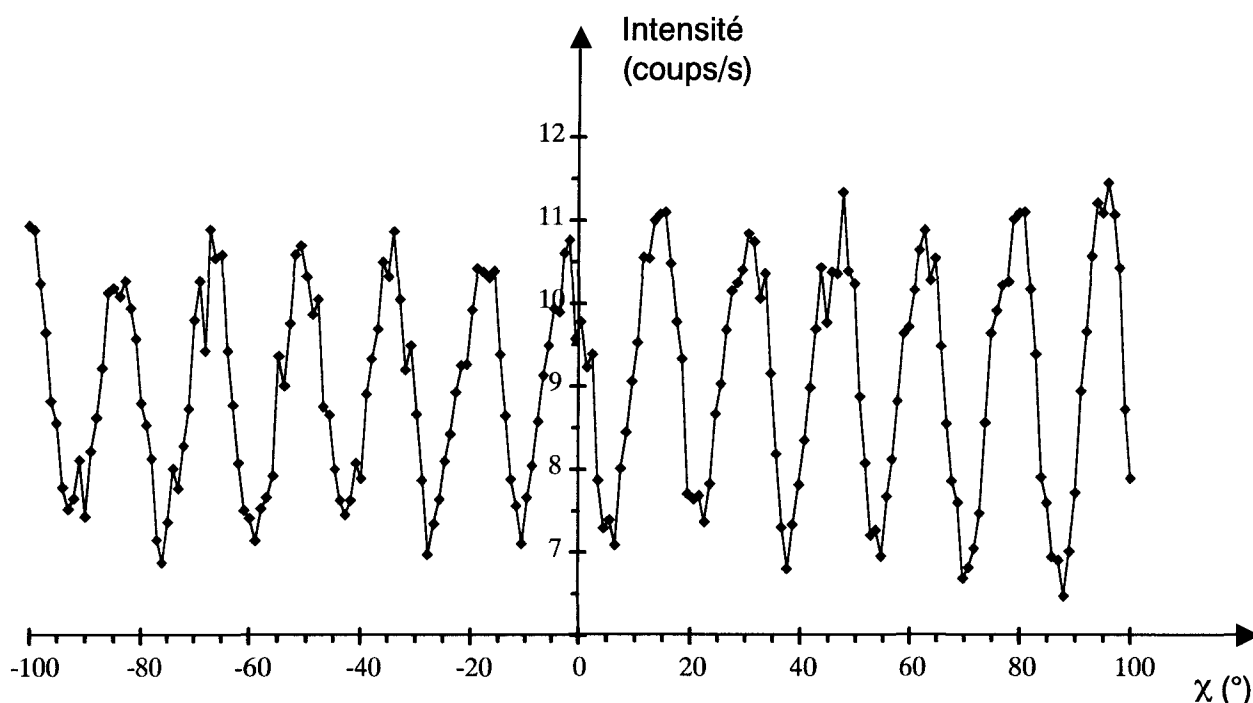


Figure V.9 : Scan χ en phase TGB_C : intensité diffractée autour de l'anneau de diffraction. Ce scan a été effectué à 63.3°C ; il est identique aux autres scans effectués dans l'intervalle d'existence de la phase. La différence angulaire entre deux pics consécutifs est de 16.4°, ce qui correspond à 22 blocs par pas.

V-2-2-3 Discussion

V-2-2-3-1 Analyse des résultats

* Phase TGB_C

Connaissant le nombre de blocs et les valeurs du pas, nous pouvons calculer la largeur des blocs ($l_b = \frac{p(T)}{22}$) en phase TGB_C.

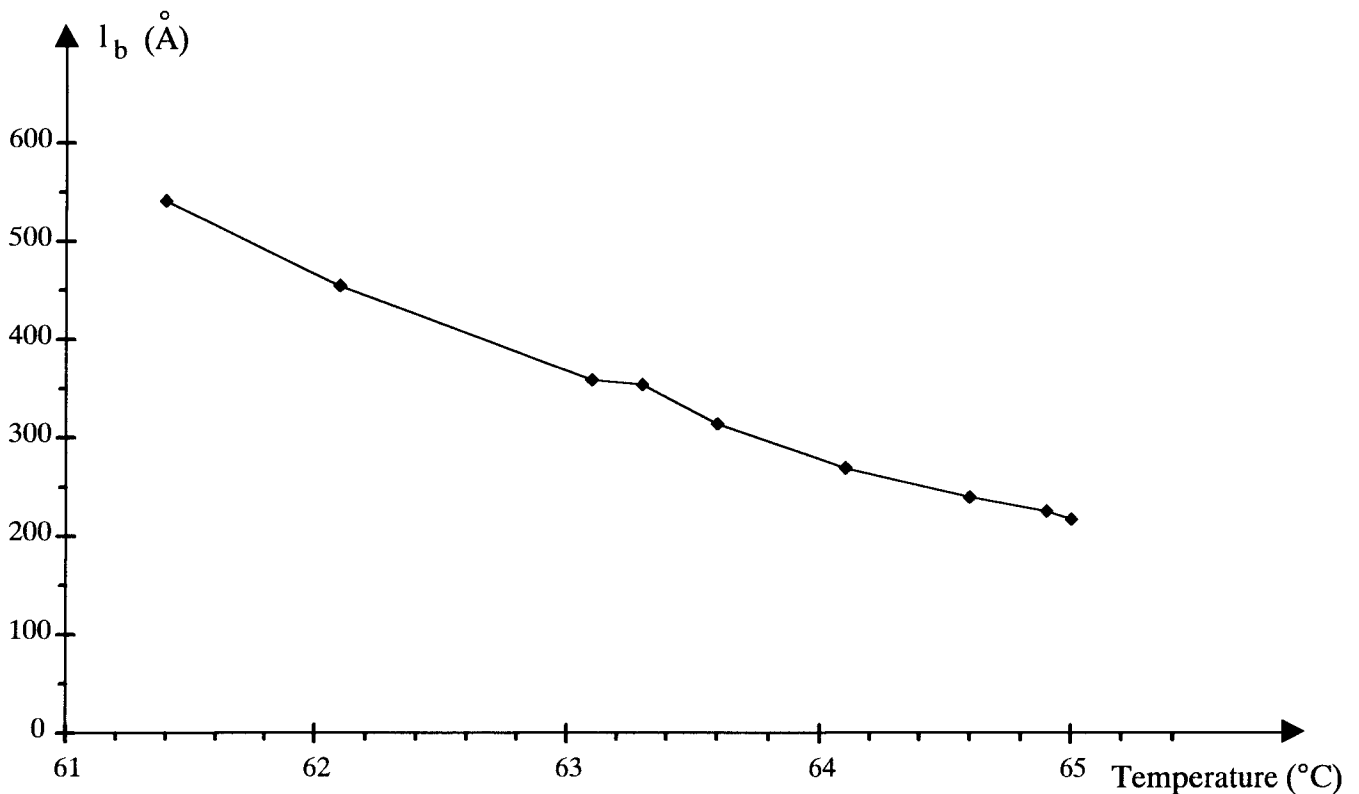


Figure V.10 : Largeur des blocs (l_b) en fonction de la température, en phase TGB_C. l_b est calculée à partir du pas en phase TGB_C et du nombre de blocs par pas, mesurés préalablement.

La largeur l_b augmente régulièrement de 200 Å à 65 °C à 500 - 600 Å à 61,4 °C quand la température diminue (figure V-10). La largeur σ des pics de diffraction dans les scans ω est en partie déterminée par l'élargissement (d'ordre $\frac{\pi}{Q_0 l_b}$) de la réflexion de Bragg due à la taille finie des blocs ; elle peut de plus être augmentée

par les fluctuations angulaires de l'axe d'hélice. La largeur calculée : à 65,5 °C $\frac{\pi}{Q_0 l_b} \cong 6^\circ$, est en accord avec la valeur expérimentale ; à 63,3 °C, la largeur calculée (2°) est bien inférieure à la largeur expérimentale (4°). Nous pouvons donc évaluer la distribution angulaire de l'axe d'hélice dans l'échantillon à 2° au plus.

* Phase TGB_A

La largeur l_b ne peut être mesurée en phase TGB_A, cette phase étant incommensurable. En prenant $l_b \cong l_d$ (l_d est la distance entre deux dislocations vis), on obtient $l_b \cong \sqrt{\frac{dp}{2\pi}} = \sqrt{\frac{p}{Q_0}}$, soit $l_b \cong 100 - 150 \text{ \AA}$. On obtient finalement un élargissement ($\frac{\pi}{Q_0 l_b}$) variant entre 11,4 ° près de la transition TGB_A - BP, et 7,5 ° près de la transition TGB_A - TGB_C ; expérimentalement, σ vaut 14 ° à 72 °C et 10,7 ° à la transition TGB_A - TGB_C. On en déduit que l'élargissement dû à la taille finie des blocs ne suffit pas pour interpréter les valeurs expérimentales de σ . D'autres paramètres, tels la distribution angulaire de l'axe d'hélice et un alignement imparfait dans l'échantillon, peuvent induire une telle différence. La diminution de σ quand la température décroît peut être due à une amélioration de l'alignement dans la cellule et de la distribution de l'axe d'hélice.

V-2-2-3-2 Conclusions

En conclusion, les résultats de cette étude sont similaires à ceux obtenus pour d'autres séries [68, 14, 64]. Les phases TGB_C et TGB_A présentent qualitativement les mêmes scans ω que les autres composés étudiés. Les couches smectiques sont parallèles à l'axe d'hélice en phase TGB_A, et s'inclinent par rapport à l'axe en phase TGB_C. Dans cette phase, les scans χ sont commensurables, avec 22 blocs par pas. Il apparaît une seule différence lorsque la température évolue : les scans χ sont commensurables sur tout le domaine de température, le nombre de blocs par pas reste constant, et aucune translation des positions angulaires n'est observée.

Le composé $n = 13$ a été choisi pour cette étude pour sa forte torsion, et l'écart important entre les pas en phases S_C* et TGB_C. Avec 22 blocs par pas, l_b atteint 500 - 600 Å, ce qui est toujours inférieur au plus petit pas atteint en phase S_C* : 700 Å. Si nous considérons que la phase TGB_C* apparaîtra seulement si l_b est supérieure au pas en phase S_C*, il nous faut conclure qu'aucune phase TGB_C* ne peut se former pour $n = 13$. Mais cette argument intuitif est sans doute trop

simple. Il ne tient pas compte de la force d'ancrage aux joints de grains. Dans les SSFLC, on considère que l'ancrage aux surfaces est fort ; une étude soignée des résultats des mesures de permittivité diélectrique, faite par F. Bougrioua dans le cadre de sa thèse, a montré que l'ancrage aux joints de grains était faible en phase TGB_A , et augmente lentement en phase TGB_C [69]. La condition retenue pour les SSFLC pourrait donc être trop contraignante pour les phases TGB_C . Par ailleurs, d'autres facteurs, comme les constantes de Franck, peuvent jouer un rôle dans l'apparition de la phase TGB_C^* [70, 71]. De plus, si une telle phase se forme, la chiralité devra se partager entre la torsion de type S_C^* et celle de type TGB. Les pas des deux types de structure seront alors plus grands que pour les phases S_C^* et TGB_C seules.

Les résultats de nos mesures de diffraction RX semblent finalement indiquer l'absence d'une phase à double torsion TGB_C^* dans la séquence de ce composé.

V-3 Apparition de nouvelles phases bleues

Pour la première fois, des phases bleues apparaissent dans une séquence directement au-dessus d'une phase TGB_A . On retrouve trois phases bleues distinctes ; par analogie avec les phases bleues cholestériques, elles sont notées, dans l'ordre de température croissante, BPI - BPII et BPIII.

Ces nouvelles phases sont en cours d'étude. Ce paragraphe expose les connaissances déjà rassemblées : les résultats obtenus en DSC par l'équipe de Bordeaux, qui ont mis en évidence l'existence de ces phases (V-3-1), les observations en microscopie optique, qui permettent de distinguer et d'identifier les trois phases, et qui concernent directement le travail de thèse (V-3-2), et un résumé des résultats de l'étude de diffraction RX, effectuée par M.H. Li et B. Pansu au Lure (Orsay) (V-3-3).

V-3-1 Résultats de DSC

La figure V-11 montre les thermogrammes de tous les composés, obtenus lors du refroidissement. Un thermogramme (pour $n = 18$) a été décrit plus en détail au début de ce chapitre (figure V-1), et le polymorphisme complet est donné dans le tableau V-1.

Les noms des phases BPI, BPII, ou BPIII, ont été attribués après une première observation d'échantillons non orientés au microscope polarisant : la phase haute température n'a pas été distinguée de l'isotrope, mais les phases

intermédiaires présentent respectivement la même texture que la BPII cholestérique et que la BPI cholestérique.

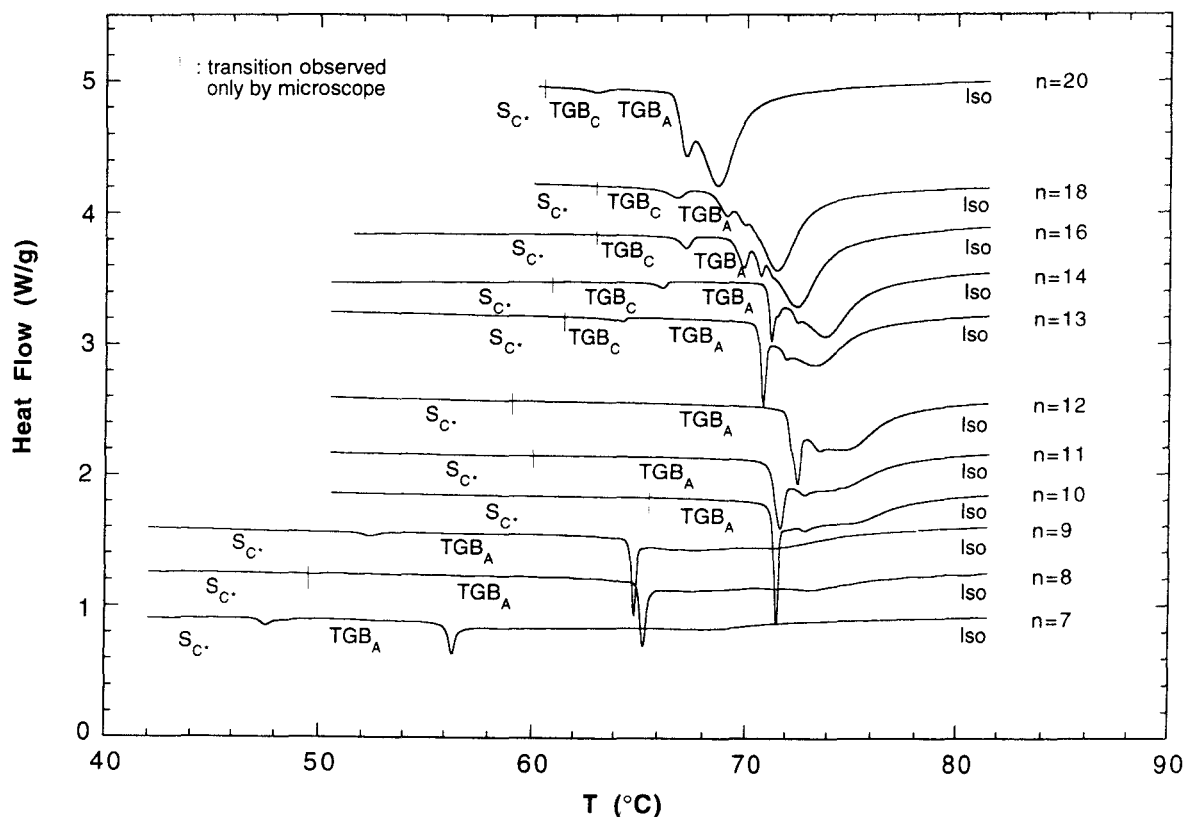


Figure V.11 : Thermogrammes de tous les composés de la série, obtenus en DSC, au refroidissement ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [62].

Les composés $n = 14, 16$ et 18 présentent le même type de thermogramme : les trois phases bleues sont visibles au refroidissement, l'une d'elle disparaissant au chauffage. L'observation au microscope montre qu'il s'agit de la phase BPI. Pour $n = 20$, la BPI n'apparaît ni au chauffage ni au refroidissement.

Pour $n = 7$ à 13 , la large variation de $C_p(1)$ et le petit pic (2) sont toujours présents au refroidissement. Ils s'amortissent quand n diminue, s'étalant sur un intervalle de température de plus en plus large (6°C pour $n = 13$ à 15°C pour $n = 7$). Par analogie avec les composés à chaîne longue, ces transitions ont été attribuées aux phases BPII et BPIII.

Pour certains composés, la BPII est monotrope.

L'analyse de l'ensemble des thermogrammes montre que la chaleur apportée par la variation de $C_p(1)$, très étalée, régit le passage à l'isotropie de tous les composés de la série.

Dans le cas des phases bleues cholestériques, une étude a montré que l'enthalpie totale de fusion pour la séquence $N^* - \text{BPI} - (\text{BPII}) - \text{BPIII} - \text{I}$ est dûe surtout à la transition BPIII-I . C'est cette transition qui provoquerait la disparition de l'ordre local nématique. Par analogie, l'ordre lamellaire de la phase TGB_A pourrait être conservé dans les trois phases bleues, et ne disparaître qu'à la transition vers la phase isotrope. Nous reparlerons de cette hypothèse dans le paragraphe V-3-3, concernant les résultats de l'étude en diffraction RX.

Voyons à présent ce que l'on obtient par observation au microscope polarisant.

V-3-2 Texture des phases bleues TGB

Les phases ont été observées sous prisme, en orientation planaire (après les mesures de pas en phase TGB_A), et sur goutte pseudo-homéotrope.

Dans certaines conditions, la phase BPII (cubique simple) présente des pavés, petits carrés (lisses) qui apparaissent à la transition de phase et s'étendent jusqu'à se rejoindre. En phase BPI (cubique centrée), ces pavés sont striés, ce qui témoigne d'un changement de structure. La phase BPIII - fog phase, dont la structure est inconnue, est plus difficile à distinguer (voir paragraphe V-3-2-2).

V-3-2-1 En cellule prismatique

On atteint les phases bleues après le cycle de mesure de pas en phases TGB_C et TGB_A , au chauffage. Quel que soit le composé considéré, la phase TGB_A a un pas très faible à l'approche de la transition haute température : les marches de Grandjean Cano sont très serrées, et le cristal liquide est incolore (UV) (voir figure V-12). Certains échantillons ont présenté des pavés, mais la plupart était noire, nuancée par des traits gris foncés très fins, perpendiculaires à l'arête du prisme (ils suivent la direction de frottement). Ces traits fins, que nous appelons par la suite "aiguilles", apparaissent en phase TGB_A , bien avant la transition, et progressent jusqu'à la transition vers la phase bleue ; elles sont très nettes près de la phase TGB_A , et s'estompent quand la température augmente, jusqu'à disparaître.

Les figures V-13 et V-14 montrent la transition $\text{TGB}_A - \text{BP}$ pour deux composés différents ; dans le premier cas ($n = 9$) les aiguilles apparaissent peu à peu en phase TGB_A et couvrent tout l'échantillon. Dans le second cas ($n = 7$), les aiguilles sont présentes, mais la transition se fait à partir de l'arête du prisme et des fils de Grandjean-Cano.

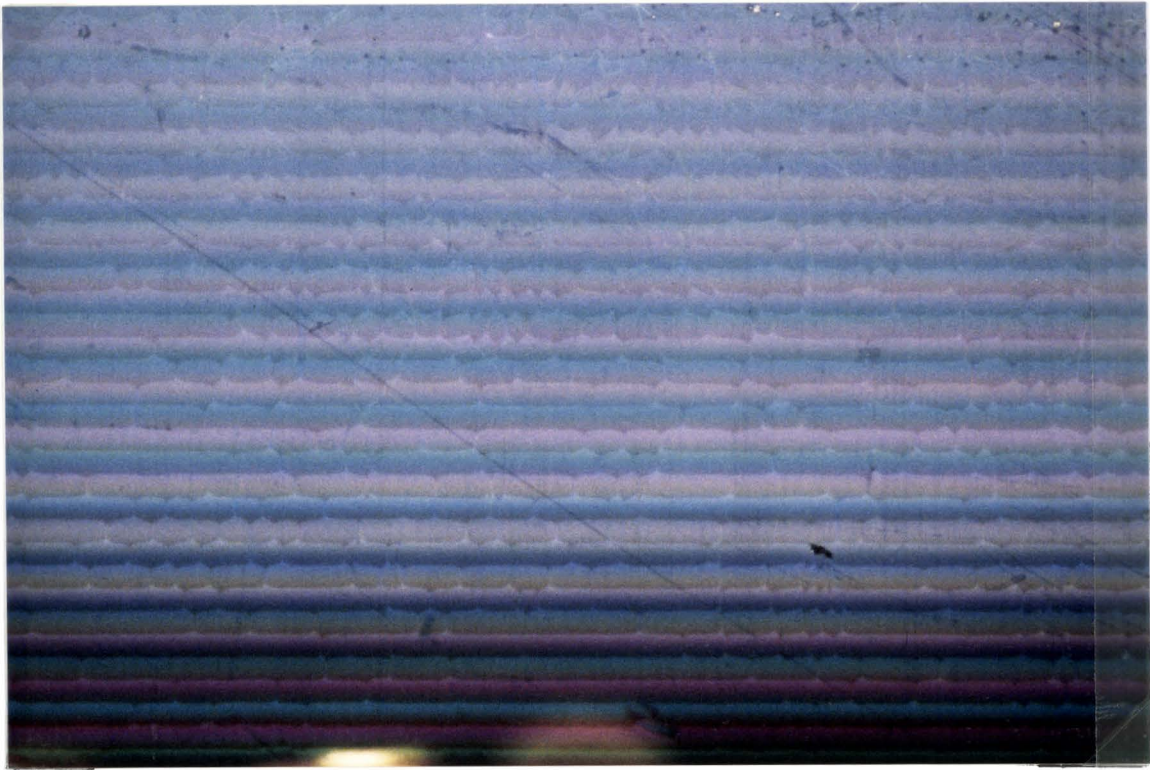


Figure V.12 : Cellule prismatique (texture de Grandjean-Cano), en phase TGB_A, pour le composé $n=16$ ($T=71.2^{\circ}\text{C}$). A l'approche de la transition vers la phase bleue, le pas devient très faible, et la préparation est incolore.

Ces deux types de transition ont été observés pour plusieurs composés ; un troisième type est possible, où la transition se fait dans l'échantillon à partir de multiples points qui grossissent, s'étendent et se rejoignent.

Dans le cas des phases bleues cholestériques (BPI et BPII), il est possible d'appliquer la méthode de Grandjean-Cano pour mesurer le pas. La structure de ces phases étant cubique centrée ou cubique simple, on observe les couleurs de réflexion sélective et des fils de Grandjean-Cano sont visibles. Dans notre cas, le pas en phases bleues, comme en phase TGB_A, doit être très faible. Même si l'orientation de l'échantillon permet au réseau de marches de Grandjean-Cano de se former, la préparation paraît lisse et noire.

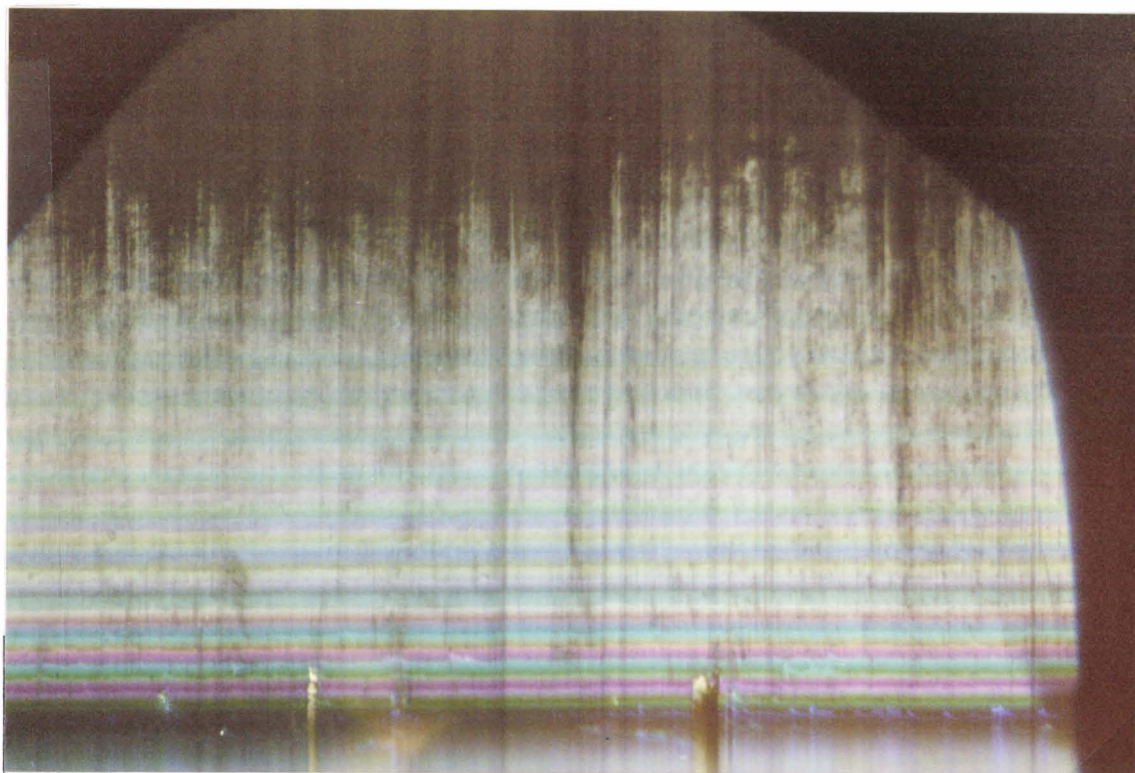


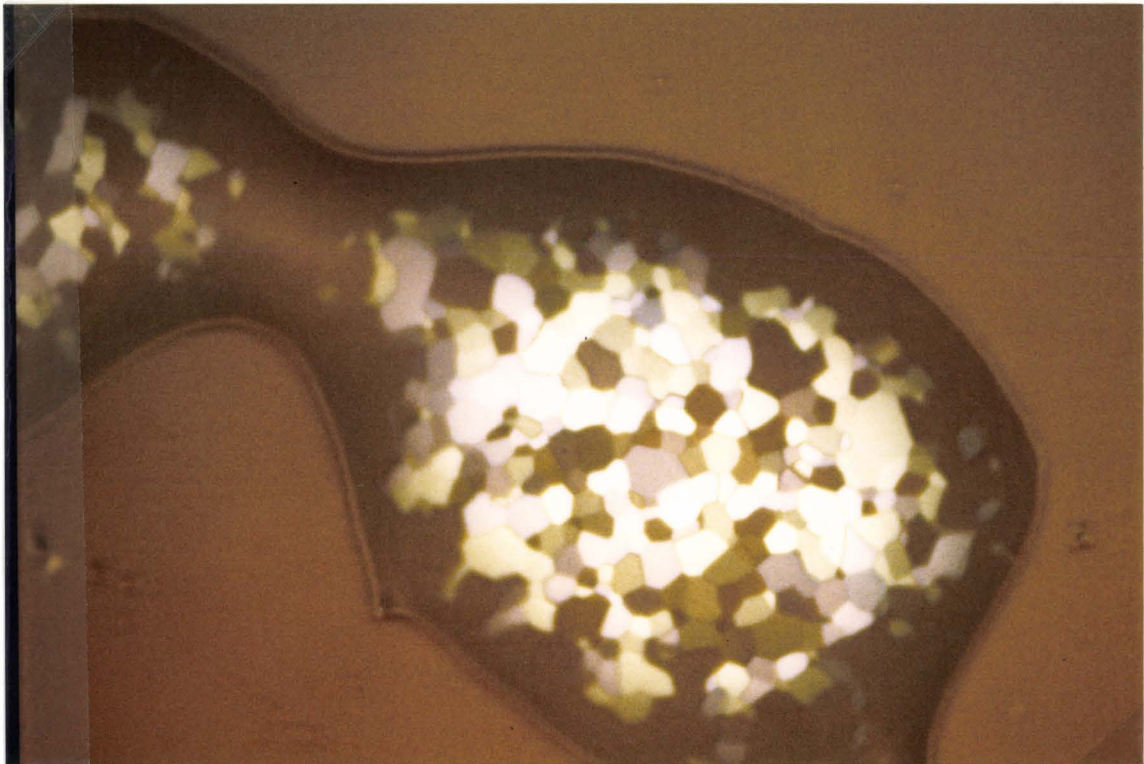
Figure V.13 : Transition TGB_A -BP en cellule prismatique, pour le composé $n = 8$ ($T = 69.3$ °C). Des aiguilles parallèles à la direction de frottement apparaissent à haute épaisseur et couvrent tout l'échantillon.



Figure V.14 : Transition TGB_A -BP pour le composé $n = 9$ ($T = 68.3$ °C). La transition se fait à partir de l'arête et des fils de Grandjean-Cano. Le pas est de l'ordre de 0.14 μm en phase TGB_A .



Figure 15a)



Figures V.15a)b) et c) : Composé $n=16$, sur goutte pseudo-homéotrope, observé en réflexion.

a) $T=74.2^{\circ}\text{C}$, le cristal liquide est en phase BPIII, comme le montrent les schlieren visibles sur tout l'échantillon.

b) $T = 70.4^{\circ}\text{C}$, dans le domaine de la phase BPII. De petits pavés lisses se sont développés à la transition BPIII-BPII.

c) $T=73.25^{\circ}\text{C}$, en phase BPI : les pavés sont striés.

V-3-2-2 Observation sur goutte pseudo-homéotrope

Nous avons plus particulièrement observé les composés $n = 7$, $n = 13$ et $n = 16$. Les textures caractéristiques des phases bleues I et II ont été obtenues ; la phase BPIII a été également distinguée sans équivoque de la phase isotrope.

Nous présentons des photographies de chaque phase pour le composé $n = 16$ (figure V-15 a)b) et c)), ainsi qu'une photographie de la transition BPIII \rightarrow BPII pour $n = 13$ (figure V-16).

* BP III

La BPIII est la première phase apparaissant au refroidissement après la phase isotrope. Elle est caractérisée par l'apparition de défauts, ressemblant à des schlieren ou à des franges floues. Les figures V-15a) et V-16 illustrent ces deux possibilités.

Ces défauts sont toujours beaucoup plus nets à basse température. Quand la température augmente, ils s'estompent peu à peu. Ils finissent par disparaître complètement : la goutte de cristal liquide devient lisse. La transition se faisant très progressivement, sa température est très difficile à déterminer. Elle semble en général plus élevée que celle donnée par DSC.

Pour certaines préparations, il a été observé un fourmillement intense.

* BPII

La phase BPII cholestérique est caractérisée par des pavés : à la transition apparaissent des points qui grossissent et s'étendent. Ils prennent très vite la forme de carrés aux angles arrondis, caractérisant une phase cubique. Nous avons recherché cette texture dans les BPII "TGB", dans le but de les identifier. Toutes les phases BPII observées l'ont présenté. Les figures V-15b) et V-16 en donnent un exemple.

* BP I

A la transition BPII-BPI, les pavés lisses se strient ; dans les phases bleues cholestériques, cela correspond au changement de structure BPII-BPI. La figure V15c) en donne un exemple pour le composé $n = 16$.

Pour certaines préparations, les pavés n'apparaissent pas à la transition TGB_A BPII. La texture est très proche de celle observée en phase TGB_A (voir figure V-17) : les mêmes défauts sont présents, mais aucune couleur n'est visible - contrairement à la phase TGB_A qui est vivement colorée. Des pavés de petite taille se développent cependant après un temps de pause pouvant atteindre plusieurs heures ; ils couvrent finalement tout l'échantillon. C'est ce qui a été observé en particulier pour $n = 7$, en phase BPII.



Figure 15c)

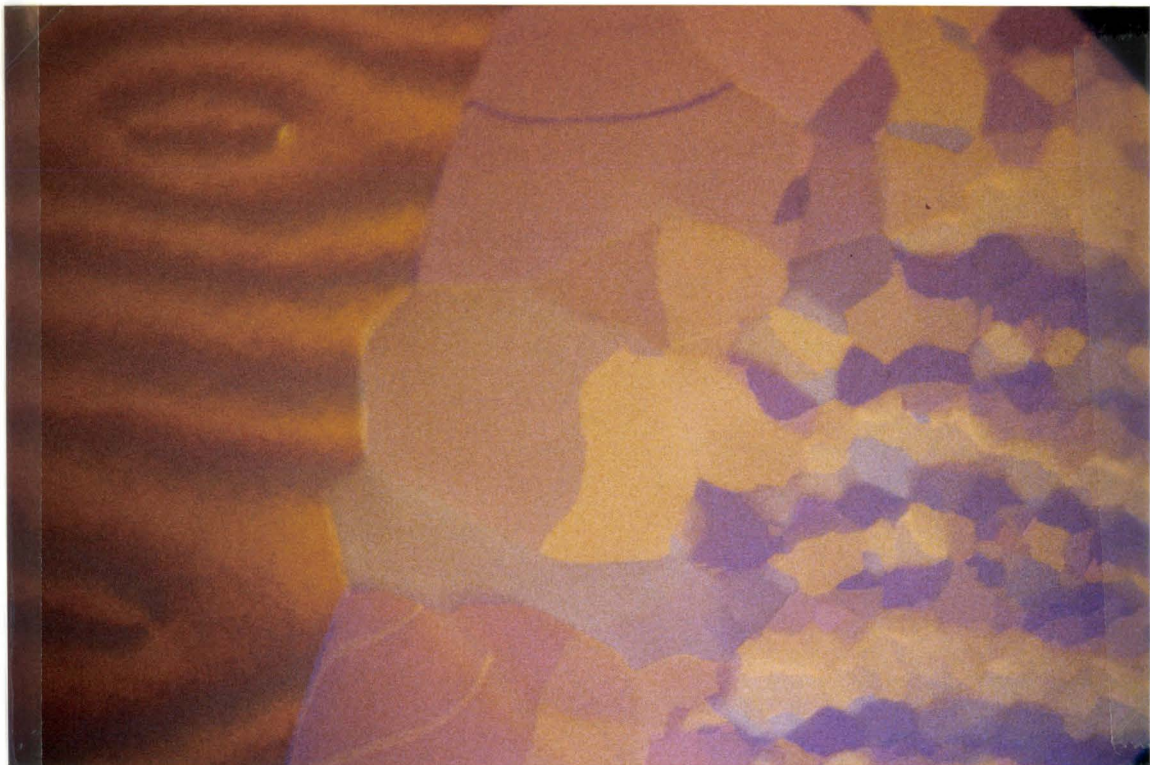


Figure V.16 : Composé $n = 13$, sur goutte pseudo-homéotrope. Coexistence des phases bleues III et II, à la transition ($T=74.1^{\circ}\text{C}$). A gauche de la photo, on remarque les franges épaisses visibles en BPIII (qui donnent un exemple de l'autre texture possible), et à droite, les pavés lisses caractéristiques de la BP II.

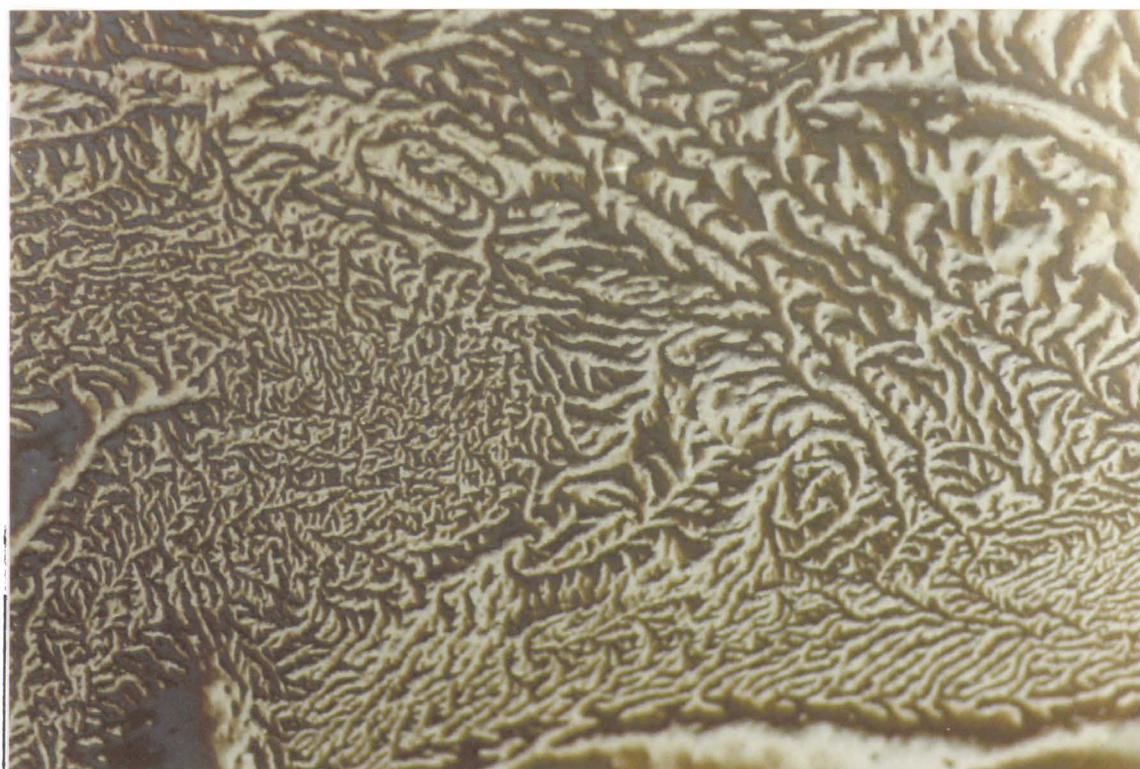


Figure V.17 : Composé $n=8$, $T=69.9^{\circ}\text{C}$. Texture TGB incolore, apparaissant dans le domaine de température de la BPI, après une transition très nette à partir de la phase TGB_A.

L'étude au microscope polarisant a donc permis de mettre en évidence les textures classiques des phases BPI et BPII, et de différencier les phases BPIII et isotrope. Une étude plus systématique pourrait être poursuivie pour déterminer avec précision les températures de transition et traiter tous les composés.

Le microscope optique ne donnant en définitive que peu de renseignements, il semble indispensable de faire appel à d'autres techniques, telles les diagrammes de Kossel, la calorimétrie, ou la diffraction des RX. Les résultats de cette dernière méthode sont présentés dans le paragraphe suivant.

V-3-3 Etude par diffraction de RX

Deux études ont été réalisées par Li et al sur les phases bleues TGB par diffraction de RX. La première, portant sur le composé $n = 9$ [62], a montré qu'un ordre smectique existe -ou pré-existe dans les phases bleues I et II, et que la longueur de corrélation moyenne est de l'ordre de celle observée en phase TGB_A, et est bien supérieure à celle des phases BPIII et Isotrope.

La deuxième étude porte sur le composé $n = 18$ [72]. Le diagramme obtenu pour une augmentation ou une diminution régulière de la température permet de retrouver les domaines d'existence des différentes phases. L'analyse des spectres obtenus permet d'arriver aux conclusions suivantes : il existe un ordre smectique dans la zone de température correspondant aux phases bleues. L'ordre smectique présent en phase TGB_A disparaît en deux étapes lors de la traversée du domaine BP.

i) la longueur de corrélation ϕ de l'ordre smectique décroît lentement et les domaines smectiques sont limités dans toutes les directions du plan des couches.

ii) la longueur de corrélation diminue brusquement ; il ne reste alors que des fluctuations de l'ordre smectique.

D'autres études par diffraction RX, avec un four plus précis, ont été prévues, dans le but de bien différencier les trois phases bleues. Par ailleurs, des diagrammes de Kossel devraient être réalisés pour déterminer la structure de ces phases.

L'étude de cette nouvelle série a permis de mettre en évidence des résultats inédits. Les phases S_C^* , TGB_C et TGB_A , si elles ne sont pas nouvelles, présentent un pas exceptionnellement petit. Cette torsion très forte a deux conséquences :

- l'apparition éventuelle d'une phase TGB_C^* , à double torsion. Les études en diffraction RX, sur le composé $n = 13$, semblent toutefois indiquer que la phase TGB_C^* n'apparaît pas dans la séquence. Les observations optiques à la transition semblent en accord avec cette conclusion.

- l'apparition de phases bleues présentant un ordre smectique. L'observation au microscope a montré des textures similaires à celles des phases bleues cholestériques I et II. La $BPIII$ a également été identifiée au microscope. Les études en diffraction RX effectuées par M.H. Li et B. Pansu sur échantillons non orientés ont de plus montré que l'ordre smectique existant en phase TGB_A est présent dans les phases bleues.

Chapitre 6
Découverte des phases
isotropes anormales

Ce chapitre concerne les phases isotropes anormales, notées L, observées à haute température ; il est à considérer comme un complément au chapitre précédent. Les phases L ont en effet les mêmes caractéristiques que la BPIII présentée dans le dernier paragraphe du chapitre V :

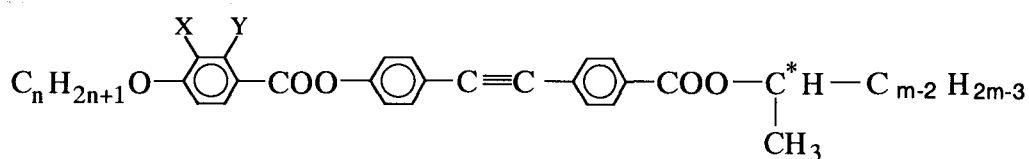
- en DSC, le signal de la transition L-I est un pic très aplati (ou une bosse), alors que la transition de la phase L vers la phase basse température voisine est un pic bien net. Comme nous l'avons exposé à la fin du chapitre I, la fusion se ferait en deux temps ; le pic net marquerait celle du réseau (joints de grain pour une phase TGB_A, réseau cubique des phases D) et la bosse traduirait la fusion lente de groupes isolés (blocs smectiques, cylindres...)

- l'observation de gouttes pseudo-homéotropes révèle l'existence de défauts identiques à ceux observés en BPIII : soit des franges assez larges, soit des schlieren larges, avec un fourmillement suggérant l'agitation d'un mouvement brownien.

Des composés issus de deux séries différentes ont été étudiés. Ils présentent des phases L directement au-dessus de phases S_C^{*}, TGB_A, S_A et S_C^{*}A.

VI-1 Série à coeur tolane nXYm*

Nous avons observé pour la première fois des phases L sur l'une des séries présentées dans le paragraphe IV.3, qui présentait également les premières phases TGB_A synthétisées par l'équipe de Bordeaux (§ V3). La formule générale est rappelée ci-après :



avec n = 14, 16 ou 18

m = 8, 9 ou 10

et X, Y = H ou F

Nous avons étudié les composés 16HH10* et 18HH10*.

Les figures VI-1a) et b) présentent les thermogrammes obtenus respectivement pour les composés 16XY10* et 18XY10*. On note la bosse caractéristique de la transition L-I.

Le tableau VI-1 rappelle les températures de transition et les phases identifiées pour les deux produits considérés.

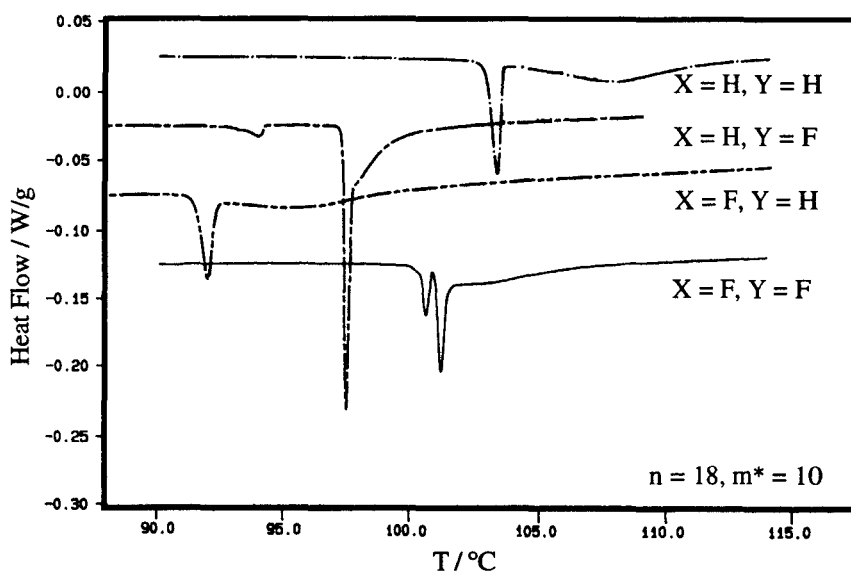
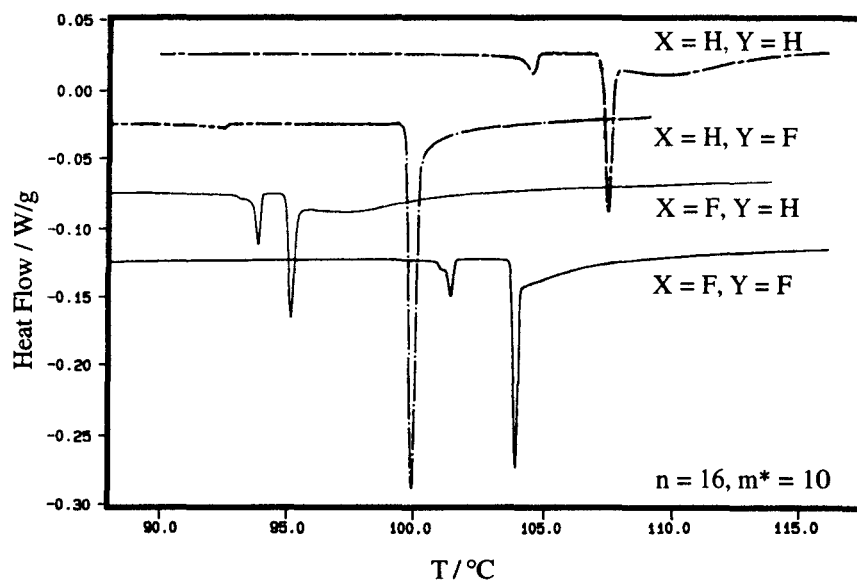


Figure VI.1 : Thermogrammes obtenus pour les composés 16XY10* et 18XY10*, en DSC [62]. On remarque le pic étalé marquant la transition vers la phase isotrope, présent pour le 16HH10* et le 18HH10*.

composés	S_C^*	$S_C^* \alpha$	S_A	TGB_A	L_1	L_2					
16HH10*	•	103.5	•	104.5	•	?	•	107.3	•	110	•
18HH10*	•	—	—	—	103.2	•	107.8	•			

Tableau VI.1 : Températures de transition pour les composés 16HH10* et 18HH10*.

* 18HH10*

La séquence de ce composé est plutôt pauvre : K - S_C* - L - I. Il présente une transition S_C* - L directe. Au chauffage comme au refroidissement, elle a lieu vers 103,2 °C : de petites bulles sombres apparaissent sur la goutte, s'étendent et se rejoignent. La phase L présente des franges ou des schlieren larges, qui restent figés. Ces défauts, très nets à basse température, s'estompent très progressivement quand la température augmente, et il est souvent difficile de déterminer la température à laquelle ils disparaissent ; elle est en général plus élevée que la température obtenue en DSC (107,8 °C).

* 16HH10*

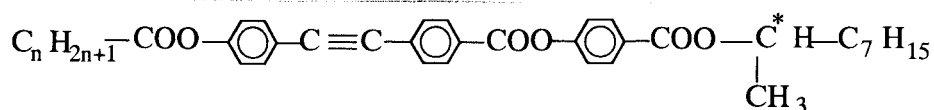
Ce composé a une séquence beaucoup plus riche que le précédent. Son étude a montré qu'il comportait les phases S_C*_{FI}, S_C*, S_C*_α (voir le chapitre IV), S_A (très étroite), TGB_A et L. La transition TGB_A - L a lieu vers 107,3 °C. Elle peut se faire de deux façons différentes, soit avec un front traversant la préparation, soit à partir de bulles sombres, dispersées sur tout l'échantillon, qui grossissent et se rejoignent. La phase L présente soit des schlieren soit des franges larges, qui apparaissent a priori plus facilement après un passage en phases S_C* et S_C*_α.

La transition vers la phase I est donnée en DSC à 110 °C ; sur goutte les défauts restent visibles jusqu'à 119 °C environ.

Une étude de la permittivité diélectrique a été effectuée à l'IEMN (Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord), avec C. Legrand, sur échantillon non orienté pour ce composé. S'il semble se dégager un comportement caractéristique entre 107,3 °C et 110 °C, les résultats obtenus ne sont pas suffisants pour en déduire des informations sur la structure de la phase L.

VI-2 Série nCTBB9*

Cette nouvelle série a été synthétisée par V. Faye au CRPP, dans le cadre de sa thèse. La formule générale est la suivante :



avec n = 8 à 12, 14 et 16.

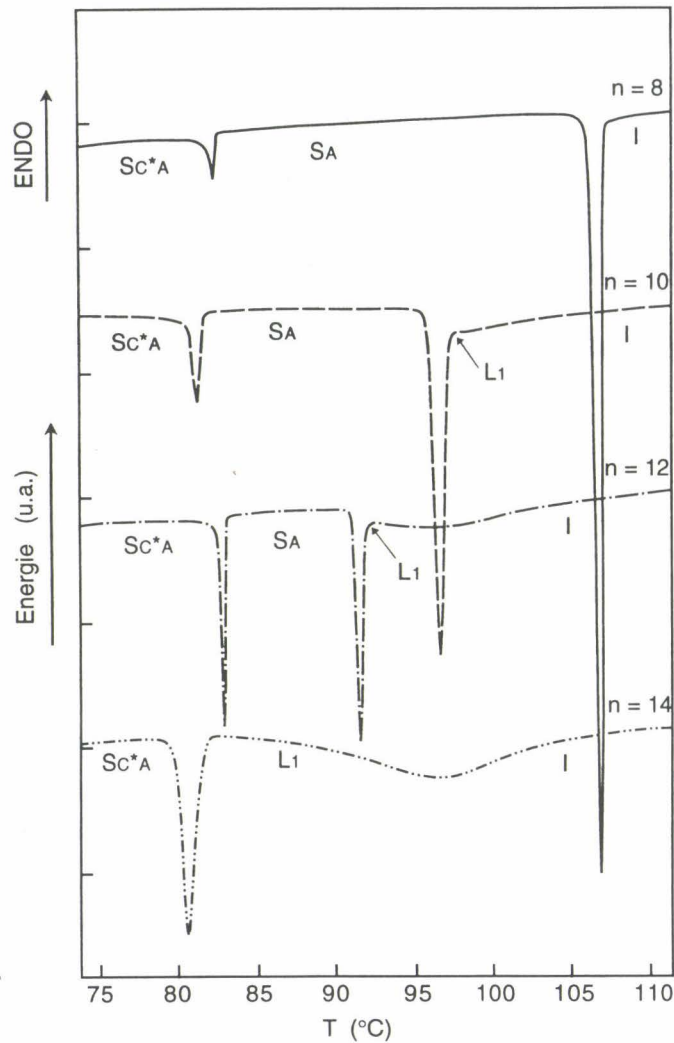


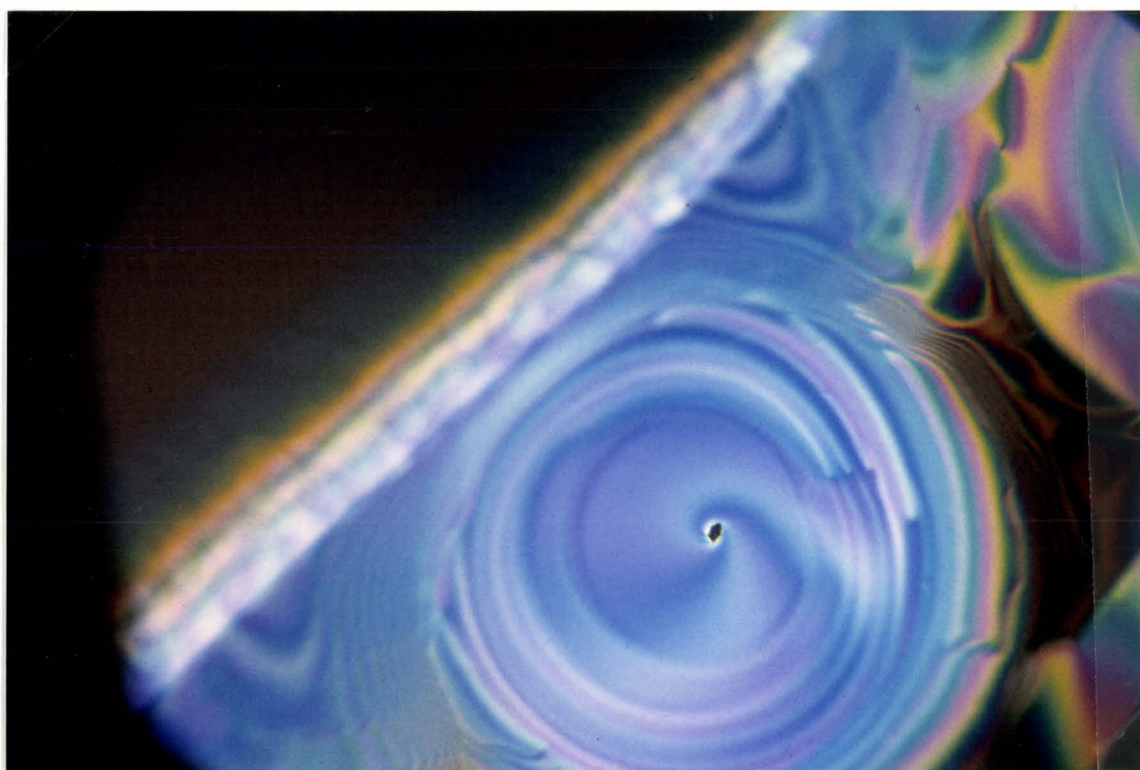
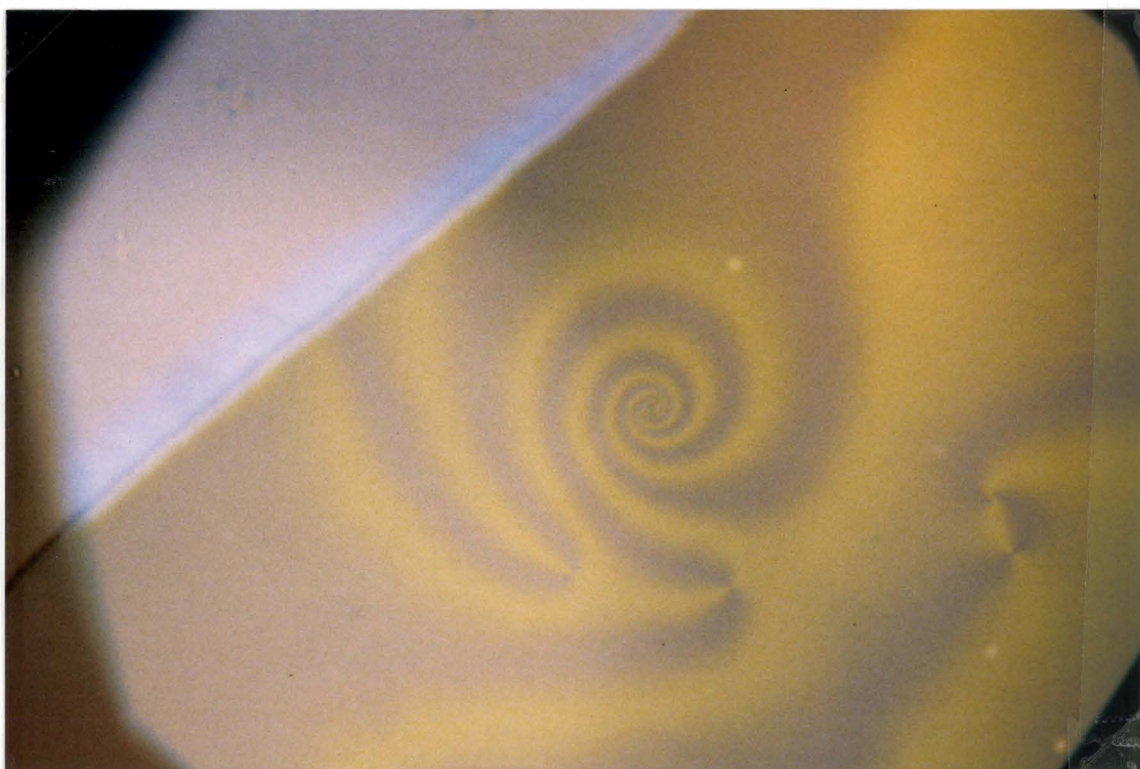
Figure VI.2 : Thermogrammes obtenus en DSC, en descente de température (3°/min), pour quatre composés de la série $nCTBB9^*$ [60].

La figure VI-2 montre les thermogrammes obtenus en DSC, au refroidissement, pour quatre composés. Le tableau VI-2 donne les températures et enthalpies de transition pour toute la série (le polymorphisme a été déterminé au CRPP). La séquence la plus complète est la suivante :



Cette série a été étudiée à Lille en collaboration avec L. Détré, qui a participé à l'observation des phases L et effectué des mesures de pas d'hélice en phase S_C^*A , par spectroscopie. Nous nous intéressons ici uniquement aux résultats concernant les phases L.

Pour $n = 8$, à haute température, le thermogramme présente un pic très aigu, et aucune bosse n'apparaît ensuite. Le pic est attribué à la transition $S_A - I$



Figures VI.3 a) et b) : Composé 16CTBB9*, sur goutte pseudo-homéotrope, observée en réflexion.

a) phase L_1 ;

b) transition $L_1 - SC^*A$: les défauts de Grandjean-Cano commencent à se former au bord de la goutte.

(un comportement comparable est obtenu pour $n = 9$). Aucune texture particulière n'a été observée en phase I sur goutte pseudo-homéotrope.

Pour les autres composés, on observe un pic aigu puis une bosse, ce qui est révélateur de la présence d'une phase L. On remarque que plus n est grand, plus le domaine d'existence de la phase L est large, et plus la phase S_A est réduite jusqu'à disparaître. Deux séquences de phases ont été observées :

pour $n = 10, 11$ et 12 , la phase S_A est présente : $S_I^*A - S_C^*A - S_A - L - I$

pour $n = 14$ et 16 , la phase S_A a disparu : $S_I^*A - S_C^*A - L - I$

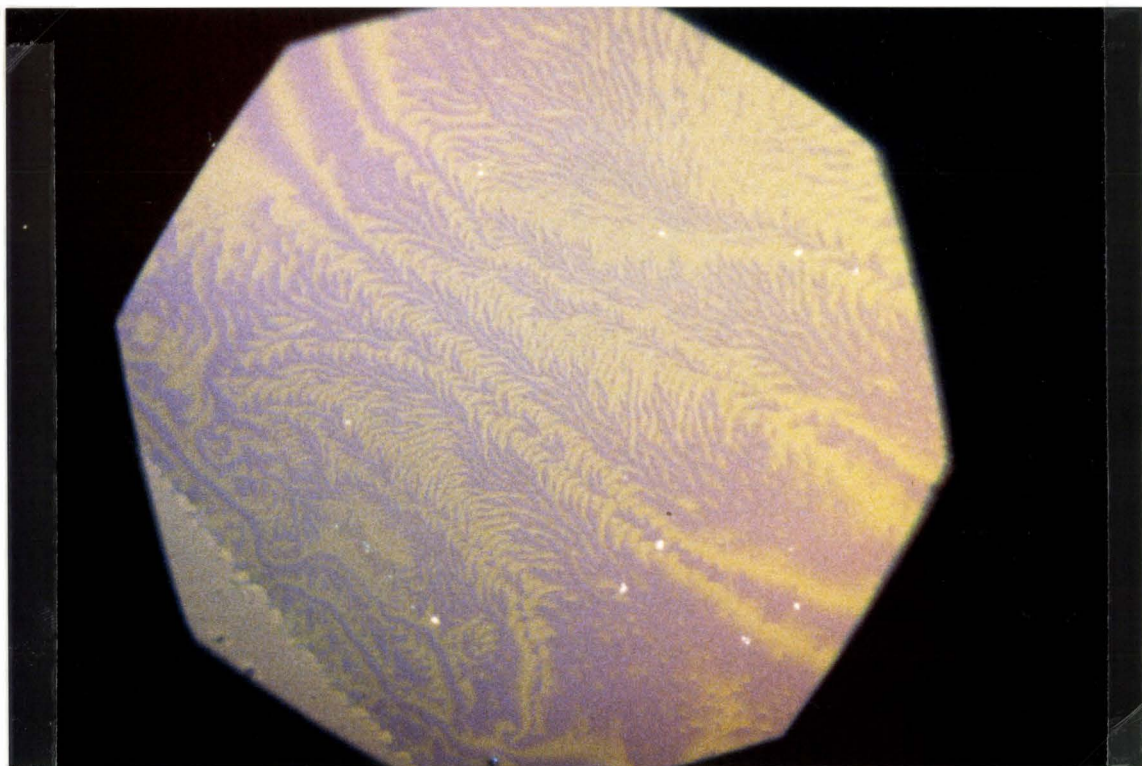
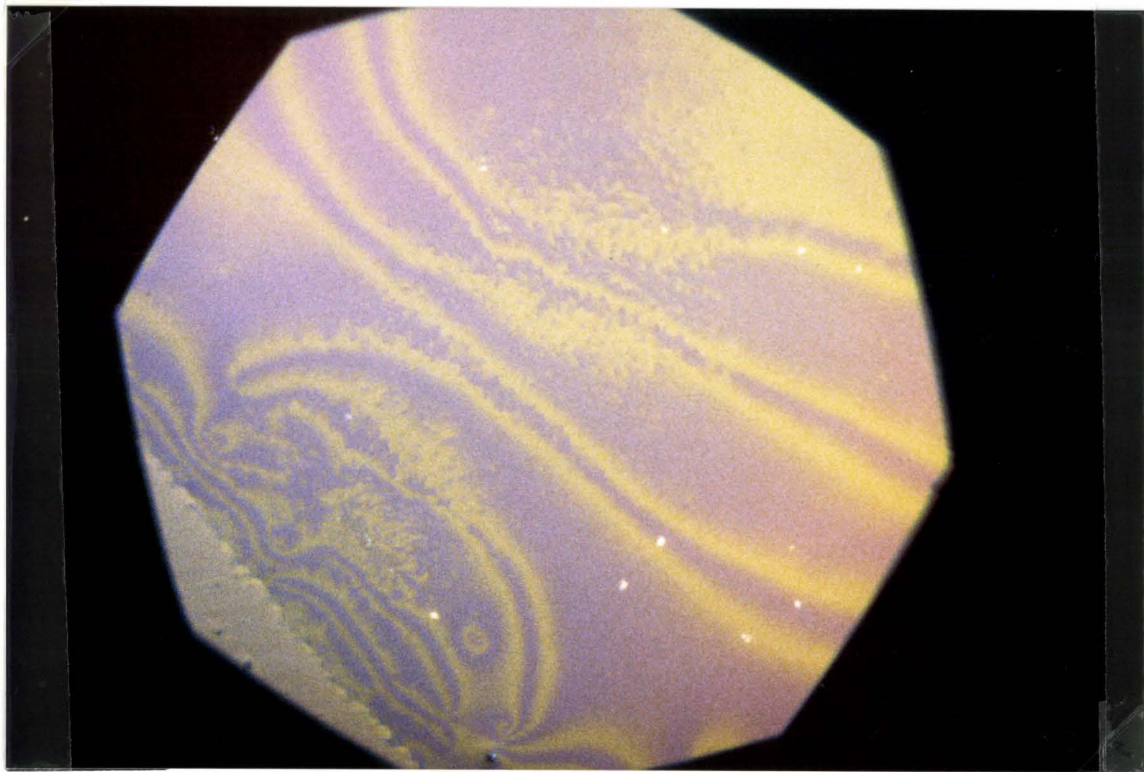
n	K	S_I^*A	S_C^*A	S_A	L_1	I
8	• < 50 34,8	• 68,5 2,25	• 82,6 0,24	• 106,9 3,36	–	•
9	• < 50	• 61,2 1,89	• 81,9 0,39	• 105,2 2,37	–	•
10	• 56,4 ⁺ 34,8	• 56,9 2,47	• 81,7 0,43	• 96,9 1,72	• ~ ?	•
11	• 74,3 ⁺ 44,1	• (58,4) 3,74	• 81,1 0,54	• 93,4 1,35	• ~ 96	•
12	• 80,1 ⁺ 49,6	• (62,2) 4,92	• 83,0 0,68	• 91,7 0,94	• ~ 97	•
14	• 81,6 ⁺ 52,3	• (65,3) 8,2	• (80,8) 1,14	–	• ~ 97 2,6	•
16	• 81,3 ⁺ 54,6	• (68,5) 12,0	• (75,1) 1,14	–	• ~ 95 3,5	•

Tableau VI.2 : Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transition obtenues au refroidissement (3°/min) pour la série $nCTBB9^*$

+ : températures et enthalpies de fusion déterminées en montée de température (5°C/min). [60].

* $n = 10, 11$ et 12

Sur goutte pseudo-homéotrope, en phase S_C^*A , le cristal liquide présente les couleurs de réflexion sélective, et des fils de Grandjean-Cano. A la transition $S_C^*A \rightarrow S_A$, l'échantillon reste homéotrope ; il est gris sombre entre polariseurs



Figures VI.4a) et b) : Composé 16CTBB9*, sur goutte pseudo-homéotrope, en réflexion. Transition entre les phases L₃ et L₄.
 a) Schlieren lisses observés en phase L₃. Au centre de la photo, on remarque le début de la transition.
 b) Entre les états L₃ et L₄ (T=85.7°C). Les schlieren lisses de la phase L₃ se strient brusquement. Ils redeviennent presque immédiatement lisses quand la température continue à augmenter, et la phase L₄ présente exactement la même texture qu'en phase L₃.

croisés, et présente des défauts linéaires fins, dont certains proviennent des fils de Grandjean-Cano. Ils se transforment progressivement en schlieren larges animés d'un intense mouvement brownien. La transition $S_A - L$ se fait à partir de petites bulles sombres, qui grossissent et se rejoignent. Les schlieren restent visibles en phase L. Ils disparaissent peu à peu lorsqu'on chauffe la préparation.

* n = 14 et 16

Ces deux composés présentent la transition $SC^*_A - L$ directe. Sur goutte aplatie, elle commence près des bords et gagne toute la préparation. Les défauts observés en phase L se forment aux mêmes endroits que les fils de Grandjean-Cano présents en phase SC^*_A , et souvent en formant des spirales. Ce phénomène semble indiquer que les schlieren présents en phase L ont un lien avec l'hélicité de la phase SC^*_A . Les figures VI- 3a) et b) montrent un échantillon de 16CTBB9* ; les schlieren, ou franges, s'estompent peu à peu quand la température augmente, et finissent par disparaître.

Pour $n = 16$, des événements supplémentaires se produisent quand la température varie, que nous avons interprétés comme des transitions entre différentes phases L. A des températures bien déterminées, le mouvement brownien s'intensifie, et les schlieren se strient, puis reprennent leur texture initiale. Les figures VI-4 a) et b) illustrent ce phénomène (16CTBB9*), qui a été observé par trois fois sur ce composé, aux températures suivantes :

en chauffant, $SC^*_A - 80,3 - L_1 - 81 - L_2 - 82,2 - L_3 - 85,7 - L_4$

en refroidissant : $SC^*_A - 79,8 - L_1 - 80,2 - L_2 - 81,4 - L_3 - 85,2 - L_4$

Nous ne sommes pas en mesure pour le moment d'expliquer la formation de ces défauts dans une phase proche de l'isotropie, et à plus forte raison de fournir des informations sur la structure. La phase L observée pour le composé 16HH10*, apparaissant au dessus d'une phase TGB_A , est très probablement une phase BPIII de type TGB, semblable à celles présentées dans le chapitre V. Les autres phases, apparaissant après des phases diverses (SC^* , S_A , SC^*_A) ont certainement des structures différentes, bien que produisant la même texture.

Des analyses supplémentaires, impliquant d'autres méthodes, semblent indispensables pour comprendre l'arrangement moléculaire de ces phases, et expliquer les processus intervenant dans la fusion.

Conclusion générale

Ce travail a été essentiellement consacré à l'observation de nouvelles mésophases, et à la détermination de pas d'hélice excessivement faibles, jamais mesurés auparavant.

• Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux cristaux liquides antiferroélectriques. Après avoir étudié les phases S_C^* et S_C^*A (observation des textures, mesure du pas d'hélice) nous nous sommes concentrés sur l'hélicité de la phase $S_C^*\alpha$. Lorsque les méthodes d'observation et de mesure de pas connues sont appliquées à cette phase, elle ne peut être différenciée optiquement de la phase S_A . Nous avons donc mis au point une nouvelle technique de mesure du pas, fondée sur l'observation de franges d'ellipticité, dites franges de Friedel. Cette technique nous a permis d'abord de distinguer optiquement la phase $S_C^*\alpha$ de la phase S_A , et de montrer son caractère hélicoïdal, puis de suivre quantitativement les variations du pas d'hélice avec la température. Les résultats obtenus pour une première série ont été confirmés par l'étude de trois autres systèmes ; ils se résument en quatre points importants :

- un pas atteignant $0.05 \mu\text{m}$ (le plus petit pas jamais mesuré). Dans le cas des composés étudiés, seules dix couches smectiques suffisent pour effectuer un tour le long de l'axe d'hélice.

- un pas qui présente des divergences et des inversions quand la température varie.

- les grandes valeurs atteintes (à l'échelle de nos échantillons) lors de l'évolution continue du pas, montrent clairement l'absence de réflexion sélective dans cette phase (aucune couleur n'apparaît, alors que les valeurs du pas correspondraient à une réflexion sélective située dans le domaine du visible).

- le comportement du pas avec la température, ainsi qu'à la surface de l'échantillon, est loin d'être parfaitement bien défini. Il subit l'influence des cycles de température effectués auparavant, et dans certains cas des phases atteintes auparavant, ainsi que l'influence du relief de l'échantillon. On observe en fait toujours le même type de comportement, mais avec des décalages importants de la température d'inversion, voire la disparition de certaines parties de la courbe. Le pas mesuré pourrait finalement ne pas être un véritable "pas hélicoïdal", mais une "période" de phénomènes optiques que nous avons tenté de redéfinir en fonction des modèles divers élaborés pour la phase $S_C^*\alpha$.

L'étude de plusieurs séries différentes, incluant des dimésogènes asymétriques chiraux, de poids moléculaire important, a montré que la phase $S_C^*\alpha$ conservait les mêmes caractéristiques quel que soit le système considéré. Elle a aussi mis en évidence la présence d'une phase S_C^*FI (d'après l'étude de la texture) entre une phase S_C^* et S_C^*A , pour deux composés différents. Dans les deux cas, la séquence ne comporte ni la phase S_C^*A , ni la phase S_C^*FI , et la phase $S_C^*\alpha$ est large.

La sensibilité de l'évolution du pas à certains facteurs extérieurs, et les fluctuations qui en découlent, appuient l'hypothèse d'interactions intermoléculaires plutôt faibles et de courte portée, insuffisantes pour imposer une structure aux paramètres bien définis et invariants.

Deux des modèles élaborés pour la phase SC^*_α semblent être en accord avec l'évolution du pas que nous obtenons. Dans les deux cas cependant, l'analyse que nous en avons faite demande à être approfondie :

- dans le cas de la réorientation azimutale, pour faire se rejoindre les deux zones où nous avons pu appliquer la théorie de de Vries et le modèle de calcul de Joly.

- dans le cas de l'escalier du diable, en utilisant une théorie élaborée spécialement pour ce type de structure, où l'hélice ne se développe pas de façon monotone (avec des variations $+\alpha$ et $\pi-\alpha'$ d'azimut entre couches consécutives se succédant le long de l'axe d'hélice).

- L'étude de la série FH/FH/HH-nBTMHC (chapitre 5), présentant les phases SC^* et TGB, a révélé des phases présentant une torsion très importante. Les mesures du pas d'hélice ont confirmé les premières observations (textures, couleurs de réflexion sélective). Elles ont été effectuées par la méthode de Grandjean-Cano pour les phases TGB_A et TGB_C , et pour la phase SC^* pour certains composés seulement ; pour les autres il nous a fallu appliquer la méthode mise au point pour la phase SC^*_α , bien adaptée à la mesure de très petits pas.

Les valeurs du pas en phase TGB_C et SC^* ont suggéré la présence d'une phase TGB_C^* dans la séquence de la série. L'étude en diffraction RX menée sur le composé n=13 n'a pas révélé la présence d'une phase TGB_C aux caractéristiques anormales, comme nous l'attendions. Par contre elle a montré que la phase TGB_C est commensurable, et que le nombre de blocs par pas (22) est certes du même ordre que ceux obtenus lors de l'étude d'autres composés, mais que contrairement à ce qui avait été observé auparavant, il reste entier et constant sur tout le domaine d'existence.

Enfin, l'expérience des préparations délicates, acquises lors de l'étude de la phase SC^*_α , nous a permis de mettre en évidence les trois phases bleues présentes dans la séquence, en particulier la BPIII, dont la texture n'avait jamais été observée. Pour ces phases, d'autres techniques d'analyse sont maintenant indispensables si l'on veut obtenir plus d'informations.

- L'étude optique soignée des phases isotropes anormales a révélé une texture propre à ce type de phases, et très proche de celle de la BPIII (les deux phases ont également une signature très proche en DSC). Les différents composés étudiés montrent que les phases L peuvent se former directement au-dessus de phases diverses (SC^*_A , SC^* , S_A , TGB_A). Quelle que soit la phase qui les précède dans la séquence, les phases L présentent la même texture. Par ailleurs, il faut noter que pour l'un des composés étudiés, des "événements" ont été observés dans le domaine d'existence de la phase L, et ont été interprétés comme des transitions entre phases L. On dénombre alors quatre phases L distinctes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : Goodby J.W., Waugh M.A., Stein S.M., Chin E., Pindak R., Patel J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8119 (1989)
- [2] : Goodby J.W., Waugh M.A., Stein S.M., Chin E., Pindak R., Patel J.S., *Nature (London)*, **337**, 449 (1989)
- [3] : Nguyen H.T., Bouchta A., Navailles L., Barois P., Isaert N., Twieg R.J., Maaroufi A., Destrade C., *J. Phys. II Fr.* **2**, 1889 (1992)
- [4] : Furukawa K., Terashima K., Ichihashi M., Saitoh S., Miyazawa K., Inukai T., *Ferroelectrics*, **85**, 451 (1988)
- [5] : Hiji N., Chandani A.D.L., Nishiyama S., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., *Ferroelectrics*, **85**, 99 (1988)
- [6] : Chandani A.D.L., Hagiwara T., Suzuki Y., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L729 (1988)
- [7] : Chandani A.D.L., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., Terashima K., Furukawa K., Kishi A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1261 (1989)
- [8] : Chandani A.D.L., Gorecka E., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1265 (1989)
- [9] : Levelut A.M., Germain C., Keller P., Liebert L., Billard J., *J. Phys.*, **44**, 623 (1983)
- [10] : Galerne Y., Liebert L., *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 906 (1990)
- [11] : Galerne Y., Liebert L., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2891 (1991)
- [12] : de Gennes P.G., *Solid State Commun.*, **10**, 753 (1972)
- [13] : Renn S.R., Lubensky T.C., *Phys. Rev. A*, **38**, 2132, (1988)
- [14] : Navailles L., Pindak R., Barois P., Nguyen H.T., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5224 (1995)
- [15] : Fukui M., Orihara H., Yamada Y., Yamamoto N., Ishibashi Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L849 (1988)
- [16] : Fukuda A., Takanishi Y., Isozaki T., Ishikawa K., Takezoe H., *J. Mater. Chem.*, **4**, 997 (1994)
- [17] : Suzuki A., Orihara H., Ishibashi Y., Yamada Y., Yamamoto N., Mori K., Nakamura K., Suzuki Y., Hagiwara T., Kawamura I., Fukui M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L336 (1990)
- [18] : Takanishi Y., Hiraoka K., Agrawal V.K., Takezoe H., Fukuda A., Matsushita M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2023 (1991)
- [19] : Gorecka E., Chandani A.D.L., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 131 (1990)
- [20] : Hiraoka K., Taguchi A., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L103 (1990)
- [21] : Lee J., Chandani A.D.L., Itoh K., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1122 (1990)
- [22] : Lee J., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., Watanabe J., *J. Phys.:Condens. Matter* **2**, SA271 (1990)
- [23] : Glogarova M., Sverenyak H., Nguyen H.T., Destrade C., *Ferroelectrics*, **147**, 43 (1993)
- [24] : Gisse P., Pavel J., Nguyen H.T., Lorman V.L., *Ferroelectrics*, **147**, 27 (1993)
- [25] : Cluzeau P., thèse, Université de Bordeaux I, n°1399 (1995)
- [26] : Orihara H., Ishibashi Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L115 (1990)
- [27] : Lorman V.L., Bulbitch A.A., Toledano P., *Phys. Rev. E*, **49**, 1367 (1994)
- [28] : Lorman V.L., *Mol. Cryst.Liq. Cryst.*, **262**, 437 (1995)
- [29] : Lorman V.L., *Liq. Cryst.*, **20**, 267 (1996)
- [30] : Isozaki T., Suzuki Y., Kawamura I., Mori K., Yamaoto N., Yamada Y., Orihara H., Ishibashi Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1573 (1991)
- [31] : Hiraoka K., Takanishi Y., Skarp K., Takezoe H., Fukuda A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1819 (1991)

- [32] : Philip J., Lalanne J.R., Marcerou J.P., Sigaud G., J. Phys. II France **4**, 2149 (1994)
- [33] : Philip J., Lalanne J.R., Marcerou J.P., Sigaud G., Phys.Rev. E, **52**, 1846 (1995)
- [34] : Isozaki T., Hiraoka K., Takanishi Y., Takezoe H., Fukuda A., Suzuki Y., Kawamura I., Liq. Cryst., **12**, 59 (1992)
- [35] : Li J., Takezoe H., Fukuda A., Watanabe J., Liq. Cryst., **18**, 239 (1995)
- [36] : Simeao Carvalho P., Charves M.R., Destrade C., Nguyen H.T., Glogarova M., Liq. Cryst., **21**, 31 (1996)
- [37] : Destrade C., Simeao Carvalho P., Nguyen H.T., Ferroelectrics, **177**, 161 (1996)
- [38] : Simeao Carvalho P., Glogarova M., Charves M.R., Nguyen H.T., Destrade C., Rouillon J.C., Sarmiento S., Ribeiro M.J., Liq. Cryst., **21**, 511 (1996)
- [39] : Bahr Ch., Fliegner D., Booth C.J., Goodby J.W., Europhys. Lett., **26**, 539 (1994)
- [40] : Bahr Ch., Fliegner D., Booth C.J., Goodby J.W., Phys. Rev. E, **51**, R3823 (1995)
- [41] : Zeks B., Cepic M., Liq. Cryst., **14**, 445 (1993)
- [42] : Cepic M., Zeks B., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **263**, 61 (1995)
- [43] : Coates D, Gray G.W., Physics Lett., **45A**, 115 (1973)
- [44] : Li M.H., Nguyen H.T., Sigaud G., Liq. Cryst., **20**, 361 (1996)
- [45] : Goodby G.W., Dunmur D.A., Collings P.J., Liq. Cryst., **19**, 703 (1995)
- [46] : Brunet M., Isaert N., Ferroelectrics, **84**, 25 (1984)
- [47] : Nguyen H.T., Twieg R.J., Nabor M.F., Isaert N., Destrade C., Ferroelectrics, **121**, 187 (1991)
- [48] : Hmine J., thèse, Université de Lille I, n° 757 (1991)
- [49] : Isaert N., thèse, Université de Lille I, n° 489 (1980)
- [50] : Isaert N., Berthault J.P., Billard J., J. Optics (Paris), **11**, 17 (1980)
- [51] : de Vries H., Acta Phys., **4**, 219 (1951)
- [52] : Vallat J.F., Martin J.C., J. of Opt., **8**, 365 (1977)
- [53] : Laux V., Isaert N., Nguyen H.T., Cluzeau P., Destrade C., Ferroelectrics, **179**, 25 (1996)
- [54] : Mauguin C., Bull. Soc. Fr. Min., **34**, 3 (1911)
- [55] : Nguyen H.T., Rouillon J.C., Cluzeau P., Sigaud G., Destrade C., Isaert N., Liq. Cryst., **17**, 571 (1994)
- [56] : Cluzeau P., Nguyen H.T., Destrade C., Isaert N., Barois P., Babeau A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **260**, 69 (1995)
- [57] : Cepic M., Zeks B., Liq. Cryst., **20**, 29 (1996)
- [58] : Joly G., thèse, Université de Lille I, n° 608 (1984)
- [59] : Joly G., Isaert N., J. Optics (Paris), **16**, 203 (1985)
- [60] : Faye V., thèse, Université de Bordeaux I, n° 1568 (1996)
- [61] : Nguyen H.T., Babeau A., Rouillon J.C., Sigaud G., Isaert N., Bougrioua F., Ferroelectrics, **179**, 33 (1996)
- [62] : Li M.H., Laux V., Nguyen H.T., Sigaud G., Barois P., Isaert N., Liq. Cryst., sous presse
- [63] : Pochat P., thèse, Université de Bordeaux I, n° 1560 (1996)
- [64] : Navailles L., Nguyen H.T., Barois P., Isaert N., Delord P., Liq. Cryst., **20**, 653 (1996)
- [65] : Bouchta A., Nguyen H.T., Achard M.F., Hardouin F., Destrade C., Twieg R.J., Maaroufi A., Isaert N., Liq. Cryst., **12**, 575 (1992)
- [66] : Srajer G., Pindak R., Waugh R., Goodby J.W., Patel J.S., Phys. Rev. Lett., **64**, 1545 (1990)
- [67] : Faye V., Barois P., Nguyen H.T., Laux V., Isaert N., New. J. Chem., **20**, 283 (1996)
- [68] : Navailles L., Barois P., Nguyen H.T., Phys. Rev. Lett., **71**, 545 (1993)
- [69] : Bougrioua F., communication personnelle
- [70] : Renn S.R., Lubensky T.C., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **209**, 349 (1991)
- [71] : Renn S.R., Phys. Rev. A, **45**, 953 (1992)
- [72] : Pansu B., Li M.H., Nguyen H.T., J. Phys. Fr. II France, **7**, 751 (1997)

