

juin 2000 4044

50376  
1997  
345  
n° d'ordre : 2077

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE FLANDRES ARTOIS**

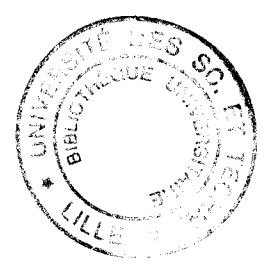
Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

Par

**Fatiha BOUGRIOUA**



**"CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES  
ET DIELECTRIQUES DES PHASES LIQUIDES CRISTALLINES  
TGBA ET TGBC"**

Soutenue le 5 novembre 1997

**Après avis des Rapporteurs :**

MM NGUYEN Huu Tinh      Directeur de Recherche CNRS  
PARNEIX Jean-Paul      Professeur

**Devant la commission d'examen formée de :**

MM DESCAMPS Marc,      Professeur, Université de Lille I  
FARHI Robert,      Professeur, Université de Picardie  
ISAERT Noël      Professeur, Université de Lille I  
LEGRAND Christian,      Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale  
NGUYEN Huu Tinh      Directeur de Recherche CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux  
PARNEIX Jean-Paul      Professeur, Ecole Nationale de Chimie et Physique de Bordeaux

*A ma famille,*

*A ma mère...*

## Remerciements

*Ce travail a été effectué dans le groupe des Cristaux Liquides, au sein du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (LDSMM, Lille 1) URA 801. Je remercie le Professeur Jacques Lefebvre, directeur du LDSMM, de m'y avoir accueilli.*

*Le Professeur Noël Isaert, directeur du groupe des Cristaux Liquides, a dirigé mon travail de DEA, puis de thèse. Les connaissances qu'il a su me transmettre, sa disponibilité, sa patience, m'ont été indispensables pour mener à terme ce travail. Qu'il en soit ici sincèrement remercié.*

*Une partie du travail de thèse a été réalisée à l'Institut d'Electronique et Microélectronique du Nord (IEMN, Lille 1), dans le groupe des Nouveaux Matériaux. Elle a été menée sous la direction du Professeur Christian Legrand qui m'a fait profiter de son expérience de la relaxation diélectrique. Je le remercie pour sa gentillesse et sa disponibilité.*

*Ce travail n'aurait pu voir le jour sans les produits originaux synthétisés par les physico-chimistes du centre de Recherche Paul Pascal (CRPP, Bordeaux). J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Huu Tinh Nguyen, directeur de Recherche au CNRS et père de ces synthèses, pour avoir accepté de juger mon travail et présider mon jury de thèse.*

*Je tiens également à remercier le Professeur Jean Paul Parneix du laboratoire de Physique des Interactions Onde Matière (ENSCP, Bordeaux) pour l'examen attentif auquel il a soumis mon manuscrit en tant que rapporteur.*

*Le Professeur Robert Farhi du laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Université de Picardie) m'a fait l'honneur de faire partie de mon jury. Je lui suis reconnaissante de l'intérêt qu'il a ainsi porté à mon travail.*

*Je remercie aussi le Professeur Marc Descamps du LDSMM d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.*

*J'ai eu de très fructueuses discussions sur les effets d'ancrage et la relaxation diélectrique avec le Professeur Philippe Martinot-Lagarde du laboratoire de Physique des Solides (Paris -Sud). Je tiens à le remercier pour l'aide qu'il m'a ainsi apportée et qui a été déterminante dans l'avancée de mon travail.*

*J'aimerais remercier tous les membre du groupe des Cristaux Liquides qui chacun à sa manière à contribué au bon déroulement de la thèse.*

*Mes plus chaleureux remerciements vont à Jean Marc Deslandes, qui m'a plus d'une fois aidé à améliorer la méthode de préparation des cellules de mesure diélectrique et qui a eu la gentillesse de reproduire avec beaucoup de talent sur ordinateur mes croquis effectués*

à la main. De nombreuses figures de ma thèse porte sa signature. Son amitié et sa gentillesse durant ces quatre années m'ont beaucoup touché.

Un grand merci à Valérie Laux avec qui j'ai partagé bureau, RU, joies et difficultés accompagnant "l'avant et pendant rédaction de thèse". Cela a été un véritable plaisir de l'avoir comme collègue.

Ma sympathie va tout particulièrement à Laurent Détré, dont l'humour et la bonne humeur ont le pouvoir de me redynamiser.

J'exprime toute ma gratitude à Mimoun Ismaïli et Abdelkader Anakkar qui m'ont fait profiter de leurs connaissances nombreuses en optique, électromagnétisme et thermodynamique et qui m'ont apporté en maintes occasions une aide précieuse.

Je remercie aussi Philippe Cluzeau, Gilles Joly, Michel Domon, ainsi que François Barbet, Abdellilah Daoudi, Delphine Hector (tous trois partis vers d'autres horizons), que ce soit pour leur présence ou pour leurs nombreux conseils.

Une mention spéciale pour Zahia Bougrioua dont l'aide et le soutien n'ont pas fait défaut durant ces quatre années de "travaux forcés".

Je termine en remerciant chaleureusement Sandrine Paccou, Danièle Duveau, Sylvie Buisine et Danièle Orgaert, secrétaires (courageuses !) de l'UFR de Physique qui ont toutes participées avec beaucoup d'enthousiasme à la frappe et la mise en page de mon manuscrit.

Je suis reconnaissante à Serge Fauquembergue et Pascal Bonte qui ont pris en charge le tirage de ce mémoire.

# PLAN

<b>Introduction Générale</b>	1
<b>Partie 1, Etude structurale et thermique</b>	5
<b>I. Structures des mésophases chirales nématique et smectiques</b>	6
I. 1. Structures des mésophases nématique et smectiques achirales N, SA et Sc*	6
I. 1.1. Mésophase nématique N	6
I. 1.2. Mésophase smectique non inclinée SA	6
I. 1.3. Mésophase smectique inclinée Sc	6
I. 2. Structures des mésophases chirales cholestérique N* et smectique C torse Sc*	8
I. 2.1. Mésophase N*	8
I. 2.2. Mésophase Sc*	8
I. 2.3. Mésophase Sc* déroulée	10
I. 2.4. Mésophase SA chirale	10
I. 3. Structures des mésophases smectiques chirales avec torsion par joints de grains TGB	10
I. 3.1. Mésophase TGBA	10
I. 3.2. Mésophases TGB de type C	12
I. 3.2.1. Mésophase TGBC*	12
I. 3.2.2. Mésophase TGBC	12
<b>II. Etude de l'hélicité - Résultats</b>	15
II. 1. Présentation des composés	15
II. 2. Méthodes de mesure de l'hélicité	17
II. 2.1. Géométries planaire et homéotrope	18
II. 2.2. Méthode de Granjean-Cano	19
II. 2.3. Réflexions sélectives	22
II. 2.4. Méthode de la goutte à surface libre	22
II. 3. Résultats pour les séquences ne possédant pas la phase TGBC (Catégorie 1)	25
II. 3.1. Séquence SA-TGBA-N* (composés monofluorés 7, 8 et 9F)	26
II. 3.2. Séquence Sc*-SA-TGBA-N*	26
II. 3.2.1. Cas du composé monofluoré 10F	26
II. 3.2.2. Cas du composé bifluoré 9F2	28

II. 3.3. Séquence Sc*-TGBA-N* avec transition Sc*-TGBA du second ordre	29
II. 3.3.1. Cas du composé monofluoré 11F	29
II. 3.3.2. Cas du composé bifluoré 10F <sub>2</sub>	30
II. 3.4. Séquence Sc*-TGBA-N* avec transition Sc*-TGBA du premier ordre (composés monofluorés 16 et 18F)	31
II. 4. Résultats pour les séquences possédant les phases TGBA et TGBC (Catégorie 2)	32
II. 4.1. Cas des composés monofluorés 12,13,14F	33
II. 4.2. Cas du composé bifluoré 11F <sub>2</sub>	35
II. 5. Résultats pour les séquences possédant la phase TGBC mais pas la phase TGBA (Catégorie 3, composé bifluoré 12F <sub>2</sub> )	37

### **III. Discussion sur les variations du pas hélicoïdal et de la largeur des blocs**

39

## **Partie 2, Modèle théorique de relaxation diélectrique dans les phases TGB**

41

### **I. Choix du potentiel - Equilibre du système à champ nul**

I.1. Description des structures TGB	42
I.1.1. Référentiels tournants	42
I.1.2. Conditions sur les variables	46
I.2. Energie libre f	47
I.3. Solutions de l'équilibre stable sans champ perturbateur appliqué	49
I.3.1. Minimisations de l'énergie libre f	49
I.3.2. Résultats	50
I.3.2.1. Plan d'inclinaison contenant l'axe de torsion	51
I.3.2.2. Plan d'inclinaison perpendiculaire à l'axe de torsion	52

### **II. Phases TGB soumises à un champ électrique faible orienté parallèlement à l'axe de torsion**

55

II.1. Equilibre stable sous champ ( $\vec{E} = \vec{E}_X$ )	55
II.1.1. Variables du problème	55
II.1.2. Minimisations de f	56
II.1.3. Résultats - Régime statique	56
II.1.3.1. Phase TGBC - mode de rotation	56
II.1.3.2. Phase TGBA - mode d'inclinaison	58

II.1.4. Régime dynamique	59
II.1.4.1. Fréquence de relaxation du mode de Goldstone en phase TGBC	59
II.1.4.2. Fréquence de relaxation du mode mou en phase TGBA	60
II.2. Approche microscopique : interprétation du paramètre élastique $H_2$	61
II.2.1. Cas du mode de Goldstone en phase TGBC	63
II.2.2. Cas du mode mou en phase TGBA	65
II.2.2.1. Mode mou loin de la transition A-C	66
II.2.2.2. Mode mou près de la transition A-C	67
II.2.3. Conclusion - influence de l'ancrage	69
<b>III. Phases TGB soumises à un champ électrique faible perpendiculaire à l'axe de torsion</b>	<b>70</b>
III.1. Equilibre stable sous champ $\left( \vec{E} = \vec{E}_{Y_0} \right)$	71
III.1.1. Minimisation de l'énergie libre	71
III.1.2. Résultats en phase TGBC - Régime statique	72
III.1.3. Résultats en phase TGBA - Régime statique	74
III.1.4. Régime dynamique	75
III.1.4.1. Fréquences de relaxation en phase TGBC	76
III.1.4.2. Fréquence de relaxation en phase TGBA	76
III.2. Approche microscopique : interprétation du paramètre élastique $H_1$	77
III.2.1. Modes diélectriques de la phase TGBC	77
III.2.1.1. Mode de Goldstone résiduel en phase TGBC	79
III.2.1.2. Demi mode mou en phase TGBC	80
III.2.2. Demi mode mou de la phase TGBA	82
<b>IV. Synthèse des résultats du modèle théorique</b>	<b>83</b>
IV.1. Amplitudes et fréquences de relaxation dans le cas d'un champ parallèle à l'axe de torsion	83
IV.2. Amplitudes et fréquences de relaxation dans le cas d'un champ perpendiculaire à l'axe de torsion	84
<b>Annexes de la Partie 2</b>	<b>85</b>

<b>Partie 3, Résultats expérimentaux</b>	87
<b>I. Spectroscopie diélectrique</b>	88
I.1. Permittivité complexe et représentation Cole-Cole	88
I.2. Cellule de mesure	91
<b>II. Intérêts des composés et mélange de la série bifluorée</b>	95
<b>III. Résultats obtenus pour les séquences de mésophases incluant la phase TGBA mais pas la phase TGBC</b>	97
III.1. Homologue 10F <sub>2</sub>	97
III.1.1. Résultats obtenus en refroidissant	97
III.1.1.1. Description des phénomènes	97
III.1.1.2. Mode mou de la phase TGBA	99
III.1.1.3. Mode de Goldstone de la phase Sc*	100
III.1.1.4. Changement de viscosité à la transition Sc*-TGBA	102
III.1.2. Résultats obtenus en chauffant - Comparaisons	104
III.1.2.1. Séparation du mode de Goldstone et du mode mou à la transition Sc*-TGBA	104
III.1.2.2. Retard au déroulement de la structure TGBA à température décroissante	106
III.2. Homologue 9F <sub>2</sub>	109
III.2.1. Description des phénomènes	109
III.2.2. Modes mous dans les phases SA et TGBA	112
III.2.3. Modes mous du composé 9F <sub>2</sub> et mode mou du composé 10F <sub>2</sub> - Comparaisons	114
III.2.3.1. Modes mous des deux phases TGBA	114
III.2.3.2. Modes mous près des transitions Sc*-SA (composé 9F <sub>2</sub> ) et Sc*-TGBA (composé 10F <sub>2</sub> )	116
III.3. Mélange 9-10F <sub>2</sub>	122
III.3.1. Résultats obtenus en refroidissant	122
III.3.1.1. Phase TGBA	122
III.3.1.2. Phase Sc*	124
III.3.2. Résultats obtenus en chauffant	125
III.3.2.1. Description des phénomènes	125
III.3.2.2. Transition SA-TGBA	127



<b>IV. Résultats obtenus pour les séquences de mésophases incluant la phase TGBC</b>	130
IV.1. Homologue 11F <sub>2</sub>	130
IV.1.1. Description des phénomènes	130
IV.1.2. Changement de viscosité à la transition Sc*-TGBC	135
IV.1.3. Mode de Goldstone en phase TGBC	137
IV.1.3.1. Transition TGBA-TGBC	137
IV.1.3.2. Influences de la largeur des blocs et de l'ancrage en phases TGBC et TGBA	141
IV.2. Homologue 12F <sub>2</sub>	143
IV.2.1. Mode mou en phase N*	143
IV.2.2. Transition N*-TGBC	148
IV.2.3. Modes de Goldstone en phases TGBC et Sc*	149
IV.2.3.1. Phase TGBC	149
IV.2.3.2. Transition TGBC-Sc*	150
IV.2.3.3. Phase Sc*	150
IV.3. Effet d'un champ statique (superposé au champ de mesure) sur la phase TGBC	151
IV.3.1. Basculement de l'axe de torsion	151
IV.3.1.1. Effet d'un champ statique à la transition TGBA-TGBC (homologue 11F <sub>2</sub> )	152
IV.3.1.2. Effet d'un champ statique à la transition TGBC-Sc* (homologues 11 et 12F <sub>2</sub> )	152
IV.3.2. Résultats expérimentaux avec superposition d'un champ statique (homologues 11 et 12F <sub>2</sub> )	156
IV.3.2.1. Homologue 11F <sub>2</sub> (E <sub>s</sub> = 0,7V/μm)	156
IV.3.2.2. Homologue 12F <sub>2</sub> (E <sub>s</sub> = 0,6V/μm)	158
<b>V. Synthèse des résultats expérimentaux</b>	160
<b>Conclusion générale</b>	165
<b>Bibliographie</b>	169

# ***INTRODUCTION GENERALE***

# Introduction générale

La majorité des substances organiques passent directement de l'état solide à l'état liquide quand elles sont chauffées. Ce n'est pas le cas des matériaux dits **cristaux liquides** qui possèdent un état intermédiaire appelé **état mésomorphe**. Entre la structure ordonnée des solides cristallins et celle désordonnée des liquides (où les molécules sont distribuées et orientées au hasard), l'état mésomorphe possède à la fois l'anisotropie des premiers et la faible viscosité des seconds.

Les cristaux liquides présentent un polymorphisme important. On peut citer les phases mésomorphes (ou mésophases) : Nématique (N), Smectiques non inclinée (SA) et inclinée (Sc). On peut y ajouter les mésophases issues de composés chiraux (existant sous deux formes non superposables l'une par rapport à l'autre) et possédant de ce fait une torsion: les phases cholestérique (N\*) et smectique C hélicoïdale (Sc\*); l'astérisque indiquant la présence d'une torsion hélicoïdale naturelle dans l'arrangement moléculaire de la mésophase. La synthèse récente de nouveaux composés mésogènes chiraux a permis la création de phases smectiques hélicoïdales inédites : les phases TGBA et TGBC. Elles se distinguent des phases smectiques chirales classiques SA et Sc\* par la nature différente de leur torsion qui est due ici à la présence de joints de grains dans l'arrangement smectique (TGB de l'anglais "Twist Grain Boundary").

Ce travail de thèse est essentiellement axé sur l'étude de ces nouvelles phases smectiques TGB. Les composés organiques étudiés ont été synthétisés au C.R.P.P. de Bordeaux (Centre de recherche Paul Pascal) qui collabore étroitement avec le groupe des Stases Anisotropes du L.D.S.M.M. (Laboratoire de Structure et Dynamique des Matériaux Moléculaires) de Lille où s'est effectuée cette étude. Ces composés appartiennent aux deux séries de mésogènes fluorées  $n\text{FBTFO}_1\text{M}_7$  et  $n\text{F}_2\text{BTFO}_1\text{M}_7$  (n indiquant le nombre de carbones composant les chaînes latérales des molécules chirales) [1]. Les séries  $n\text{FBTFO}_1\text{M}_7$  et  $n\text{F}_2\text{BTFO}_1\text{M}_7$  font partie des toutes premières familles de cristaux liquides (après celles de Goodby [2, 3]) à posséder dans leurs séquences d'apparition en température la phase TGBA. Elles sont, de plus, restées longtemps les seules à être pourvues de la rare phase TGBC. Les séquences originales rencontrées (entre cristal et liquide) sont : Sc\*-TGBA, Sc\*-TGBA-N\*, Sc\*-SA-TGBA-N\*, et plus intéressantes, Sc\*-TGBC-TGBA-N\*, et Sc\*-TGBC-N\*.

Des méthodes variées ont été utilisées pour caractériser ces composés chiraux. Au C.R.P.P. de Bordeaux, l'analyse thermique AED a permis de préciser les successions de phase et la nature premier ou second ordre des transitions rencontrées dans les mésophases des séries évoquées plus haut. La diffraction des rayons X a, quant à elle, apporté des informations sur la structure des mésophases TGBA et TGBC [1].

Les mesures auxquelles nous avons contribué ont fait appel à deux techniques différentes : la thermomicroscopie (mesures optiques au microscope polarisant au L.D.S.M.M.) et l'analyse par spectroscopie diélectrique à l'I.E.M.N. (Institut d'Electronique et Microélectronique de Lille ).

D'abord, la thermomicroscopie a permis l'accès à l'évolution en fonction de la température de l'hélicité en toutes phases ( $Sc^*$ ,  $N^*$  et surtout TGBA et TGBC) et pour tous les composés étudiés des séries  $nFBTFO_1M_7$  (série monofluorée,  $nF = 7F - 14F, 16F$  et  $18F$ ) et  $nF_2BTFO_1M_7$  (série bifluorée,  $nF_2 = 9F_2 - 12F_2$  et mélange 9-10 $F_2$  à 19.9% en  $9F_2$ ).

Ensuite, la seconde technique utilisée, la spectroscopie diélectrique, a permis d'approcher les propriétés ferroélectriques des nouvelles phases TGB. Les mesures de relaxation diélectrique ont été menées sur la série bifluorée qui à elle seule possède toutes les successions de phases incluant les mésophases TGBA et/ou TGBC.

Les mésophases smectiques classiques SA chirales et  $Sc^*$  sont respectivement paraélectriques (mésophases smectiques de type "A") et ferroélectriques (mésophases smectiques de type "C"). Un champ électrique oscillant d'amplitude faible peut y provoquer des mouvements collectifs des molécules (en plus des mécanismes de relaxation dipolaires habituels) [4, 5]. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à deux sortes de ces mouvements d'ensemble (modes en phase), conduisant soit à une inclinaison induite des molécules, c'est l'**effet électroclinique** ou **mode mou**, soit à une rotation induite de ces molécules, c'est le **mode de Goldstone** [6]. Le mode mou se rencontre aussi bien dans une phase de type A (SA chirale) que dans une phase de type C ( $Sc^*$ ), tandis que le mode de Goldstone, qui est relatif à une rotation, ne peut exister que dans une phase possédant initialement une inclinaison spontanée (et donc une polarisation spontanée, phase  $Sc^*$ ).

En ce qui concerne les phases smectiques TGB, il a déjà été établi que c'est un effet diélectrique de type mode mou qui intervient en TGBA (comme en SA chirale) [7, 8]. Notre étude a permis d'apporter de nouveaux éléments de réflexion. De plus, nous sommes les premiers à avoir mis en évidence l'effet de relaxation diélectrique qui régit la phase TGBC [9]. Nous avons établi un modèle théorique décrivant les caractéristiques diélectriques des phases TGB. Il est inspiré du modèle diélectrique développé pour les phases smectiques classiques SA et  $Sc^*$  [5] et tient compte de la présence des joints de grains dans la structure TGB à une distance finie les uns des autres.

Ce manuscrit est structuré en trois parties :

La première partie est consacrée à l'aspect structural et thermique des mésophases chirales à structures hélicoïdales. Nous y présentons puis discutons les résultats expérimentaux

sur les variations de la torsion avec la température. Nous verrons, en particulier, que chaque transition ( $Sc^*$ -SA chirale,  $Sc^*$ -TGBA,  $Sc^*$ -TGBC, TGBC-TGBA, TGBC- $N^*$ , TGBA- $N^*$ ) est liée à un comportement bien spécifique de l'hélicité.

Les seconde et troisième parties traitent des propriétés diélectriques des phases TGBA et TGBC que nous comparons à celles des phases smectiques classiques SA chirale et  $Sc^*$ .

La Partie 2 de ce manuscrit rend compte de notre modèle théorique TGB. Les caractéristiques diélectriques en TGBA et TGBC sont présentées pour deux configurations : la première avec un champ électrique parallèle à l'axe de torsion TGB, la seconde avec un champ de mesure perpendiculaire à cet axe. La phase TGBC est soumise à un mode de type Goldstone dans le cas d'un champ parallèle à l'axe de torsion et à une combinaison d'un mode mou et d'un effet de Goldstone pour un champ perpendiculaire.

Dans la Partie 3, sont exposés les résultats de nos mesures de relaxation diélectrique menées sur la série bifluorée ; ils sont confrontés à notre modèle théorique. Une seule géométrie a été explorée expérimentalement (champ de mesure parallèle à l'axe de torsion TGB). La seconde géométrie a pu être atteinte pour la phase TGBC en superposant au champ de mesure un champ statique d'intensité suffisante (effet d'un bias sur la phase TGBC). Nous verrons comment les modes diélectriques en phases TGBA et TGBC sont influencés par l'ancrage au niveau des joints de grains et indirectement par les variations de leur hélicité.

# ***PARTIE 1***

# Partie 1

## **Etude structurale et thermique**

La Partie 1 se compose de deux volets

Dans le premier volet, sont décrites les structures des différentes mésophases issues des composés chiraux que nous avons étudiés : les phases N\*, Sc\*, SA chirale, TGBA et TGBC. Nous développons, en particulier, les notions de pas de torsion  $p$  (paramètre structural lié à l'hélicité) et de largeur de blocs  $\ell_b$  (grandeur spécifique à la structure en blocs TGB).

Dans le second volet, sont exposés nos résultats expérimentaux sur les variations thermiques du pas dans les différentes mésophases citées plus haut. Chaque phase et chaque transition de phase traversées sont associées à des comportements caractéristiques de  $p$ . Nous en déduisons les variations possibles de la largeur de blocs  $\ell_b$ , dans le cas des phases TGB.

## I. Structures des mésophases chirales nématique et smectiques

Les cristaux liquides que nous étudions au laboratoire (L.D.S.M.M. de Lille) sont thermotropes: ils existent dans une certaine plage de température. Ils sont, de plus, composés de molécules allongées (calamitiques) : on les représente par des bâtonnets ou des objets oblongs.

### I.1. Structures des mésophases Nématique et Smectiques achirales N, SA, Sc:

Nous commençons par la description des trois mésophases les plus simples issues de composés achiraux (c'est à dire ne possédant pas dans leur formule chimique de carbone asymétrique). La figure I.1-1. en donne les structures. Ce sont les phases nématique N, smectique non inclinée SA et smectique inclinée Sc. On les retrouve dans l'ordre N-SA-Sc quand on refroidit à partir du liquide ; le passage d'une phase à l'autre, à plus basse température, correspondant à la perte d'au moins un élément de symétrie dans la structure.

#### I.1.1. Mésophase nématique N

Dans la mésophase haute température, nématique N (figure I. 1-1a), la structure est constituée de molécules toutes orientées dans la même direction  $\vec{n}$  à l'agitation thermique près, mais dont les centres de gravité restent distribués au hasard comme dans la phase liquide. La direction  $\vec{n}$  est appelé *directeur*.

#### I.1.2. Mésophase smectique non inclinée SA

Une diminution de la température conduit à la transition vers la phase smectique non inclinée SA (figure I.1-1b), à l'ordre orientationnel caractérisé par le directeur  $\vec{n}$  s'ajoute un ordre lamellaire (d). Les centres de gravité des molécules sont répartis sans ordre dans des plans parallèles, avec une direction d'allongement  $\vec{n}$  perpendiculaire à ces plans.

#### I.1.3. Mésophase smectique inclinée Sc

Dans la phase basse température Smectique inclinée Sc (figure I.1-1.c), les molécules toujours distribuées en strates comme en SA, s'inclinent dans les plans smectiques d'un angle  $\theta_s$ . La période des couches  $d$  y devient donc plus faible qu'en SA. L'inclinaison spontanée  $\theta_s$  est fonction de la température. Nulle à la transition SA-Sc (qui est souvent du second ordre),  $\theta_s$  augmente à mesure que l'on refroidit, pour atteindre une valeur de saturation en Sc ( $d$  diminue dans le même temps).



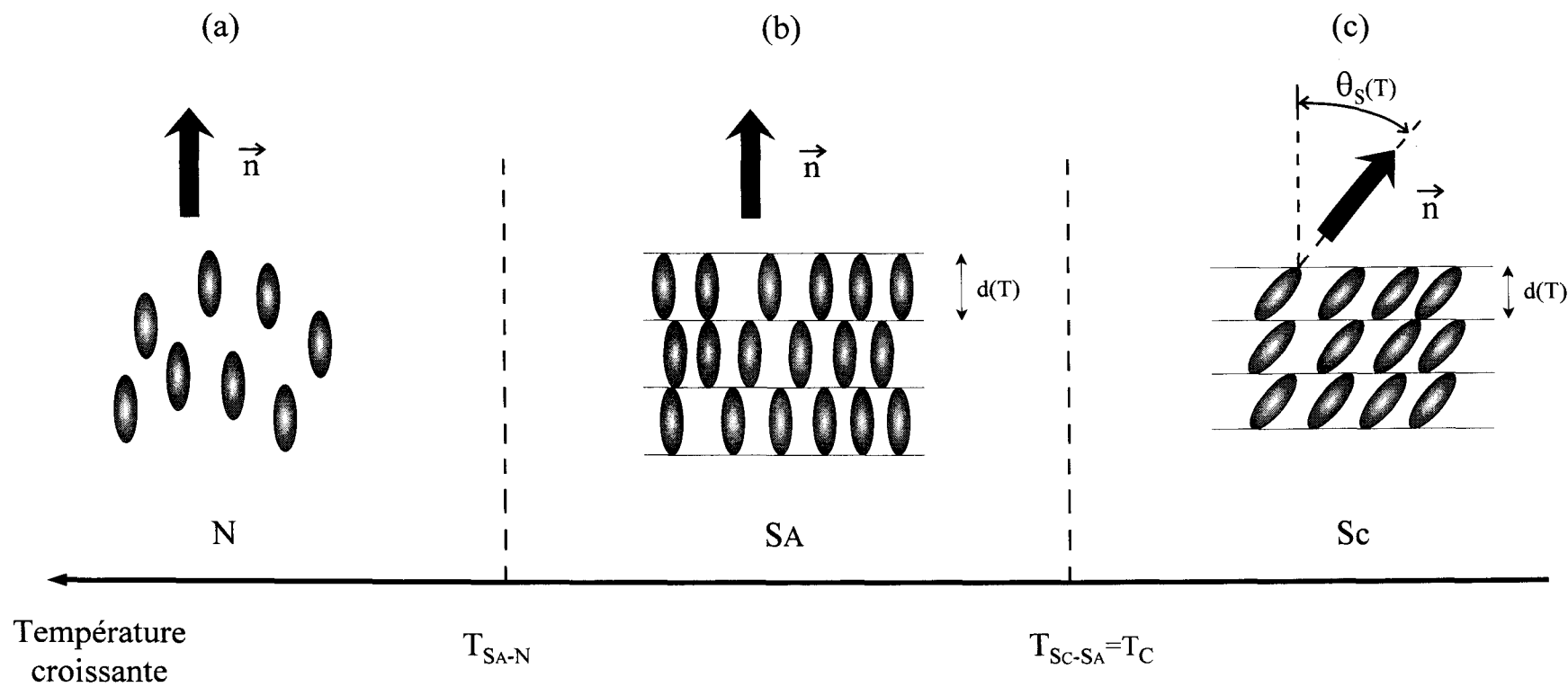


Figure I.1-1 : Structures des phases (a) nématique N, (b) smectique non inclinée SA (c) smectique inclinée Sc. Les directions  $+\vec{n}$  et  $-\vec{n}$  sont équivalentes

## I.2. Structures des mésophases chirales cholestériques N\* et smectiques C torse Sc\*:

Lorsque leurs molécules sont chirales, les cristaux liquides donnent des variantes des mésophases nématique et smectiques évoquée plus haut; une torsion hélicoïdale spontanée y est introduite. Ce sont les mésophases cholestérique N\* et smectique C chirale Sc\*.

### I.2.1. Mésophase N\*

La mésophase cholestérique N\* (*figure I.2-2a*) a les mêmes caractéristiques que la phase nématique N décrite précédemment. Elle comporte en plus un axe hélicoïdal (OX) perpendiculaire au directeur  $\vec{n}$ . Les molécules précessent autour de OX. Un déplacement de dX le long de l'axe hélicoïdal correspond à un directeur qui a tourné de :

$$d\Psi = \frac{2\pi}{p} dX$$

où p est le **pas de torsion** de la phase N\* (la distance parcourue suivant l'axe OX lorsque le directeur a fait un tour complet), et  $q = \frac{2\pi}{p}$  est le vecteur d'onde rendant compte de la torsion.

Le pas d'hélice p varie avec la température.

### I.2.2. Mésophase Sc\*

En ce qui concerne la phase smectique C torse Sc\* (*figure I.2-2b*), la torsion hélicoïdale se fait perpendiculairement aux couches smectiques (axe Oz). Dans chacune de ces couches, la structure de type "C" est préservée : les molécules parallèles entre elles sont inclinées de  $\theta_s$ . Toutefois, d'un plan smectique à l'autre, elles subissent une rotation sur le cône d'ouverture égale à  $2\theta_s$ . On définit également, pour la phase Sc\*, la notion de **pas d'hélice** p (déplacement associé à une rotation de  $2\pi$  autour du cône). Le pas en Sc\* évolue aussi avec la température.

La phase Sc\* est **héliélectrique** [10]. Une **polarisation spontanée Ps** existe dans ses plans smectiques. Elle est perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules qui n'est plus plan de symétrie du fait de la chiralité (contrairement à la mésophase non chirale Sc) [11, 12]. La polarisation  $P_s$  tourne d'une couche smectique à l'autre et est donc macroscopiquement nulle. Polarisation spontanée  $P_s$  et inclinaison spontanée  $\theta_s$  sont couplées [13, 14, 15].

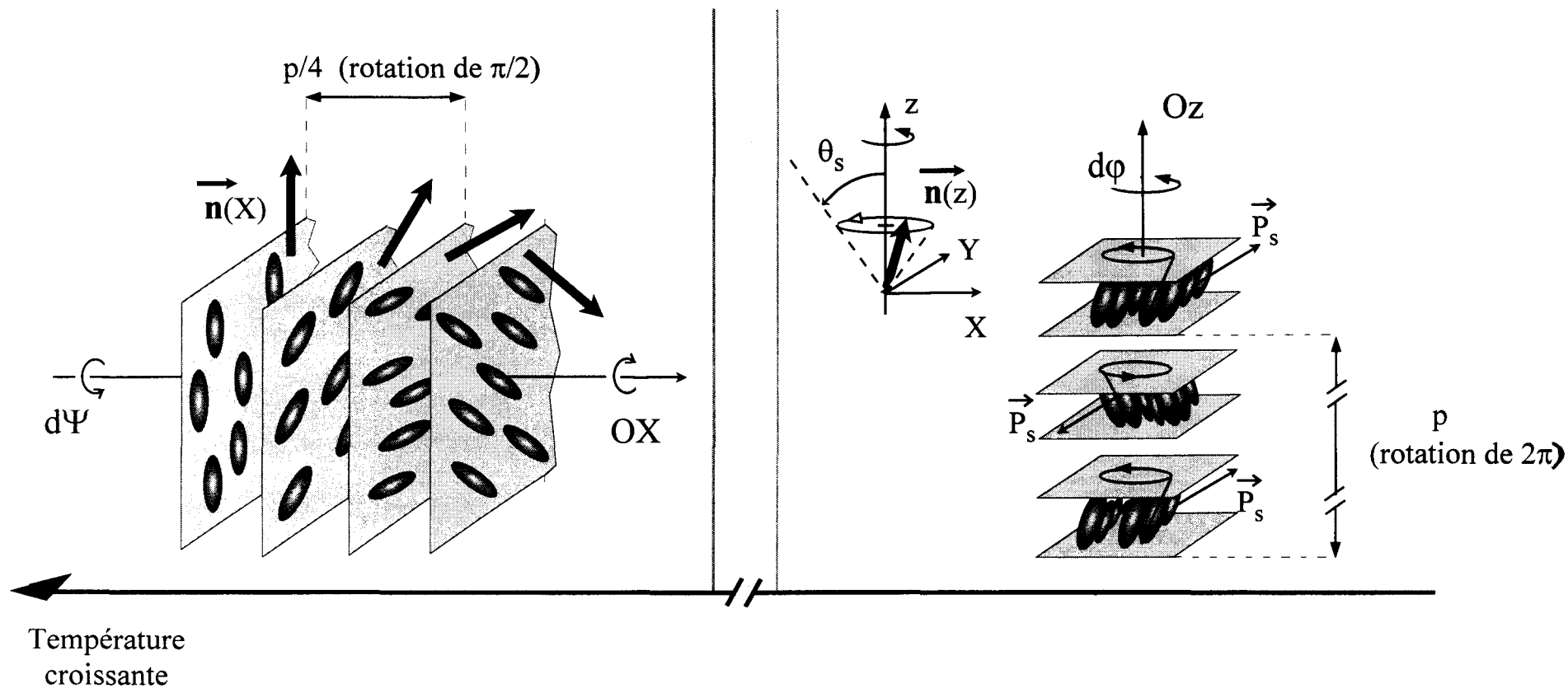


Figure I.1-2 : Structures des phases (a) cholestérique  $N^*$  : l'axe de torsion  $OX$  est perpendiculaire aux molécules qui précèdent autour de lui ; (b) smectique  $C$  chiral  $Sc^*$  : l'axe de torsion  $Oz$  est perpendiculaire aux couches smectiques  $(X, Y)$ , le directeur tourne sur le cône d'angle au sommet  $2\theta_s$

### **I.2.3. Mésophase Sc\* déroulée**

Il est possible d'annuler la torsion hélicoïdale Sc\*. On peut d'une part appliquer suivant les couches smectiques un champ électrique suffisant qui induira une rotation de tous les dipôles de la structure dans sa direction ; les molécules sont réorientées à leur tour et se retrouvent avec leur plan d'inclinaison perpendiculaire au champ appliqué. On obtient une phase Sc\* "déroulée".

D'autre part, on peut utiliser un dispositif dont les surfaces en regard sont traitées avec un surfactant qui favorise une orientation pseudo-planaire du Sc\* : l'axe de torsion est parallèle aux surfaces. Les couches smectiques leurs sont donc perpendiculaires. Il s'avère que l'interaction entre surfactant et cristal liquide peut suffire à empêcher la structure hélicoïdale Sc\*, lorsque l'épaisseur de la cellule est inférieure ou de l'ordre de grandeur du pas de torsion en phase Sc\* [16].

Remarque : en annulant ainsi la torsion, la polarisation spontanée n'est plus macroscopiquement nulle ; la structure redevient ferroélectrique.

### **I.2.4. Mésophase SA chirale**

Etant donnée l'absence d'inclinaison des molécules ( $\theta_s = 0$ ) dans la mésophase chirale SA, on ne peut pas y trouver de torsion perpendiculairement aux couches smectiques. Il existe cependant une phase smectique chirale de type A qui est torse. La torsion y est d'une autre nature que celle en Sc\* : c'est la phase **TGBA**. Les structures chirales de type TGB sont définies dans le paragraphe qui suit.

La séquence de phase mettant en jeu les trois mésophases chirales N\*, Sc\* et SA chirale est :

N\* - SA chirale - Sc\*, en refroidissant.

Elle est caractérisée par les variations du pas (phases N\* et Sc\*), ainsi que par celles de l'inclinaison et la polarisation spontanée (phase Sc\*).

## **I.3. Structures des mésophases Smectiques chirales avec torsion par joints de grains TGB**

### **I.3.1. Mésophase TGBA**

Prédite par De Gennes dès 1972 [17], la mésophase TGBA a fini par être modélisée en 1988 par les théoriciens Renn et Lubensky [18]. La figure I.3-3.a en précise la structure.

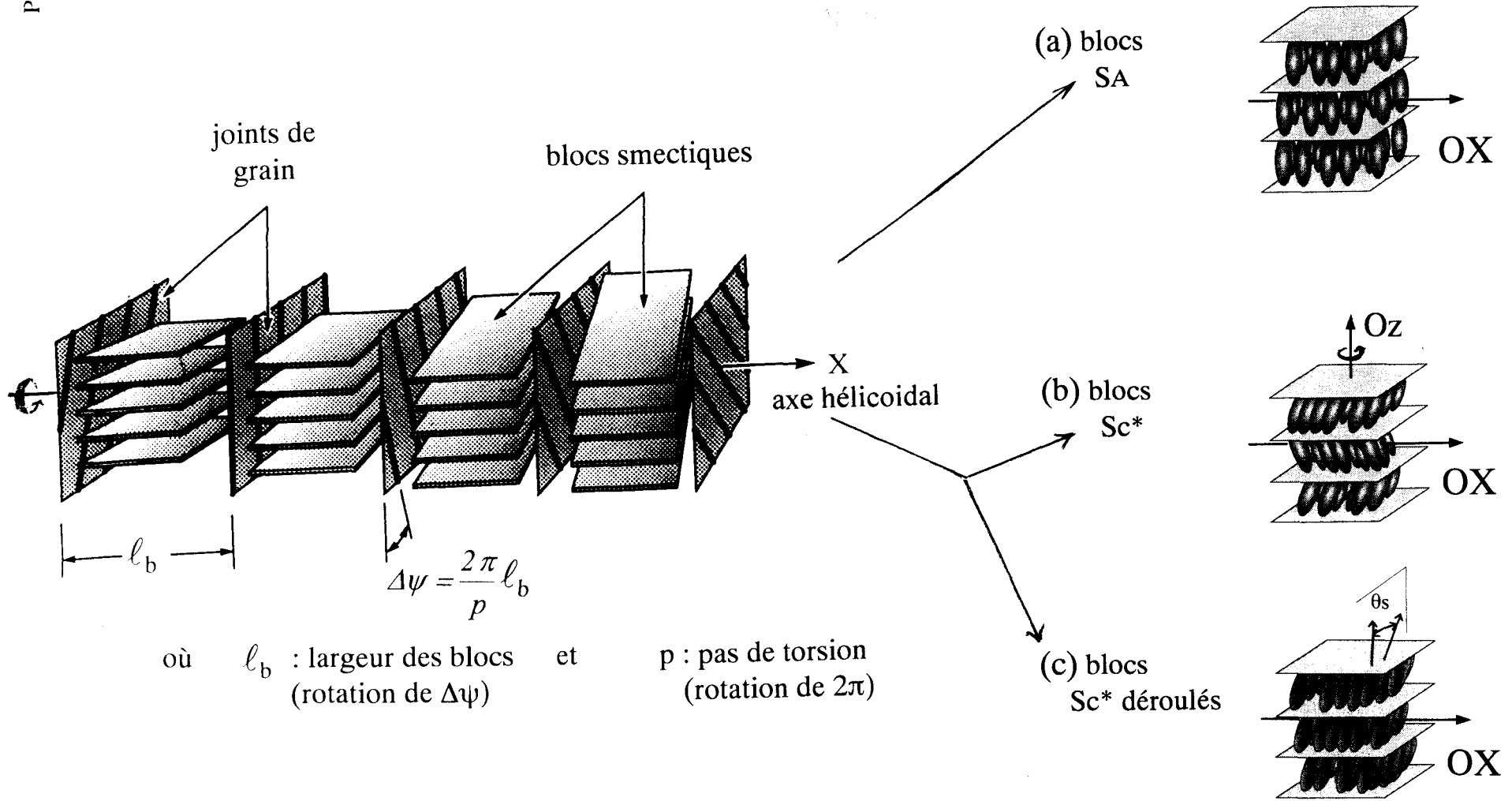


Figure I.1-3 : Structures TGB d'après Renn et Lubensky : (a) TGBA, blocs de SA ; (b) TGBC\*, blocs de  $Sc^*$  ; (c) TGBC, blocs de  $Sc^*$  déroulés

On constate que la torsion s'y effectue *perpendiculairement aux molécules* (et non plus aux couches). Cette torsion a pour origine un réseau de **joints de grains** (plans composés de dislocations vis parallèles entre elles et orthogonales aux plans smectiques). Ces joints de grains divisent la structure smectique en blocs homogènes de SA de largeur  $\ell_b$  et tournent ces blocs les uns par rapport aux autres d'un angle  $\Delta\Psi$  proportionnel à la largeur des blocs et inversement proportionnel au pas de torsion TGB :

$$\Delta\Psi = (2\pi / p_{\text{TGBA}}) \ell_b$$

La structure TGBA suppose que l'ordre lamellaire smectique soit périodiquement brisé. On a longtemps pensé qu'il était expérimentalement impossible à obtenir. Cependant, Goodby réussit en 1989 à créer les premiers composés possédant la phase TGBA [2, 3]. Il est vite suivi par Nguyen au C.R.P.P. de Bordeaux [19, 20, 21, 22].

### **I.3.2. Mésophases TGB de type C**

Renn et Lubensky proposèrent également deux autres structures de type TGB avec, cette fois, des blocs smectiques composés soit de  $\text{Sc}^*$ , mésophase **TGBC\***, soit de  $\text{Sc}^*$  déroulé, mésophase **TGBC** [23, 24].

#### **I.3.2.1. Mésophase TGBC\* (figure I.3-3b) :**

La phase TGBC\* n'a pas encore été identifiée. Deux torsions y interviennent : celle due à la structure par joints de grains TGB (axe OX) et celle, au sein des blocs TGB, due à la torsion hélicoïdale du  $\text{Sc}^*$  (axe Oz qui est perpendiculaire à OX).

Nous pensons qu'il y a de fortes chances de la trouver dans des composés possédant une largeur de bloc TGB beaucoup plus importante que le pas en  $\text{Sc}^*$  :

$$\ell_b \gg p_{\text{Sc}^*},$$

condition importante pour que l'ancrage des molécules au niveau des parois de dislocations ne puisse pas annuler la torsion au cœur des blocs.

#### **I.3.2.2. Mésophase TGBC (figure I.3-3c) :**

C'est à Nguyen que revient la synthèse des premiers composés présentant la phase TGBC [1]. La torsion hélicoïdale  $\text{Sc}^*$  (perpendiculaire aux couches) est inexistante dans les blocs TGBC à cause d'une largeur de blocs  $\ell_b$  inférieure ou de l'ordre de grandeur du pas de torsion  $\text{Sc}^*$  :

$\ell_b < p_{\text{Sc}^*}$ , de part et d'autre de la transition TGBC- $\text{Sc}^*$ , la largeur des blocs  $\ell_b$  est de l'ordre de la fraction du micromètre tandis que le pas en  $\text{Sc}^*$  est de l'ordre du micromètre.

La structure TGBC a subi des modifications importantes depuis le modèle de Renn et Lubensky. Des mesures par Rayons X effectuées par Navailles et Barois à Bordeaux ont mis en évidence la présence d'une inclinaison des couches smectiques par rapport à l'axe de torsion OX, dans la phase TGBC [25]. Cette inclinaison s'est avérée égale à l'angle  $\theta_s$ . La configuration la plus probable associée serait alors une structure TGBC où le plan d'inclinaison des molécules contiendrait l'axe de torsion. Dans ces conditions, une inclinaison des plans smectiques égale à  $\theta_s$  donnerait une structure où les molécules restent perpendiculaires à l'axe de torsion quelque soit le bloc TGBC considéré (comme c'est le cas en TGBA).

La figure I.3-4 montre la structure rectifiée de la mésophase TGBC. Elle représente un bloc de la phase TGBC (le bloc numéro zéro) ; les autres blocs lui sont en tout point identiques si ce n'est qu'ils sont tournés de  $j \times \Delta\Psi$  ( $j$  étant un entier) par rapport à lui.

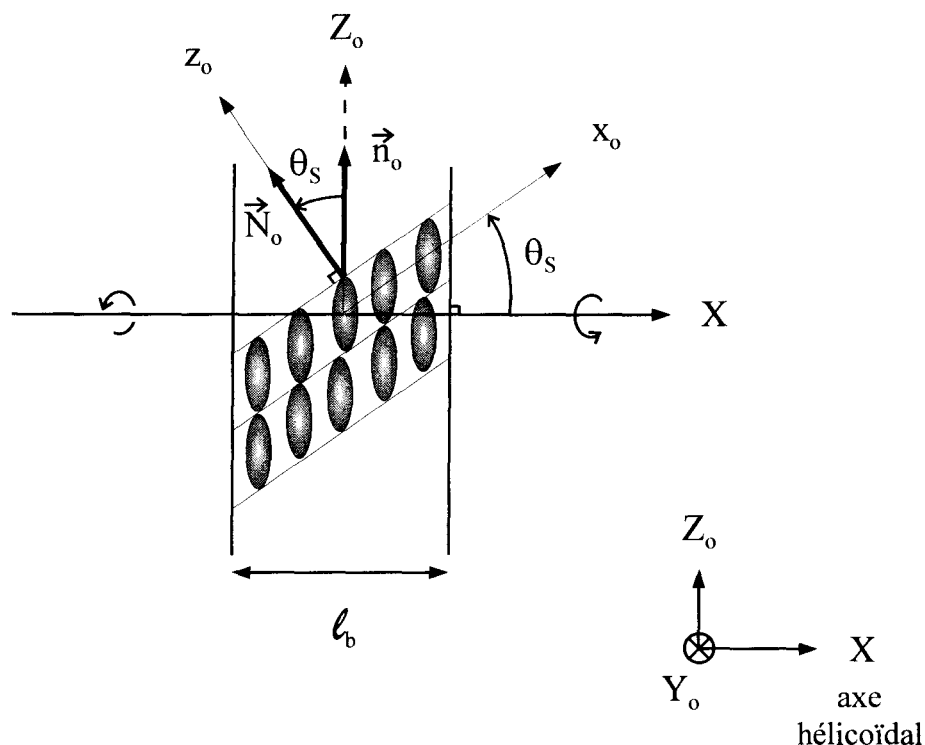


Figure I.3-4 . : Structure TGBC rectifiée d'après Navailles et Barois (bloc  $j = 0$ )

Comme la phase  $Sc^*$ , la phase TGBC est **héliélectrique** [26]. À chaque bloc TGBC, constitué de  $Sc^*$  déroulé, est associée une polarisation spontanée  $P_s$  perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules et proportionnelle à l'angle d'inclinaison  $\theta_s$ . Nous y reviendrons lors de l'exposé de notre modèle théorique (Partie 2). Cette polarisation spontanée n'a jusqu'à maintenant jamais été mesurée.

La figure I.3-5 décrit la transition TGBA-TGBC au chauffage, du point de vue des transformations principales subies par la structure TGB (bloc référence  $j = 0$ ) : inclinaison des molécules dans les couches smectiques, polarisation spontanée, inclinaison des couches par rapport à l'axe de torsion et largeur des blocs évoluent avec la température.

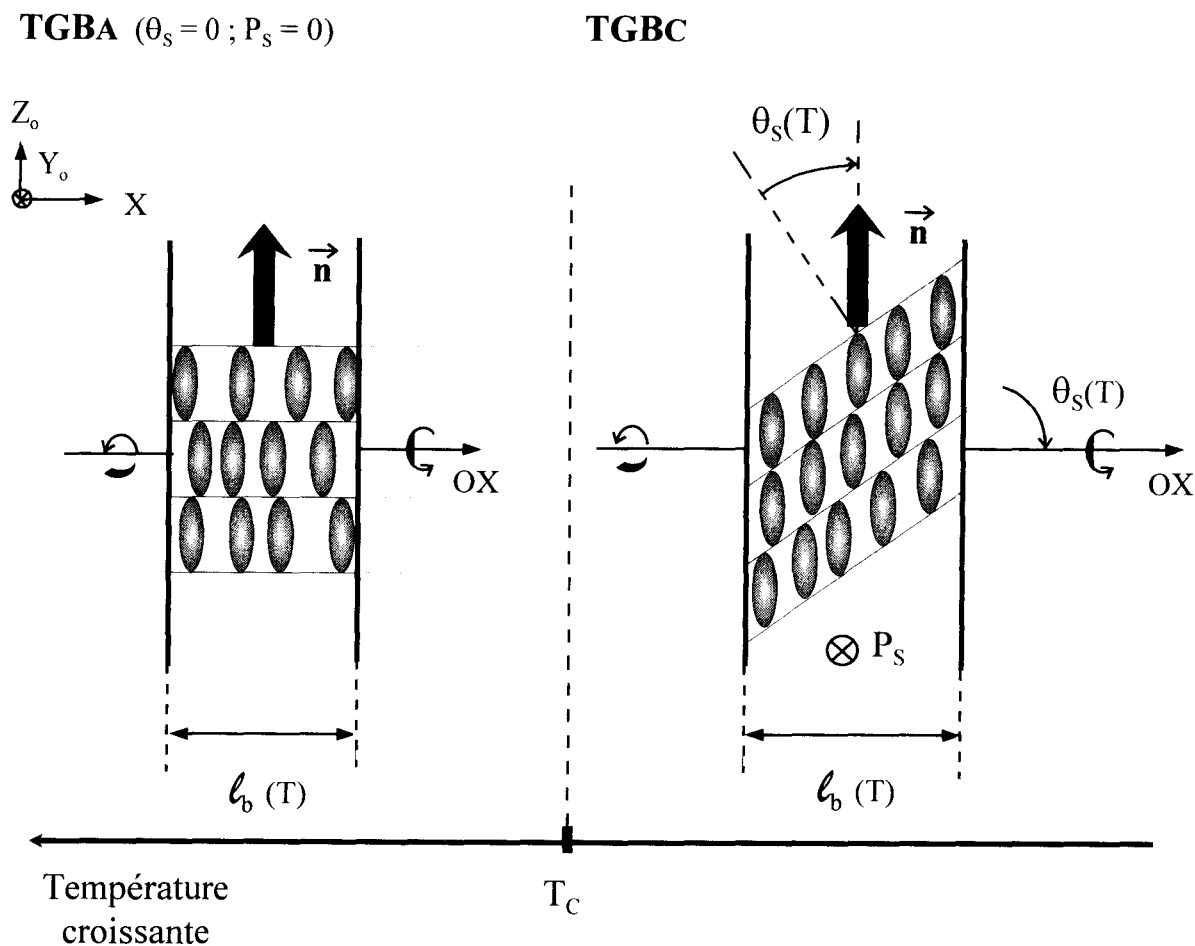


Figure I.3-5 : Variations thermiques de l'inclinaison des couches et de l'inclinaison des molécules dans ces couches ( $\theta_s$ ) à la transition TGBA-TGBC ;  $P_s$  et  $l_b$  sont aussi des fonctions de la température



## II. Etude de l'hélicité - Résultats

### II.1. Présentation des composés

La figure II.1-1 donne les formules chimiques des deux séries organiques à cœur de tolane auxquelles appartiennent les composés mésogènes chiraux [1] qui font l'objet de cette étude. Ils comprennent, d'une part, onze composés d'une série monofluorée, la 3-fluoro-4-[(R) ou (S)-1-méthyle-heptyloxy]-4'-(-4''-alcoxy-2'',3''-fluorobenzoyloxy) tolane (notée nFBTFO<sub>1</sub>M<sub>7</sub>)

$$nF = 7 \text{ à } 14 F, 16 F \text{ et } 18 F,$$

d'autre part, quatre composés d'une série bifluorée, la 3-fluoro-4-[(R) ou (S)-1-méthyle-heptyloxy]-4'-(-4''-alcoxy-2'',3''-difluorobenzoyloxy) tolane (notée nF<sub>2</sub>BTFO<sub>1</sub>M<sub>7</sub>)

$$nF_2 = 9 \text{ à } 12F_2$$

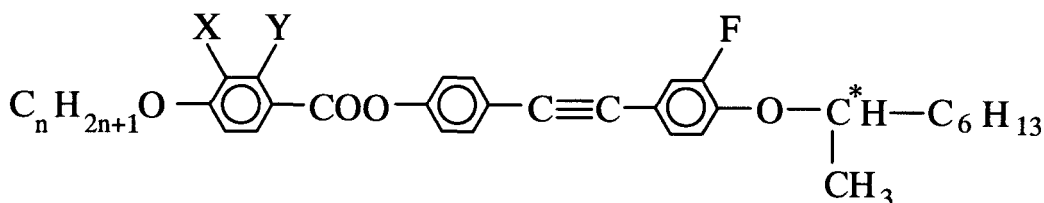


Figure II.1-1 : Formules chimiques des séries organiques étudiées :

→  $X = F, Y = H$ , série monofluorée nFBTFO<sub>1</sub>M<sub>7</sub>

→  $X = Y = F$ , série bifluorée nF<sub>2</sub>BTFO<sub>1</sub>M<sub>7</sub>

Les tableaux présentés ci-après indiquent les températures de transition ainsi que les enthalpies obtenues par analyse thermique pour les composés étudiés (Tableaux II.1-1 et II.1-2) :

"I" correspond à l'isotrope, "K" à l'état cristallin et "BP" aux phases bleues.

n	K	Sc*	SA	TGBC	TGBA	N*	BP	I
7	• 59 (20,2)	-	• 99,4 (1,00 <sup>a</sup> )	-	• 100,1	• 108,6 (0,86 <sup>b</sup> )	• 108,8	•
8	• 64 (23,4)	-	• 105,0 (1,3 <sup>a</sup> )	-	• 105,7	• 110,2 (1,0 <sup>b</sup> )	• 110,4	•
9	• 59,4 (26,2)	-	• 100,8 (0,8 <sup>a</sup> )	-	• 101,,	• 106,1 (1,03 <sup>b</sup> )	• 106,3	•
10	• 63,4 (23,1)	• 92,8	• 101,2 (0,86 <sup>a</sup> )	-	• 102,6	• 105,2 (1,12 <sup>b</sup> )	• 105,4	•
11	• 68,0 (21,1)	• 97,4 (0,27)	-	-	• 100,5	• 103,5 (3,16 <sup>b</sup> )	• 103,7	•
12	• 69,0 (23,6)	• 97,6 (0,15)	-	◦ 97,9	• 99,9	• 102,7 (3,10 <sup>b</sup> )	• 103,7	•
13	• 67,0 (22,2)	• 97,0 (0,26)	-	◦ 97,3	• 98	• 101,2 (2,64 <sup>c</sup> )	• 102,5	•
14	• 63,6 (20,2)	• 98,2 (0,7)	-	◦ 98,4	• 98,8	• 101,2 (2,63 <sup>c</sup> )	• 101,4	•
16	• 61,0 (55,4)	• 98 (0,67)	-	-	• 99,3	• 99,8 (5,62 <sup>c</sup> )	-	•
18	• 66,0 (65)	• 97,3	-	-	• 98	- (6,3 <sup>c</sup> )	-	•

[•] la phase existe ; [-] la phase n'existe pas

[◦] l'existence de la phase TGBC pour les composés 12 à 14 F a été prouvée ultérieurement par mesure optique de l'hélicité

(a) : somme de deux transitions : N\*-TGBA et TGBA-SA

(b) : somme de deux ou trois transitions : PB-I et N\*-PB

(c) : somme de deux transitions : I-N\* et N\*-TGBA ou I-TGBA et TGBA-Sc\*

Tableau II.1-1 : Températures de transition (en °C) et enthalpies (entre parenthèses et en kJ/mol) de la série monofluorée

n	K	Sc*	SA	TGBC	TGBA	N*	BP	I
9	• 63,1 (35)	• 88,2	• 99,2	-	• 103,6 (0,56 <sup>a</sup> )	• 114,3 (1,0 <sup>b</sup> )	• 114,6	•
10	• 59,1 (54,1)	• 98,4	-	-	• 105,8 (0,88)	• 114,5 (1,84 <sup>b</sup> )	• 115,7	•
11	• 46,4 (68,9)	• 100,6 (0,17 <sup>a</sup> )	-	• 101,3	• 104,2	• 111,9 (1,90 <sup>b</sup> )	• 112,7	•
12	• 36,8 (41,8)	• 102,6 (0,26 <sup>a</sup> )	-	• 103	-	• 110,5 (1,80 <sup>b</sup> )	• 111,7	•

(a) : somme de deux ou trois transitions : N\*-TGBA, TGBA-SA ou N\*-TGBC, TGBA-TGBC et TGBC-Sc\*

(b) : somme de deux transitions PB-I et N\*-PB

Tableau II.1-2 : Températures de transition (en °C) et enthalpies (entre parenthèses et en kJ/mol) de la série bifluorée

Nous constatons que les séquences de mésophases que présentent les composés étudiés sont de trois sortes ; chacune est caractérisée par la présence d'au moins l'une des phases TGB (TGBA et/ou TGBC). Nous avons regroupé sur le *tableau II.1-3* les composés suivant les trois catégories en question :

Catégorie	Composés	Séquence(s) de phases
1	nF = 7-11,16,18 nF <sub>2</sub> = 9,10	[Sc*]-[SA]-TGBA-[N*]
2	nF = 12-14 nF <sub>2</sub> = 11	Sc*-TGBC-TGBA-[N*]
3	nF <sub>2</sub> = 12	Sc*-TGBC-N*

*Tableau II.1-3 : Trois catégories de séquences de mésophases étudiées (les crochets signifient que tous les composés de la catégorie considérée ne possèdent pas forcément la phase entourée).*

Dans la Catégorie 1, se retrouvent tous les composés possédant la phase TGBA mais pas la phase TGBC (entre Sc\* et N\* ou SA et N\*).

Dans la Catégorie 2, sont réunis les composés possédant à la fois les phases TGBA et TGBC (entre les phases Sc\* et N\*).

Dans la Catégorie 3, les composés présentent la phase TGBC mais pas la phase TGBA (entre les phases Sc\* et N\*).

Chacune des trois catégories correspond à des variations thermiques du pas de torsion bien spécifiques. Nous en précisons les caractéristiques dans les paragraphes II.3, II.4 et II.5. Auparavant nous donnons le principe de la mesure de l'hélicité.

## II.2. Méthodes de mesure de l'hélicité

Les mesures présentées ici sont toutes basées sur l'utilisation d'un microscope polarisant couplé à une platine chauffante permettant le chauffage ou le refroidissement à vitesse contrôlée des échantillons étudiés.

La simple observation de la texture au microscope des différentes phases liquides cristallines constitue déjà un bon moyen de les identifier et de déterminer les températures de transition. Cependant, bien que ne possédant pas la même structure, deux mésophases voisines sur l'échelle des températures peuvent présenter la même texture. Cette dernière relève, en effet, de l'existence dans l'échantillon de défauts macroscopiques qui ne se modifient pas obligatoirement lors de changements de phase. C'est ce que nous constatons pour les phases N\* et TGBA des deux séries étudiées.

Une autre façon de caractériser les phases (du moins dans le cas des mésophases qui présentent une torsion) consiste à étudier l'évolution de grandeurs physiques telles que leur pas de torsion  $p$ .

Le pas est mesuré par deux méthodes : celle dite de Grandjean-Cano et celle de la goutte à surface libre. L'échantillon s'observe toujours entre polariseur et analyseur croisés, en mode de réflexion ou de transmission. Les deux méthodes nécessitent une orientation impeccable des cristaux liquides étudiés.

### **II.2.1. Géométries planaire et homéotrope**

L'échantillon est introduit entre deux lames de verre préalablement traitées de manière à obtenir un alignement soit planaire (*figure II.2-1a*), soit homéotrope (*figure. II.2-1b*) des molécules.

#### **Alignement planaire**

Pour obtenir l'alignement planaire, les deux lames de verre sont frottées sur un velours enduit de poudre de diamant. Des microsillons sont ainsi créés, favorisant une orientation où les molécules sont parallèles aux surfaces en regard.

Une autre méthode plus pointue consiste à déposer par centrifugation une fine couche d'une solution de PVA (Polyvinyle Alcool à 3% dans de l'eau désionisée). Ce dépôt est ensuite "peigné" par un cylindre tournant recouvert de velours. L'orientation obtenue est de bonne qualité et très reproductible.

#### **Alignement homéotrope**

En ce qui concerne l'orientation homéotrope, on utilise un dépôt de surfactant HTAB (Bromure d'Hexadécyl Triméthyl Ammonium en solution alcoolique). Ce traitement oriente les molécules dans une direction sensiblement perpendiculaire à la surface.

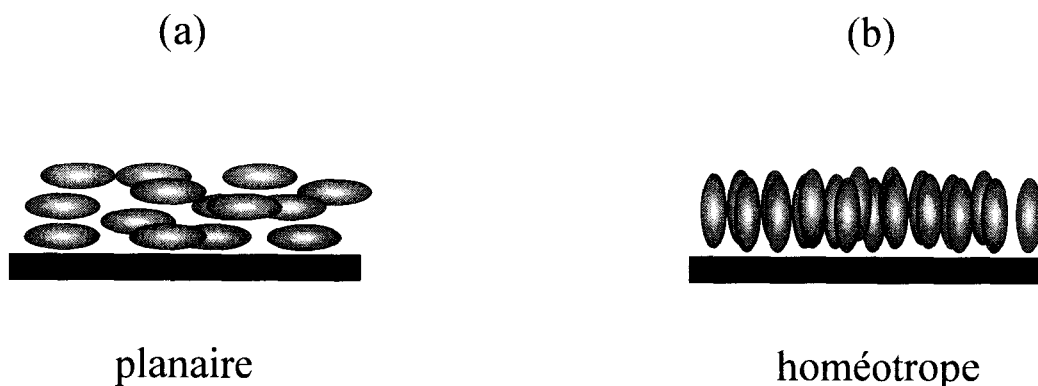


Figure II.2-1 : Orientation des molécules (a) planaire, (b) homéotrope.

### II.2.2. Méthode de Grandjean-Cano

Cette méthode [27, 28] servait initialement à mesurer le pas dans le cas des phases cholestériques  $N^*$ . Elle s'est ensuite révélée tout aussi efficace pour l'étude des autres phases torses :  $Sc^*$  et TGB(A ou C).

L'échantillon est introduit par capillarité entre deux lames formant un prisme d'angle très faible de l'ordre de la fraction du degré. Pour l'étude des phases  $N^*$ , TGBA, TGBC, les surfaces sont traitées pour donner une orientation planaire (figure II.2-2a). Dans le cas de la mésophase  $Sc^*$ , c'est la géométrie homéotrope qui est choisie (figure II.2-2b). De cette manière, l'axe de torsion est perpendiculaire au plan du prisme, qui est la condition nécessaire pour la création de défauts de Grandjean-Cano.

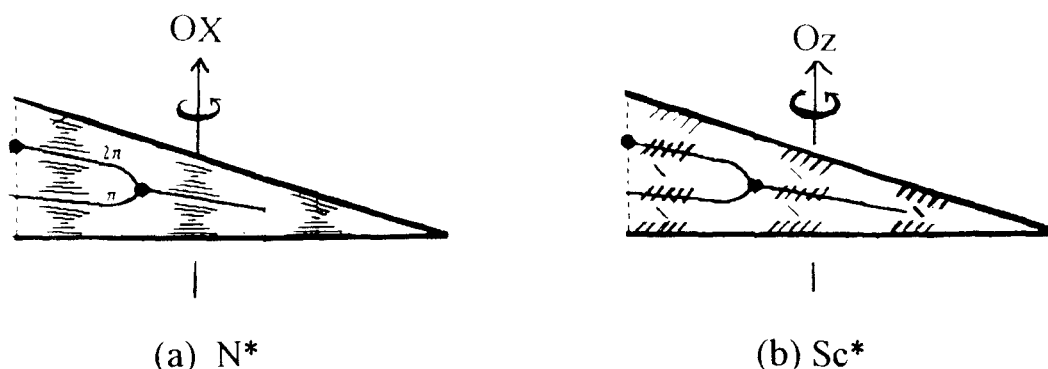


Figure II.2-2 : Prismes de Grandjean-Cano dans les phases

(a)  $N^*$  (alignement planaire)

(b)  $Sc^*$  (alignement homéotrope)

L'exemple simple de la phase  $N^*$  va permettre de comprendre le principe de cette méthode. La *figure II.2-3a* donne une description schématique des orientations moléculaires dans un prisme cholestérique  $N^*$ . En imposant une orientation unique aux molécules des deux surfaces en regard, la préparation obtenue est telle que le directeur  $\vec{n}$  tourne d'un multiple de  $\pi$  d'une lame à l'autre :

$$\varphi' = q' e = k\pi \quad (\text{où } k \text{ est un entier et } q' = \frac{2\pi}{p'})$$

La torsion "contrainte"  $q'$  diffère de la torsion  $q$  relative au pas naturel  $p$ . L'entier  $k$  varie par saut d'unité de manière à ce que cette torsion contrainte soit toujours la plus proche possible de la torsion naturelle. Cela confère à la préparation une configuration en marches d'escalier, numérotées par  $k$  et séparées les unes des autres par des lignes de défauts que l'on appelle aussi défauts de Grandjean Cano.

La *figure II.2.3b* donne une description analogue pour un prisme en phase  $Sc^*$ . Nous remarquerons que, dans cette phase, une ligne de défaut fait varier l'entier  $k$  de deux unités parce que la périodicité  $y$  est le pas entier (et non plus le demi-pas comme en phase  $N^*$ ).

La différence d'épaisseur du prisme au niveau de deux défauts de Grandjean-Cano successifs est ainsi égale au demi-pas pour la phase cholestérique et au pas entier pour la phase  $Sc^*$ .

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

$$\begin{array}{ll} \text{en phase } N^* , & p = 2 \frac{dk}{k} \times \tan \alpha \\ \text{en phase } Sc^* , & p = \frac{dk}{k} \times \tan \alpha \end{array}$$

avec  $dk$  la distance mesurée correspondant à  $k$  marches de Grandjean-Cano et  $\alpha$  l'angle du prisme déduit de l'étalonnage.

le pas en phases TGB se mesure de la même manière qu'en phase  $N^*$ .

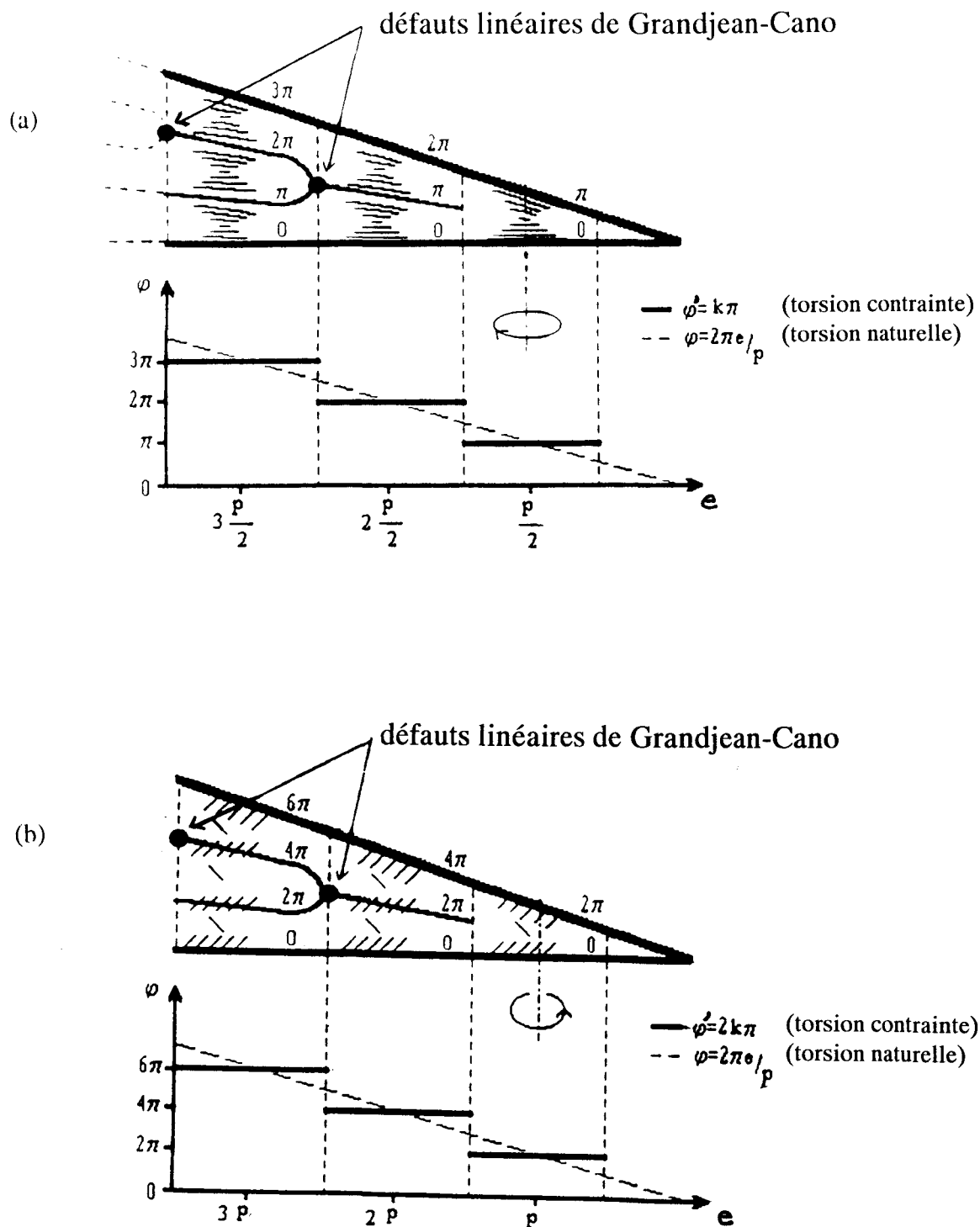


Figure II.2-3 : Coupe d'un prisme représentant schématiquement les défauts de Grandjean-Cano ( $p =$  pas hélicoïdal,  $e =$  épaisseur de préparation) ; variation de l'angle de torsion du cristal liquide en fonction de l'épaisseur :

(a) dans le cas  $N^*$ ,  $\varphi' = k\pi$

(b) dans le cas  $Sc^*$ ,  $\varphi' = 2k\pi$

### **II.2.3. Réflexions sélectives**

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

$$\lambda = n \times p \quad (*)$$

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

Dans le cas des séries monofluorée et bifluorée étudiées, ces réflexions existent dans les mésophases  $N^*$  et TGBA.

Grâce à la propriété (\*) et en se basant simplement sur la couleur arborée par la préparation, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur du pas et de vérifier ainsi la cohérence des résultats de la méthode de Grandjean-Cano. Ce moyen de vérification n'est, bien entendu, applicable que dans le domaine du visible. Cela correspond à un pas de valeur minimale  $0,25 \mu\text{m}$  qui donne une réflexion dans l'ultraviolet ( $\lambda = 0,4 \mu\text{m}$ ), et de valeur maximale de  $0,5 \mu\text{m}$  à la limite de l'infrarouge ( $\lambda = 0,75 \mu\text{m}$ ).

Il existe également des réflexions sélectives liées à la condition  $\lambda = 2n \times p$ . Il est possible de les trouver en phase  $Sc^*$  quand le pas est suffisamment faible (de  $0,12$  à  $0,25 \mu\text{m}$ ). Elles sont autorisées dans cette phase car la périodicité  $y$  est le pas entier.

### **II.2.4. Méthode de la goutte à surface libre**

Cette méthode est indispensable quand on veut approcher les valeurs limites du pas près des transitions  $Sc^*-SA$  et  $Sc^*-TGB(A \text{ ou } C)$ . Elle est basée sur l'étude de certaines propriétés optiques des mésophases torsadées [29].

Elle ne nécessite l'utilisation que d'une seule lame de verre, qui est traitée en géométrie homéotrope. On y dépose une goutte de cristal liquide, étalée de manière à ne pas être trop bombée. La préparation est ensuite amenée dans la phase  $Sc^*$ .

Entre polariseur et analyseur croisés, on peut observer la présence, en bord de goutte, de franges d'égalles épaisseurs ou franges de Friedel. L'ajout d'une lame quart d'onde peut en améliorer le contraste.

Ces franges correspondent aux variations d'ellipticité de la lumière émergente. Leur périodicité s'avère être le demi-pas. Leur déplacement par augmentation de la température permet d'estimer l'ordre de grandeur des variations du pas. En particulier, à la transition



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

Les photos II.2-1 et II.2-2 donnent respectivement un exemple de marches de Grandjean-Cano (N\*, planaire) et de goutte à surface libre (Sc\*, homéotrope) observées en mode réflexion au microscope polarisant.

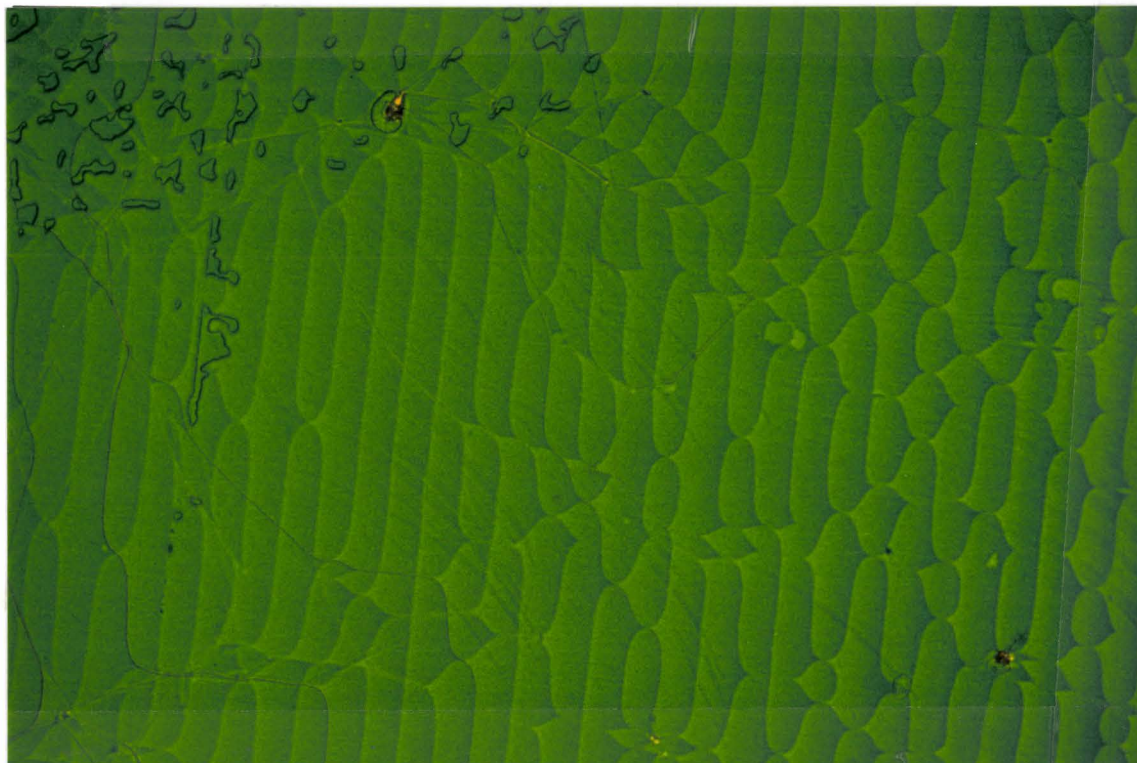


Photo II.2-1 : *Marches de Grandjean-Cano dans un prisme en phase  $N^*$  (réflexion sélective dans le vert,  $p \sim 0,35 \mu\text{m}$ ).*

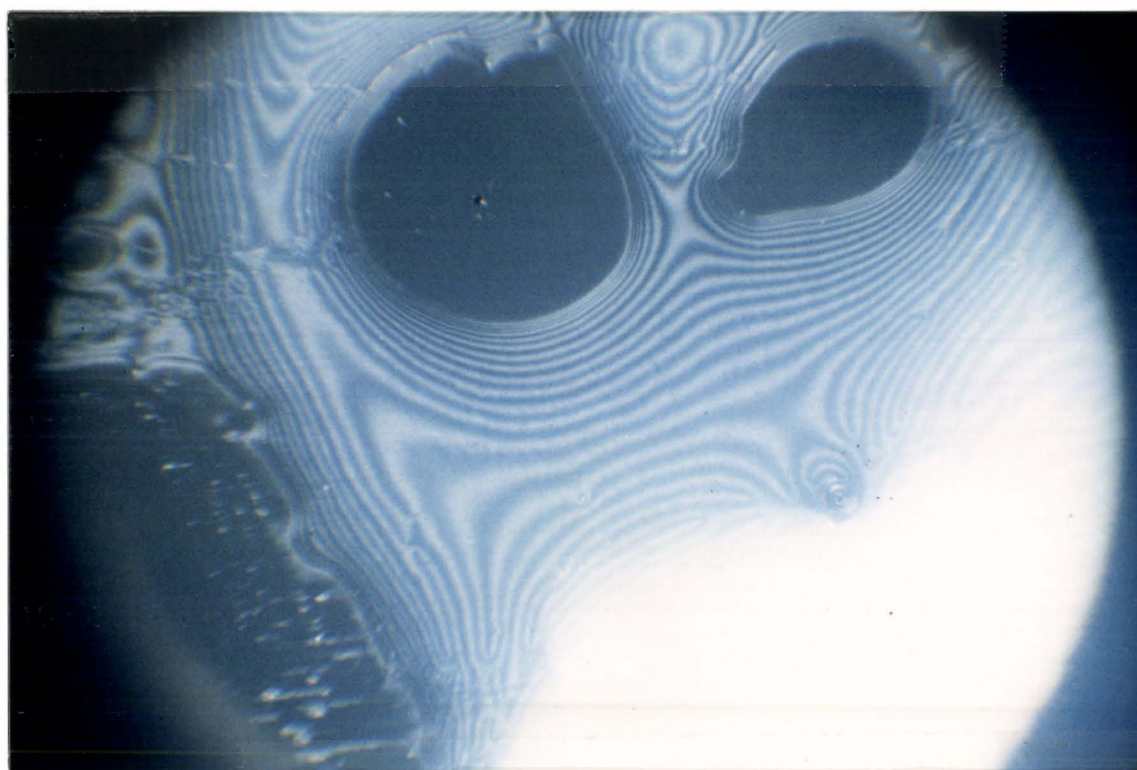


Photo II.2-2 : *Exemple de goutte à surface libre en phase  $Sc^*$  (le pas est trop important pour qu'il y ait des réflexions sélectives dans le visible).*

### II.3. Résultats pour les séquences ne possédant pas la phase TGBC (Catégorie 1)

La Catégorie 1 comprend cinq successions de mésophases faisant toujours intervenir la nouvelle mésophase smectique par joints de grains TGBA, prise en sandwich entre l'une ou l'autre des phases smectiques classiques Sc\* ou SA et la phase haute température N\* (tableau II.1-3). Sept composés de la série monofluorée et deux composés de la série bifluorée en font partie (tableau II.3-1).

Catégorie 1	Homologues	Séquences de mésophases			
		Sc*	SA	TGBA	N*
transition du 2 <sup>nd</sup> ordre ou faiblement du 1 <sup>er</sup> ordre :  SA-TGBA ou Sc*-SA ou Sc*-TGBA	nF = 7, 8, 9	–	•	•	•
	nF = 10 et nF <sub>2</sub> = 9	•	•	•	•
	nF = 11 et nF <sub>2</sub> = 10	•	–	•	•
Transition du 1 <sup>er</sup> ordre :  Sc*-TGBA	nF = 16	•	–	•	•
	nF = 18	•	–	•	–

Tableau II.3-1: Séquences de mésophases relatives à la Catégorie 1 (où nous avons volontairement séparé la transition Sc\*-TGBA du second ordre de celle du premier ordre)

Les diverses variations thermiques du pas d'hélice,  $p(T)$ , relatives aux successions de mésophases de la Catégorie 1 sont données sur les figures suivantes :

- figures II.3-1 et II.3-2 pour la séquence SA-TGBA-N\*,
- figures II.3-3 et II.3-4 pour la séquence Sc\*-SA-TGBA-N\*,
- figures II.3-5 et II.3-6 pour la séquence Sc\*-TGBA-N\* avec transition Sc\*-TGBA du 2<sup>nd</sup> ordre,
- figure II.3-7 pour les séquences Sc\*-TGBA-[N\*] avec transition Sc\*-TGBA du 1<sup>er</sup> ordre.

### **II.3.1. Séquence SA-TGBA-N\***

Les trois composés monofluorés à chaîne latérale courte 7, 8 et 9F possèdent la séquence de mésophases SA-TGBA-N\*.

Dans leurs phases N\*, le pas reste faible et varie peu :  $0,2 \leq p \leq 0,4 \mu\text{m}$  (*figures II.3-1 et II.3-2*). L'observation au microscope de la texture montre des réflexions sélectives allant de l'ultra-violet ( $p \leq 0,2 \mu\text{m}$ ) jusqu'à l'orange ( $p \geq 0,4 \mu\text{m}$ ), en refroidissant l'échantillon à partir du liquide. Aucun accident de  $p$  ne semble marquer la transition N\*-TGBA.

La variation du pas devient plus rapide en phase TGBA. Pour un pas supérieur à  $0,45 \mu\text{m}$  (limite de réflexion sélective dans le rouge), l'échantillon n'est plus coloré ; ses couleurs de réflexions sélectives se trouvent désormais au delà de l'infrarouge. À l'approche de la phase SA, le pas tend à diverger. Nous pouvons observer au microscope les marches de Grandjean-Cano s'élargissant de façon importante (avec un pas qui atteint jusqu'à une valeur de  $4 \mu\text{m}$  pour les composés 7 et 8F et de  $2,7 \mu\text{m}$  pour le composé 9F), puis laissant la place à la phase SA (que l'on peut considérer comme la structure limite de la phase TGBA lorsque la torsion s'annule). La croissance du pas en phase TGBA connaît un net ralentissement dans le cas du composé 9F, pour lequel le domaine d'existence de la phase TGBA est plus large ( $\Delta T = 1,3^\circ\text{C}$  pour 9F contre  $\Delta T = 0,7^\circ\text{C}$  pour 7 et 8F).

### **II.3.2. Séquence Sc\*-SA-TGBA-N\***

La phase Sc\* apparaît dans la séquence de mésophases de la série monofluorée à partir du composé 10F dont la succession est Sc\*-SA-TGBA-N\*.

Le premier composé de la série bifluorée, l'homologue 9F<sub>2</sub>, possède également cette séquence (*tableau II.3-1*).

#### **II.3.2.1. Cas du composé monofluoré 10F**

Dans les phases N\* et TGBA du composé 10F (*figure II.3-3*), nous retrouvons le même type de variation du pas que celle décrite précédemment pour les composés 7, 8, 9F : le pas est assez faible en phase N\* et croît continûment jusqu'à  $0,6 \mu\text{m}$  à la limite avec la phase TGBA (passant de réflexions sélectives dans le violet près du liquide à des réflexions sélectives hors du visible près de la phase SA). Il tend vers une valeur très importante de  $2,7 \mu\text{m}$  à la transition TGBA-SA ; ce qui peut être considéré comme une tendance à la divergence. Nous retrouvons le fait que plus le domaine TGBA est large ( $\Delta T = 1,4^\circ\text{C}$  pour le composé 10F) plus la divergence du pas s'y effectue lentement (cf § II.3-1).

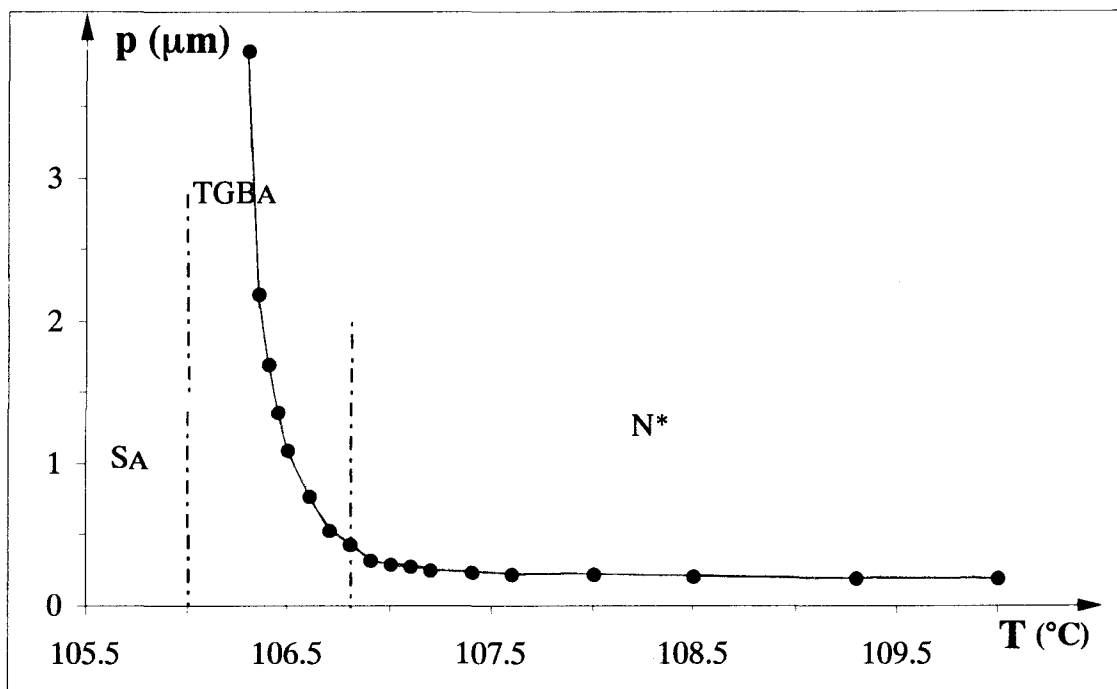


Figure II.3-1 : Variation thermique du pas d'hélice pour le composé monofluoré 8F (séquence SA-TGBA-N\*); le composé 7F a un comportements analogue

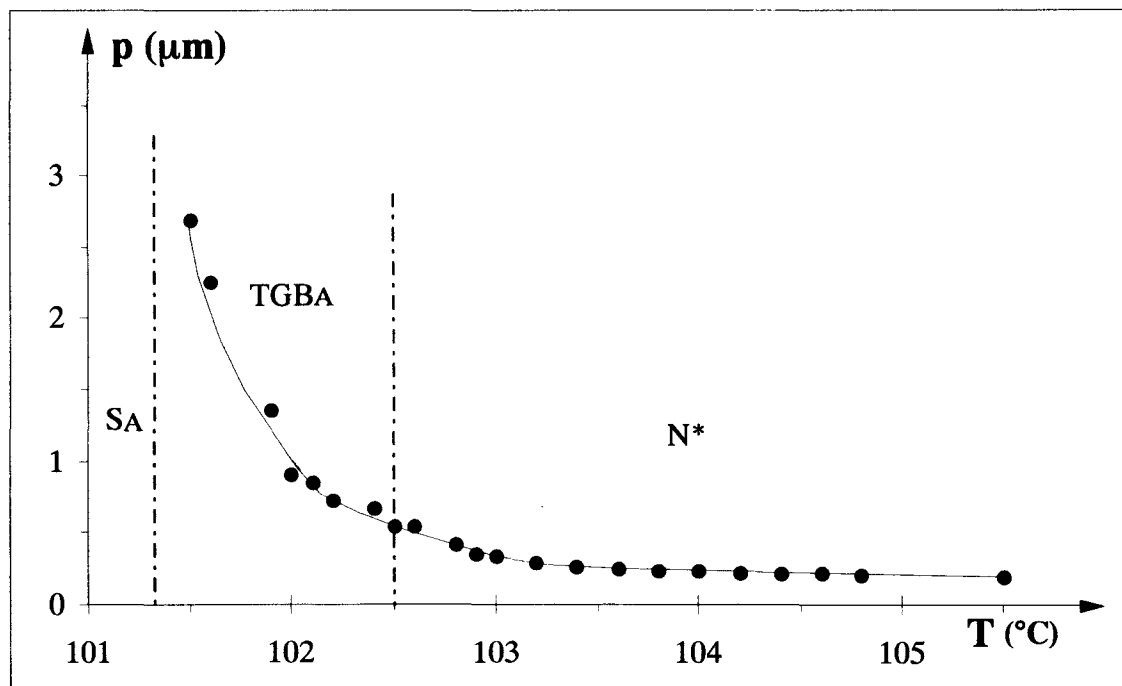


Figure II.3-2 : Variation thermique du pas d'hélice pour le composé monofluoré 9F (séquence SA-TGBA-N\*)

Dans la phase Sc\*, le pas a des valeurs de l'ordre 1,3  $\mu\text{m}$  ; ces valeurs sont relativement importantes par rapport à ce qui se mesure habituellement [30, 31, 32]. Nous constatons l'absence de réflexion sélective. La variation de p est ici faible comparée à celle existant en phase TGBA. La courbe  $p_{\text{Sc}^*}(T)$  s'incurve légèrement une quinzaine de degrés avant la transition Sc\*-SA et croît lentement à l'approche de celle-ci. Juste avant la transformation, le pas se met à diminuer rapidement (p passe de 1,5  $\mu\text{m}$  à 0,8  $\mu\text{m}$ ). Ce phénomène est connu comme désignant la nature du second ordre ou faiblement du premier ordre de la transition. D'après les résultats d'analyse thermique (*tableau II.1-1*), la transition Sc\*-SA du composé 10F ne dégage effectivement aucune énergie ( $\Delta H \sim 0$ ).

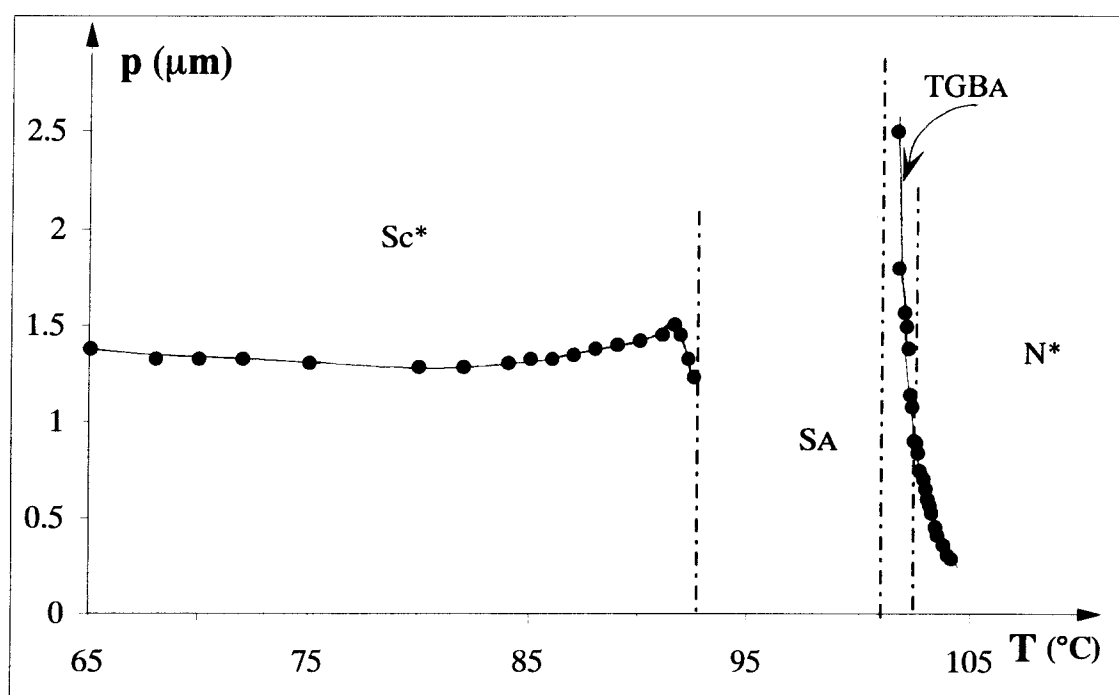


Figure II.3-3 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé monofluoré 10F (séquence Sc\*-SA-TGBA-N\*)

### II.3.2.2. Cas du composé bifluoré 9F<sub>2</sub>

La figure II.3-4 donne les variations du pas relatives au composé 9F<sub>2</sub>.

Comme dans le cas du composé 10F, le pas en phase N\* varie de 0,2 à 0,6  $\mu\text{m}$ . Le domaine de la phase TGBA est beaucoup plus important que précédemment ( $\Delta T = 4,4^\circ\text{C}$ ) et la valeur du pas atteinte à la transition TGBA-SA est supérieure à 3  $\mu\text{m}$ .

En phase Sc\*, le pas est de l'ordre de 1,22  $\mu\text{m}$ . À l'approche de la transition avec la phase SA, il se met à chuter jusqu'à une valeur de 0,72  $\mu\text{m}$ . Ce comportement du pas signe de nouveau la nature du second ordre de la transition C-A ( $\Delta H \sim 0$ , *tableau II.1-2*).

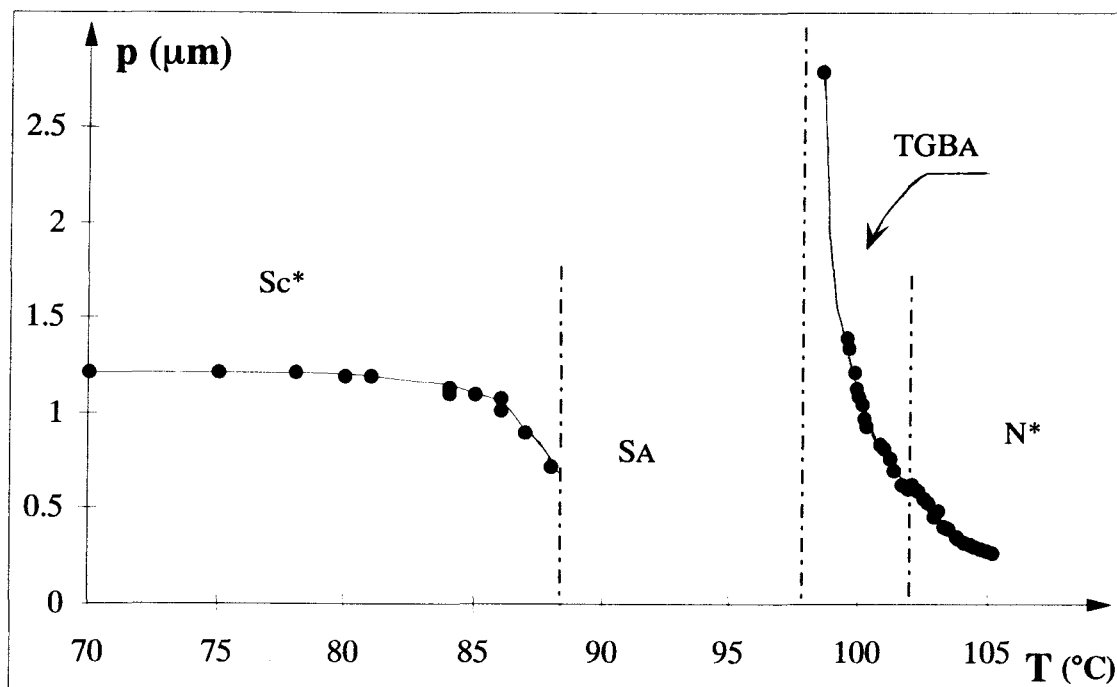


Figure II.3-4 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé bifluoré 9F<sub>2</sub> (séquence Sc\*-SA-TGBA-N\*)

### II.3.3. Séquence Sc\*-TGBA- N\* avec transition Sc\*-TGBA du second ordre

L'ajout d'un carbone supplémentaire dans la molécule de la série monofluorée, donnant le composé 11F, entraîne la disparition complète de la phase SA dans la séquence de mésophases : Sc\*-TGBA-N\*.

La disparition de la phase SA intervient dès le composé 10F<sub>2</sub> dans le cas de la série bifluorée (*tableau II.3-1*).

#### II.3.3.1. Cas du composé monofluoré 11F

Les comportements du pas en phases N\* et TGBA pour le composé 11F sont analogues à ceux décrits précédemment (*figure II.3-5*). Le pas varie de 0,22 à 0,6  $\mu\text{m}$  en phase N\* et atteint une valeur élevée de 2,6  $\mu\text{m}$  à la transition TGBA-Sc\*.

En phase  $Sc^*$ , le pas a une valeur plus faible que celle trouvée pour le composé 10F : elle reste inférieure au micromètre ( $p$  varie de 0,87 à 1  $\mu m$  à température croissante et loin de la transition C-A). La transition  $Sc^*$ -TGBA se caractérise par une diminution rapide du pas (qui chute jusqu'à une valeur de 0,58  $\mu m$ ). Cette transition C-A est faiblement énergétique pour ce composé (cf *tableau II.1-1*) ; nous pensons que ce comportement signe de nouveau la nature faiblement du premier ordre ou quasi second ordre de la transformation  $Sc^*$ -TGBA comme c'est le cas de la transition  $Sc^*$ -SA.

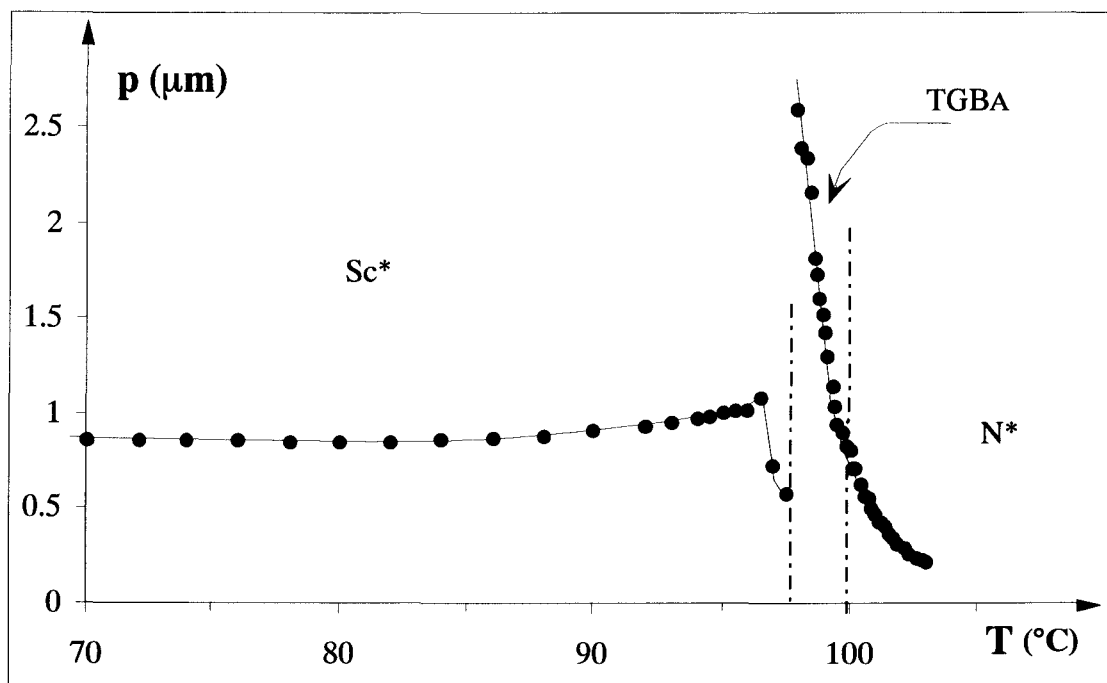


Figure II.3-5 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé monofluoré 11F (séquence  $Sc^*$ -TGBA- $N^*$  avec transition C-A du 2<sup>nd</sup> ordre ou faiblement du 1<sup>er</sup> ordre)

### II.3.3.2. Cas du composé bifluoré 10F<sub>2</sub>

Le comportement du pas en phases  $N^*$  et TGBA est similaire à celui décrit précédemment. Le pas varie de 0,2 (réflexion sélective dans l'ultra-violet) à 0,45  $\mu m$  (réflexion sélective dans l'infrarouge) en  $N^*$  et croît jusqu'à 3  $\mu m$  à la transition TGBA- $Sc^*$  (*figure II.3-6*).

Dans la phase  $Sc^*$ , la courbe  $p_{Sc^*}(T)$  est incurvée. Le pas, relativement important près de la phase cristalline ( $p \sim 1,22 \mu m$ ), prend des valeurs plus faibles à l'approche de la phase



TGBA ( $p \sim 0,96 \mu\text{m}$ ) et se met à chuter rapidement à la transition C-A ( $p$  chute jusqu'à  $0,6 \mu\text{m}$ ). Cette décroissance rapide du pas montre que cette transition est du second ordre ( $\Delta H \approx 0$ , *tableau II.1-2*,  $nF_2 = 10$ ).

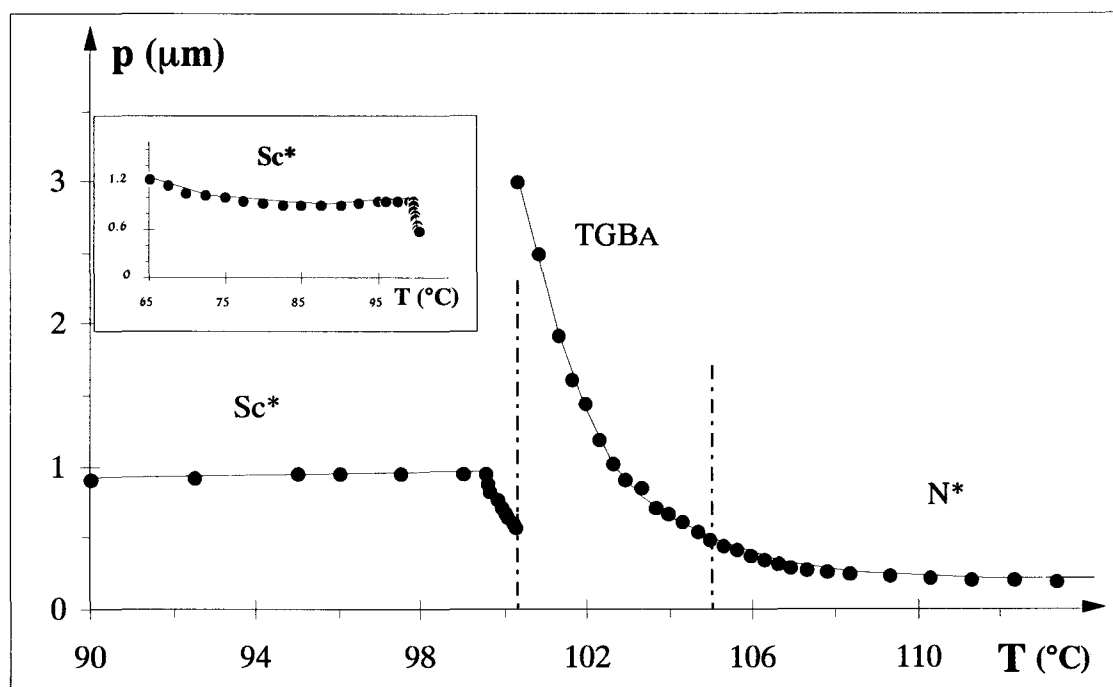


Figure II.3-6 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé bifluoré  $10F_2$  (séquence  $Sc^*-TGBA-N^*$  du 2<sup>nd</sup> ordre) ; en médaillon : incurvation de la courbe  $p(T)$  dans le domaine  $Sc^*$

#### II.3.4. Séquences $Sc^*-TGBA-[N^*]$ avec transition $Sc^*-TGBA$ du 1<sup>er</sup> ordre

Les deux derniers composés de la série monofluorée 16F et 18F possèdent respectivement les séquences :  $Sc^*-TGBA-N^*$  et  $Sc^*-TGBA$  avec une transition C-A qui est du premier ordre d'après les mesures par analyse thermique (leurs enthalpies de transition étant près de trois fois plus importantes que celles des composés à plus courtes chaînes latérales, *tableau II.1-1*). La *figure II.3-7* donne les courbes  $p(T)$  en phases  $N^*$ , TGBA et  $Sc^*$  du composé 16F.

Le pas d'hélice de la phase  $Sc^*$  est continûment croissant. Il est de l'ordre du micromètre pour le composé 16F et vaut près de  $1,8 \mu\text{m}$  pour le composé 18F. Aucune chute brutale de ce pas n'est constatée à l'approche de la transition  $Sc^*-TGBA$  ; ce qui vient confirmer la nature premier ordre de la transition C-A des deux composés.

En phase TGBA, le pas reste faible. En refroidissant, il croît jusqu'à une valeur ne dépassant pas  $0,5 \mu\text{m}$  ; il n'a donc pas tendance à diverger à l'approche de la transition  $\text{Sc}^*\text{-TGBA}$  contrairement au cas de la séquence  $\text{Sc}^*\text{-TGBA-N}^*$  avec transition du second ordre (§ II.3.3). Dans ces conditions, il est tentant de relier la tendance à la divergence (cas des composés 11F et 10F<sub>2</sub>) ou son absence (cas des composés 16F et 18F) respectivement à la nature (quasi) du second ordre ou premier ordre de la transition  $\text{TGBA-Sc}^*$ .

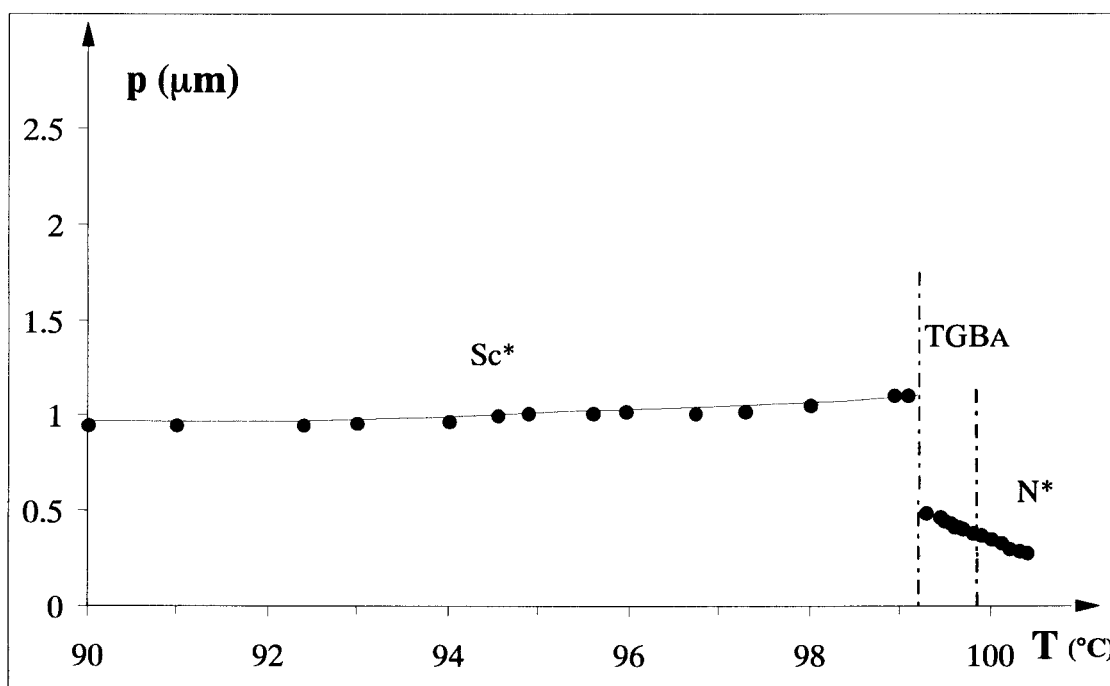


Figure II.3-7 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé monofluoré 16F (séquence  $\text{Sc}^* - \text{TGBA} - \text{N}^*$  avec transition C-A du 1<sup>er</sup> ordre) ; l'homologue 18F a un comportement des pas analogue (séquence  $\text{Sc}^* - \text{TGBA}$ )

#### II.4. Résultats pour les séquences possédant les phases TGBA et TGBC (Catégorie 2).

La Catégorie 2 regroupe tous les composés possédant la séquence :  $\text{Sc}^*\text{-TGBC-TGBA-N}^*$  où sont présentes, l'une à la suite de l'autre, les deux phases TGB (tableau II.3-1).

Dans le cas de la série monofluorée, ce sont les trois composés 12, 13 et 14F qui appartiennent à cette catégorie [1]. La phase TGBC n'avait pas été détectée initialement dans leur séquence lors des mesures par analyse thermique A.E.D. [20]. Ce sont nos mesures de

l'hélicité qui ont permis de mettre en évidence sa présence. Son domaine d'existence étant étroit ( $\Delta T = 0,3^\circ\text{C}$  maximum), cela expliquerait qu'elle n'ait pas été décelée par A.E.D.

Dans le cas de la série bifluorée un seul composé présente la séquence  $\text{Sc}^*\text{-TGBC-TGBA-N}^*$  : le composé 11F<sub>2</sub>.

#### II.4.1. Cas des composés monofluorés 12, 13, 14F

Dans ce paragraphe, nous allons expliquer quels indices nous ont poussé à soupçonner la présence de la phase TGBC dans les composés monofluorés 12, 13, 14F (Figure II.4-1, courbes  $p(T)$  du composé 12F).

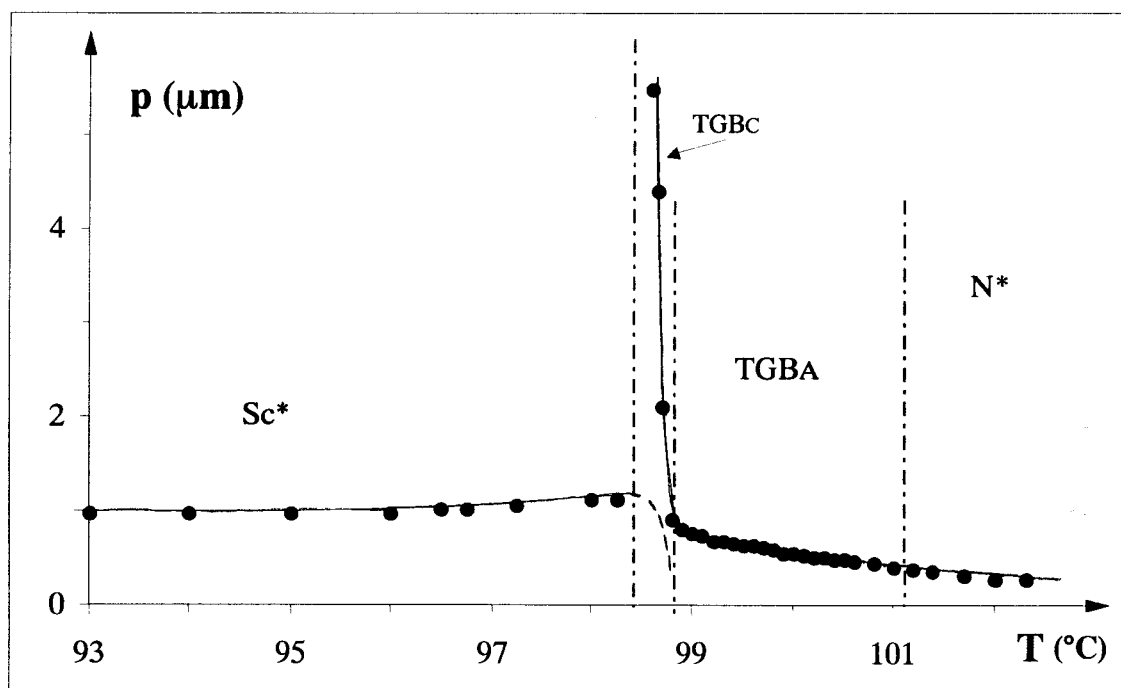


Figure II.4-1 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé monofluoré 12F (séquence  $\text{Sc}^*\text{-TGBC-TGBA-N}^*$ ) ; en pointillé : chute du pas dans le domaine instable  $\text{Sc}^*$  (chauffage rapide). Les composés 13 et 14F ont des comportements analogues

L'évolution des pas d'hélice dans les phases  $\text{N}^*$  et  $\text{Sc}^*$  est sans surprise. Le pas de la phase  $\text{N}^*$  garde une valeur faible (variant entre 0,2 et 0,4  $\mu\text{m}$  à température décroissante) et celui en phase  $\text{Sc}^*$  tourne autour du micromètre ( $p \approx 1 \mu\text{m}$  pour 12F,  $p \approx 1,3 \mu\text{m}$  pour 13F et  $p \approx 0,9 \mu\text{m}$  pour 14F).

Les trois composés 12, 13 et 14F se distinguent en fait des autres composés de la série monofluorée, par le comportement particulier du pas dans le domaine intermédiaire aux phases  $N^*$  et  $Sc^*$ , domaine de la phase TGBA selon l' A.E.D.

D'une part, si nous considérons la transition  $Sc^*$ -TGB, nous constatons un comportement du pas atypique. En phase  $Sc^*$ , le pas reste strictement croissant jusqu'à la transformation ; nous pouvons l'interpréter comme la signature d'une transition  $Sc^*$ -TGBA du premier ordre (comme dans le cas des composés 16 et 18F, § II.3.4). Or, selon les études calorimétriques, c'est une hypothèse qui est à exclure au moins pour les composés 12 et 13F (*tableau II.3-1*). En outre, le pas en phase TGB tend vers des valeurs relativement importantes à l'approche de la transition (le pas monte jusqu'à  $5,5 \mu\text{m}$  dans le cas du 12F). Cette tendance à la divergence serait plutôt typique d'une transition  $Sc^*$ -TGBA du second ordre (comme dans le cas des composés 11F et 10F<sub>2</sub>, § II.3.3). Cette apparente contradiction peut être levée à condition de considérer l'existence d'une phase supplémentaire entre les phases  $Sc^*$  et TGBA.

D'autre part, nous constatons une cassure sans discontinuité de la courbe  $p(T)$  dans le domaine TGB qui peut s'interpréter comme la présence de deux phases par joints de grains dans ce domaine (au lieu de la seule phase TGBA). Cela s'exprime au niveau de la texture par un très brusque et net élargissement des marches de Grandjean-Cano sans destruction de celles-ci si le refroidissement est suffisamment lent, ceci, avant que l'échantillon ne passe dans la phase  $Sc^*$ . Nous pensons en conséquence qu'il y a bien une nouvelle phase TGB de faible étendue ( $0,3 \text{ }^\circ\text{C}$  pour les homologues 12 et 13F et  $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  pour l'homologue 14F) distincte de la phase TGBA.

Enfin, l'observation de gouttes à surface libre nous permet d'identifier la nouvelle phase comme étant la phase TGBC. Le mode opératoire est le suivant :

après avoir préparé une goutte en géométrie homéotrope, nous nous plaçons dans la phase  $Sc^*$  avant la transition  $Sc^*$ -TGB. Dans un premier temps, nous faisons subir à la goutte un chauffage lent ( $v \approx 0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et nous observons le mouvement des franges dues aux variations périodiques d'ellipticité (franges de Friedel, § II.2.4). Nous constatons que sous l'influence de la température, ces franges se déplacent vers le sommet de goutte tout en s'écartant les unes des autres. À la transition  $Sc^*$ -TGB, tout l'échantillon est envahi par des filaments lumineux dus à la mise en place de la torsion TGB, les franges de Friedel ne sont plus visibles. Etant donné que ces dernières sont l'image de la torsion en phase  $Sc^*$  (leur périodicité est le demi-pas), leur écartement rend compte de la croissance monotone du pas juste avant la transition  $Sc^*$ -TGB, croissance déjà mise en évidence lors des mesures réalisées à l'équilibre thermodynamique par la méthode de Grandjean-Cano.

Dans un second temps, après avoir ramené la goutte dans la phase  $Sc^*$ , nous lui faisons subir, cette fois, un chauffage rapide ( $v \approx 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Dans ces conditions, la structure TGB n'a pas le temps de l'envahir complètement au moment de la transition  $Sc^*$ -TGB. Il est alors encore possible de suivre le mouvement des franges de Friedel dans les domaines instables  $Sc^*$ . Ces franges se serrent sur le bord de goutte jusqu'à disparaître quand la texture caractéristique de la phase TGBA apparaît à son tour : le pas connaît une décroissance qui signe une transition  $Sc^*$ -SA du second ordre (décroissance du pas en pointillé prolongeant la courbe  $p_{Sc^*}(T)$  sur la *figure II.4-1*). Nous détectons donc une transition C-A du second ordre (ici virtuelle puisque se faisant dans des phases  $Sc^*$  et SA instables) à une température supérieure à celle de la transition  $Sc^*$ -TGB (phases stables).

Par conséquent, nous concluons que la phase TGB supplémentaire est de type C.

#### II.4.2. Cas du composé bifluoré $11F_2$

Les mêmes comportements du pas (sur prisme ou sur goutte) se retrouvent dans le cas du composé  $11F_2$  qui possède une plage TGBC plus importante ( $1 \text{ }^\circ\text{C}$  à température décroissante d'après nos mesures du pas) et dont l'existence a été prouvée à Bordeaux par d'autres méthodes (telles que les mélanges entre énantiomères ou les mesures par Rayons-X, en plus de la A.E.D. [21, 25]). Sur la *figure II.4-2* sont reportées les courbes  $p(T)$ , relatives à ce composé bifluoré.

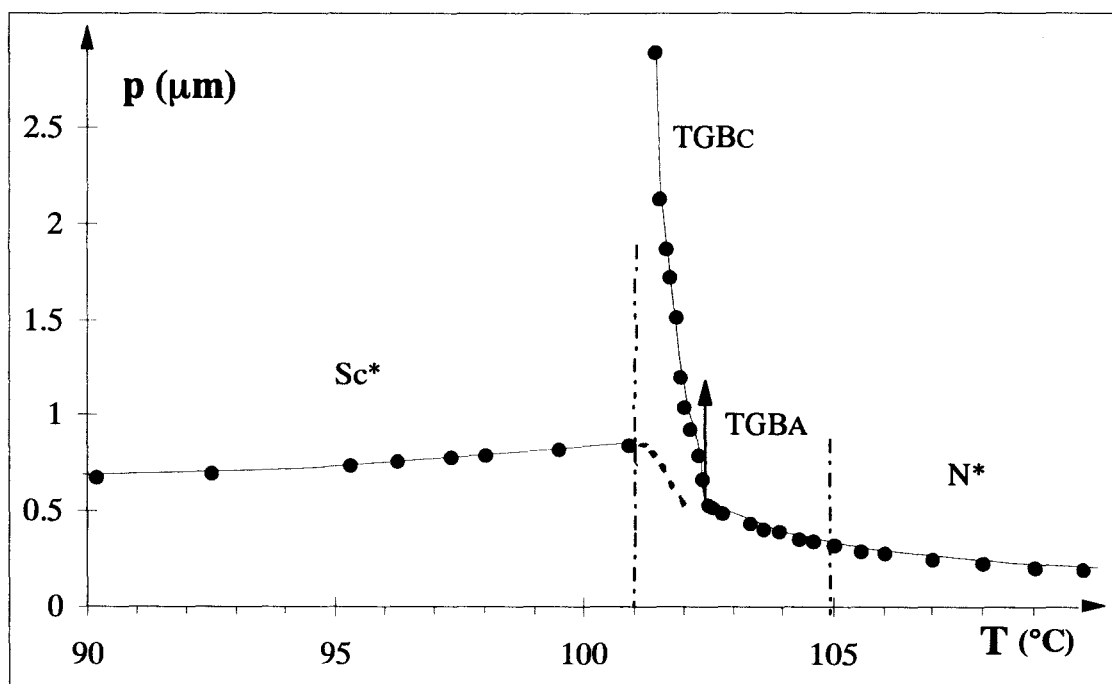


Figure II.4-2 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé monofluoré  $11F_2$  (séquence  $Sc^*$ -TGBC-TGBC- $N^*$ )

En refroidissant à partir de l'isotrope, le pas varie de  $0,2 \mu\text{m}$  à  $0,45 \mu\text{m}$  en phase  $N^*$ , puis jusqu'à  $0,53 \mu\text{m}$  à la transition TGBA-TGBC. À cette transition, une rapide augmentation du pas intervient. Cette variation brutale, à tangente verticale, reste malgré tout continue comme dans le cas des composés précédents 12, 13, 14F.

Dans la phase  $Sc^*$ , la courbe  $p_{Sc^*}(T)$  est incurvée comme dans le cas du composé 10F<sub>2</sub> (§ II.3.3.2.). À l'approche de la transition, le pas est croissant monotone et atteint  $0,9 \mu\text{m}$  juste avant la transformation  $Sc^*$ -TGBC. La brusque décroissance du pas indiquée en pointillé (*Figure II.4-2*), est mesurable sur goutte homéotrope en chauffant rapidement : la phase TGBC n'a pas le temps de se développer sur tout l'échantillon ; il est alors possible d'observer des régions  $Sc^*$  instables dans lesquelles le pas chute brusquement. Cet effet signe une transition  $Sc^*$ -SA (instable) du second ordre, située à température plus élevée que la transition  $Sc^*$ -TGBC (stable). Nous confirmons ainsi le caractère "C" de la phase TGBC du composé 11F<sub>2</sub>.

Le comportement du pas à la transition TGBA-TGBC que nous venons de décrire n'est pas spécifique aux seuls composés de la famille  $nF_xBTFO_1M_7$  (avec  $x = 1$  ou  $2$ ). Nous le retrouvons dans des composés appartenant à d'autres familles chimiques. Nous citons pour exemple le cas du composé 16FH10\* de la famille  $(m-1)*nFHBTC$  (synthétisée également à Bordeaux) [33] ; sa séquence est  $Sc^*$ -TGBC-TGBA (*Figure II.4-3*).

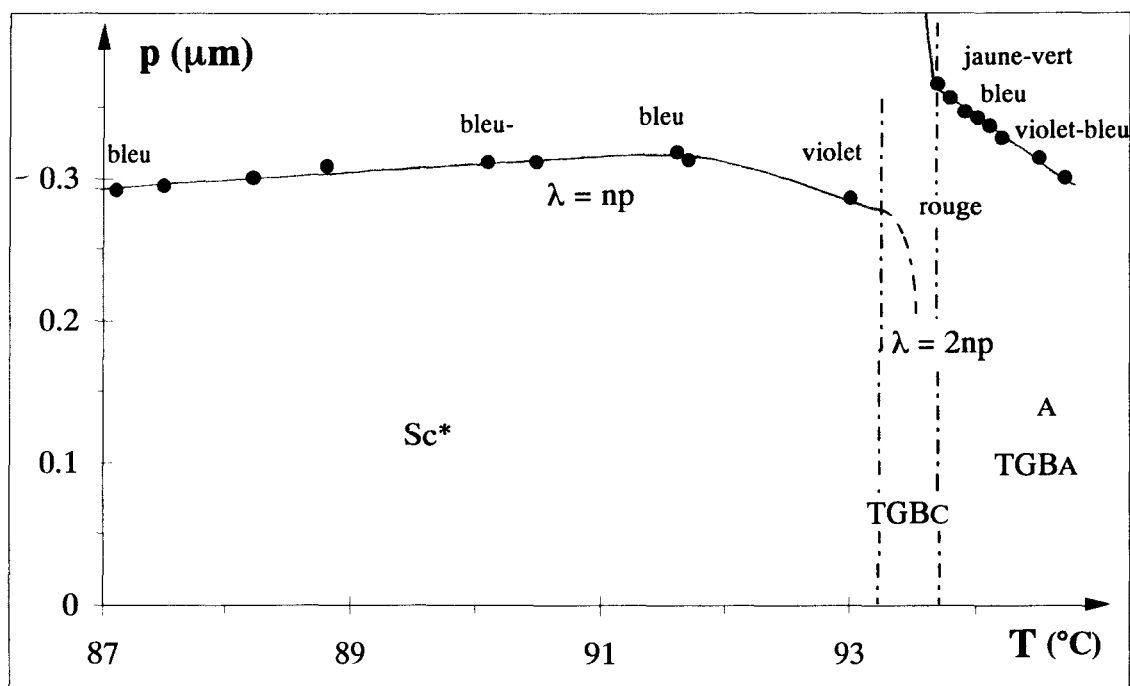


Figure II.4-3 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé 16F10\* (séquence  $Sc^*$ -TGBC-TGBA)

Les ordres de grandeur des pas en phases Sc\* et TGBA sont très faibles comparés à ceux des composés mono et bifluorés. En effet, en phase Sc\*, le pas est assez faible ( $p \sim 0,28 - 0,32 \mu\text{m}$ ) pour donner des réflexions sélectives dans le visible (bleu, bleu-vert puis violet, à température croissante). En phase TGBA, il vaut  $0,3 \mu\text{m}$  (bleu-violet) près de la phase liquide et atteint seulement  $0,37 \mu\text{m}$  (vert-jaune) à la transition TGBA-TGBC.

Nous n'avons pas réussi à relever de points expérimentaux en phase TGBC du fait de la trop rapide variation du pas sur un très court domaine de  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous pouvons cependant observer clairement au microscope les marches de Grandjean-Cano étroites de la phase TGBA ( $p = 0,37 \mu\text{m}$ ) qui s'élargissent très brutalement (sans destruction) pour donner des marches relatives à la phase TGBC ( $p > 2 \mu\text{m}$ ). La transition TGBA-TGBC est continue.

L'observation d'une goutte homéotrope placée en phase Sc\* et chauffée rapidement à la transition Sc\*-TGBC met en évidence une chute du pas (en pointillé sur la courbe  $p_{\text{Sc}^*}(T)$ ). Cette chute est caractérisée par une teinte de réflexion sélective dans le rouge avec  $\lambda = 2np$ . Nous retrouvons la preuve de la présence d'une phase TGB de type C avant la phase TGBA.

## II.5. Résultats pour les séquences possédant la phase TGBC mais pas la phase TGBA (Catégorie 3)

Un seul composé fait partie de la Catégorie 3, le composé bifluoré  $12\text{F}_2$  dont la séquence de phases comprend la phase TGBC comprise entre les phases Sc\* et N\* : Sc\*-TGBC-N\*. L'absence de phase A a été prouvée par un ensemble d'expériences (Analyse thermique, Rayon X, mélanges binaires [21]). La courbe  $p(T)$  de ce composé est reportée sur la *figure II.5-1*.

En phase N\*, le pas augmente lentement de  $0,19 \mu\text{m}$  près de l'isotrope (réflexion sélective dans l'ultra-violet) à  $0,4 \mu\text{m}$  près de la transition N\*-TGBC (réflexion sélective dans l'orange).

La transition N\*-TGBC est marquée par une brusque discontinuité du pas (aussi lente que soit la vitesse de refroidissement ou même de chauffage). Au microscope, nous pouvons observer des marches de Grandjean-Cano de la phase N\* (étroites et présentant une réflexion sélective dans l'orange  $p = 0,4 \mu\text{m}$ ) qui se détruisent et laissent la place à de nouvelles marches relatives à la phase TGBC (larges et incolores,  $p = 0,7 \mu\text{m}$ ). D'autres composés mésogènes avec la même séquence originale présentent ce comportement [34, 35, 36].

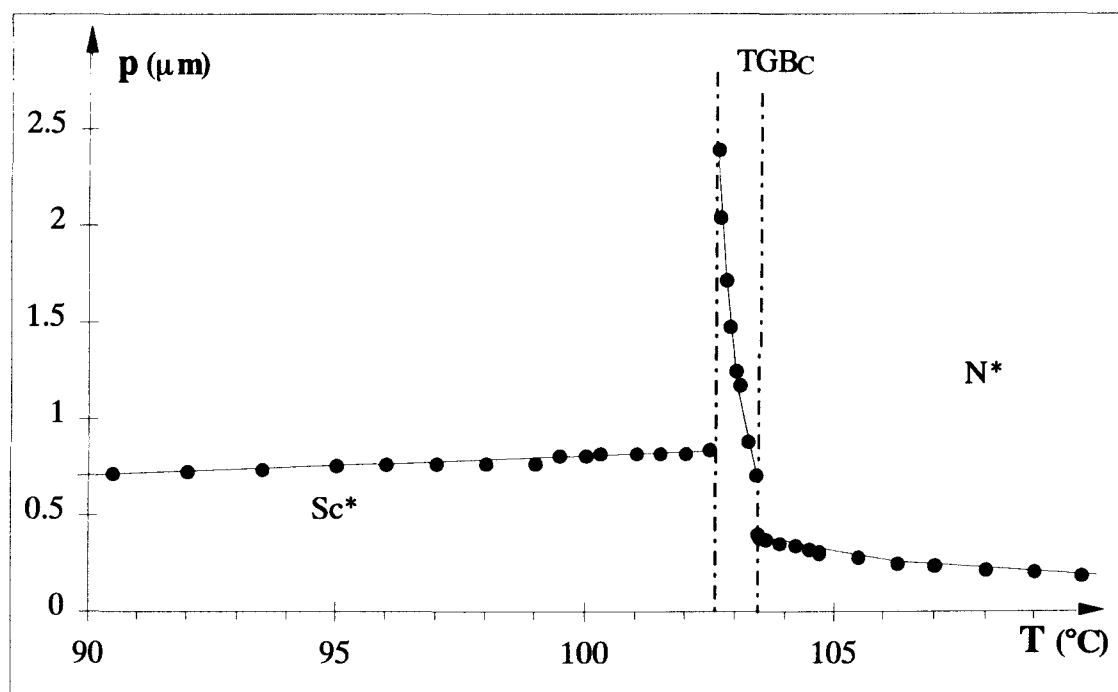


Figure II.5-1 : Variations thermiques des pas d'hélice du composé bifluoré 12F<sub>2</sub> (séquence Sc\*-TGBC-N\*)

À l'approche de la transition TGBC - Sc\*, le pas en phase TGBC a tendance à diverger ( $p_{TGBC} \geq 2,5 \mu\text{m}$ ). En phase Sc\*, le pas reste croissant monotone jusqu'à cette transition. Ces comportements des pas en TGBC et Sc\* sont identiques à ceux rencontrés dans le cas de la Catégorie 2. L'observation d'une goutte à surface libre à cette transition ne montre aucune chute du pas dans la phase instable smectique Sc\* lors d'un chauffage rapide. Ce résultat est cohérent avec l'absence de phase A dans la séquence du composé 12F<sub>2</sub>.



### III. Discussion sur les variations du pas hélicoïdal et de la largeur des blocs

D'après cette étude de l'hélicité menée sur les séries mono et bifluorée, le comportement thermique des pas d'hélice diffère selon la phase et/ou la transition considérées.

Ainsi, en phase **TGBA**, le comportement de  $p$  dépend de la nature de la phase la précédant sur l'échelle des températures. Dans le cas d'une séquence **[Sc\*]-SA-TGBA-N\***, le pas en TGBA augmente fortement quand la température diminue, atteignant des valeurs élevées à la transition basse température TGBA-SA ( $p_{TGBA} \rightarrow 3$  à  $4 \mu\text{m}$ ). Nous retrouvons le même comportement en TGBA pour la séquence **Sc\*-TGBA-[N\*]** avec une transition C-A du second ordre (où cette fois c'est la phase Sc\* qui précède la phase TGBA). Dans le cas de la séquence originale **Sc\*-TGBC-TGBA-N\***, le pas en TGBA reste petit et converge vers des valeurs faibles à la transition TGBA-TGBC ( $p_{TGBA} \rightarrow 0,7 \mu\text{m}$  pour 12, 13 et 14F et  $0,5 \mu\text{m}$  pour 11F<sub>2</sub>). Ce n'est qu'en phase **TGBC** que  $p$  se met à augmenter rapidement et finit par atteindre des valeurs importantes à l'approche de la transition TGBC-Sc\* ( $p_{TGBC} \rightarrow 5,5 \mu\text{m}$  pour 12F et  $2,7$  à  $3 \mu\text{m}$  pour 13, 14F ainsi que 11F<sub>2</sub>). Le pas en TGBA tend de nouveau vers de petites valeurs à basse température, dans le cas de la séquence **Sc\*-TGBA-[N\*]** possédant une transition C-A du premier ordre ( $p_{TGBA} \rightarrow 0,5 \mu\text{m}$  pour 16 et 18F).

À chaque transition est également associée un comportement particulier du pas. Nous venons, d'une part, de l'évoquer pour la transition **TGBA-Sc\***, pour laquelle le pas en TGBA a tendance à diverger quand elle est du second ordre, alors qu'il converge vers de faibles valeurs quand elle est du premier ordre. La nature second ou premier ordre de cette transition est de plus annoncée par des variations différentes du pas en Sc\* :  $p$  décroît brusquement avant la transformation quand elle est du second ordre et est croissant monotone jusqu'à la transformation quand elle est du premier ordre. Cette présence (resp. absence) de chute du pas en Sc\* se rencontre traditionnellement pour les transitions classiques **Sc\*-SA** du second (resp. du premier) ordre. D'autre part, nous constatons que la variation du pas est continue à la transition **TGBA-N\*** mais discontinue à la transition **TGBC-N\***. Quant à la transition **TGBA-TGBC**, elle est associée à une brusque augmentation de  $p$  (avec tangente verticale) quand la température est abaissée, sans qu'il y ait discontinuité.

À partir des variations du pas en phases TGB, nous pouvons remonter au comportement thermique d'un paramètre important de la structure TGB qui nous sera utile par la suite : la largeur de blocs TGB ( $\ell_b$ ). Nous introduisons dans cette optique un autre paramètre,  $n_b = \frac{p}{\ell_b}$ , représentant le nombre de blocs existant par pas de torsion (tel que  $n_b \times \Delta\Psi = 2\pi$ ).

L'observation de prismes en phases TGB ont permis à N. Isaert et L. Navailles de mettre en évidence une nouvelle distribution de lignes de dislocations entre deux lignes de Grandjean-Cano consécutives [37]. Ce nouveau jeu de marches permet l'accès à la taille de blocs TGB, le nombre de ces marches secondaires donnant une estimation du nombre de blocs par pas  $n_b$ . Dans le cas des composés bifluorés 10, 11 et 12F<sub>2</sub>, N. Isaert et L. Navailles ont observé une douzaine de ces dislocations par pas d'hélice dans les phases TGBA et TGBC. Ce nombre ne varie quasiment pas avec la température.

Des mesures par diffraction X ont permis à L. Navailles et P. Barois d'obtenir des valeurs plus précises de  $n_b$  dans la phase TGBC des composés bifluorés 11 et 12F<sub>2</sub> [25, 38, 39] :  $n_b \approx 24$  (11F<sub>2</sub>) et  $n_b = 16-18-20$  à température décroissante (12F<sub>2</sub>). V. Laux a également mesuré par la même technique le nombre de blocs par pas dans la phase TGBC d'un composé d'une autre série, pour lequel  $n_b = 22$  (composé FH/FH/HH-13BTMHC) [31, 32]. Il n'a pas été possible d'accéder au nombre de blocs par pas en en phase TGBA par diffraction X, du fait de la nature incommensurable de cette phase ( $n_b$  ne peut être compté sur une image de diffraction X que s'il est un nombre rationnel simple, par exemple un entier suffisamment petit).

Le résultat essentiel de ces études est la quasi invariance du nombre de blocs par pas malgré les variations importantes de  $p$  avec la température dans la plage TGB. Les variations thermiques de la taille des blocs  $\ell_b$  résultent donc essentiellement de celles du pas. Nous en déduisons que  $\ell_b$  est fonction décroissante de la température, qu'elle varie énormément en phase TGBC (resp. en phase TGBA) lorsque celle-ci est précédée par la phase Sc\* (resp. SA ou Sc\*), et qu'elle varie peu en phase TGBA quand celle-ci est précédée par la phase TGBC. L'ordre de grandeur de  $\ell_b$  est la fraction micromètre.

## ***PARTIE 2***

## Partie 2

# Modèle théorique de relaxation diélectrique dans les phases TGB

Dans cette seconde partie du manuscrit est présenté le modèle théorique que nous avons développé pour décrire les propriétés diélectriques des phases TGBA et TGBC. Comme nous l'avons déjà précisé dans l'Introduction générale, ce modèle s'inspire de celui développé pour la transition classique  $Sc^* - SA$  [5, 6]. Nous proposons une adaptation tenant compte à la fois de l'ordre local smectique caractérisant les structures TGB (présence des joints de grains à une distance finie les uns des autres,  $\ell_b \ll p_{TGB}$ ), et de l'existence d'une inclinaison des couches smectiques par rapport à l'axe de torsion dans la phase TGBC. A partir de la modélisation des mouvements induits en phases TGB sous l'application d'un champ perturbateur, nous déduirons les expressions théoriques des caractéristiques de relaxation diélectrique associées : l'amplitude  $\hat{\epsilon}$  et la fréquence de relaxation  $f_c$  (dont les mesures sont présentées dans la Partie 3).

Cette étude s'articule autour de quatre paragraphes :

Dans le premier paragraphe sont donnés le potentiel et les caractéristiques du système "TGB" que nous étudions, lorsqu'aucun champ perturbateur n'est appliqué ( $\vec{E} = \vec{0}$ ).

Dans les second et troisième paragraphes, nous développons notre modèle et donnons les résultats concernant les mécanismes de relaxation régissant les phases TGBA et TGBC dans deux géométries : lorsque le champ électrique est appliqué respectivement suivant l'axe de torsion des phases TGB ( $\vec{E} = \vec{E}_X$ ) mais également perpendiculairement à cet axe ( $\vec{E} = \vec{E}_Y$ ).

Un récapitulatif des résultats relatifs aux deux géométries étudiées ainsi qu'un résumé des expressions des amplitudes et fréquences de relaxation associées sont donnés dans le quatrième et dernier paragraphe.

## I. Choix du potentiel - Equilibre du système à champ nul

Le modèle théorique que nous allons développer repose sur les caractéristiques structurales établies à partir des travaux théoriques de Renn et Lubensky pour la phase TGBA [18] et les études en RX de Navailles et Barois pour la phase TGBC [25].

Les deux structures TGB ont déjà été présentées dans le paragraphe I-3 de la Partie 1.

### I.1. Description des structures TGB

#### I.1.1. Référentiels tournants

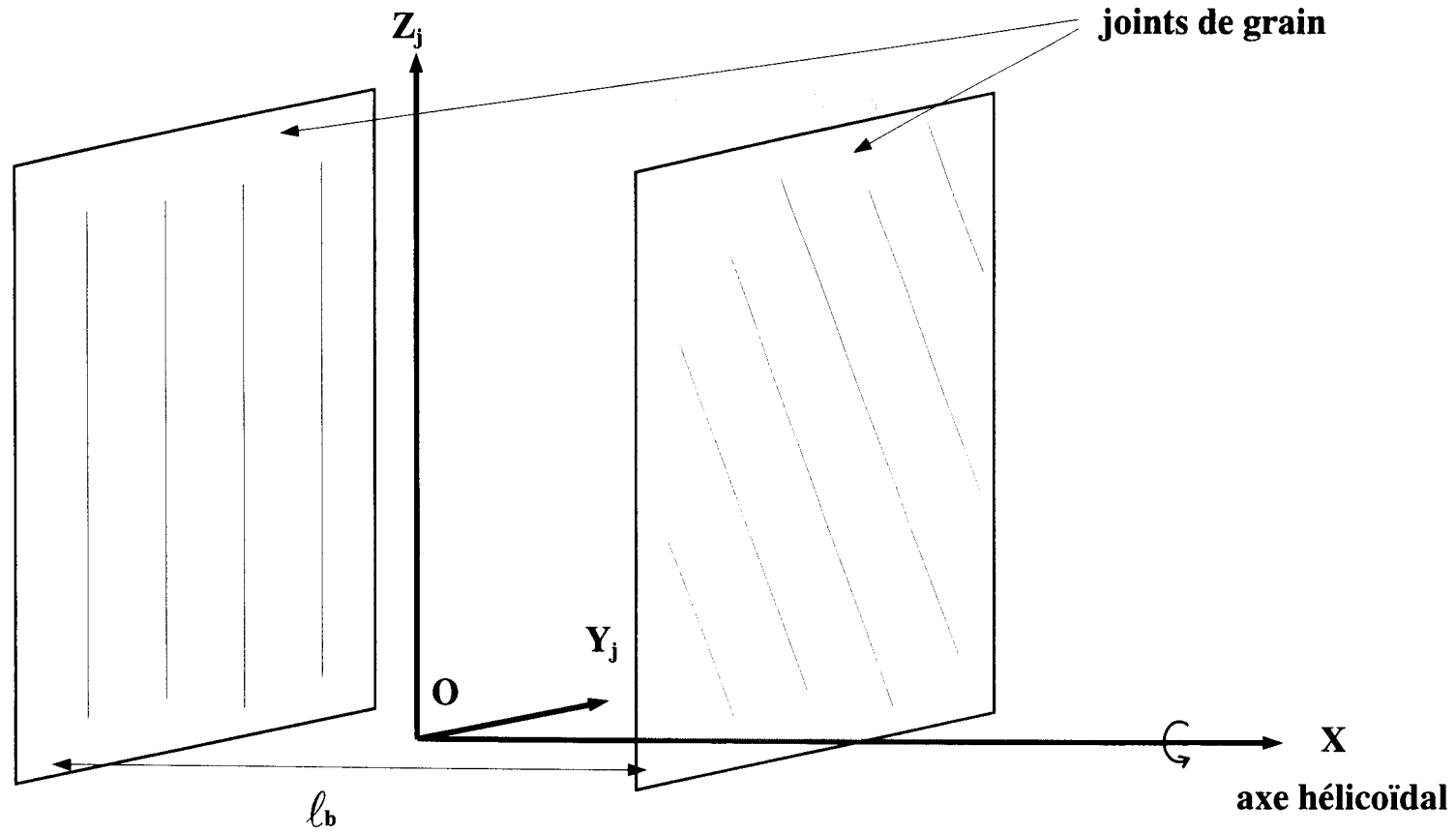
Deux référentiels tournants seront utiles pour décrire les structures TGB (*figures I.1-1a et I-1b*) :

Le premier ( $OXY_j Z_j$ ), définit le système composé des parois de dislocations vis (plans  $Y_j Z_j$ ) et de l'axe de torsion (axe  $OX$ ) (*fig I.1-1a*),

Le second ( $Ox_j Y_j z_j$ ) est lié aux couches smectiques (plans  $(x_j Y_j)$ ) et à la normale aux couches  $\vec{N}_j$  (parallèle à l'axe  $Oz_j$ ). Il est obtenu par rotation d'un angle  $\gamma$  autour de l'axe  $OY_j$  ( $\gamma = (\overline{OX}, Ox_j) = (\overline{OZ_j}, Oz_j)$ ) qui représente l'inclinaison des couches smectiques dans les blocs TGB (*fig I.1-1b*).

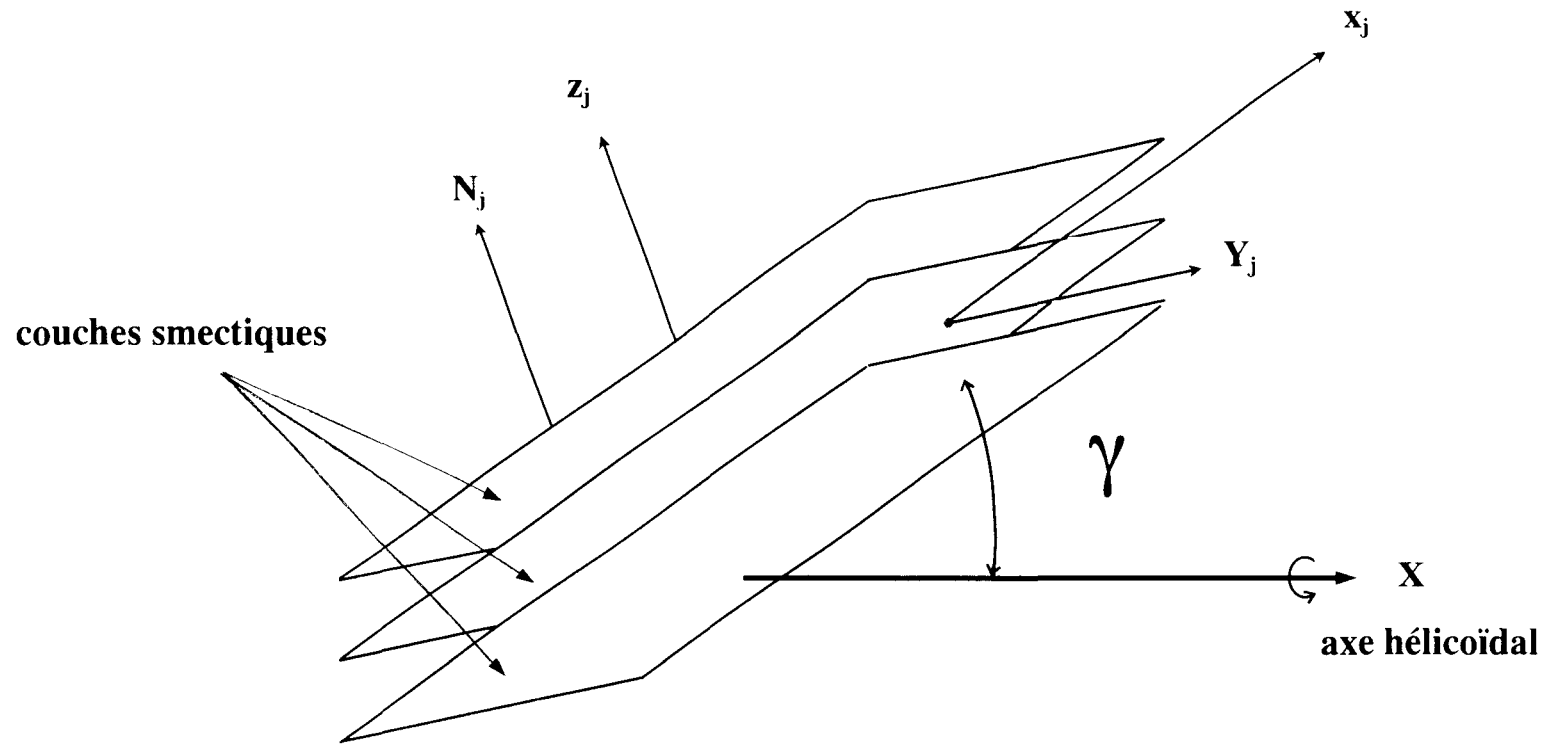
Distincts en phase TGBC ( $\gamma = \theta_s \neq 0$ ), les deux référentiels se confondent en phase TGBA ( $\gamma = 0$ ).

Les deux structures TGB peuvent donc être décrites comme suit (*figure I.1-1c*) :  
elles sont constituées d'un ensemble de blocs (indiqués  $j$ ) composés de couches smectiques (de SA ou de  $Sc^*$  déroulés) séparées par des joints de grains (parois de dislocations vis distantes de  $\ell_b$ ) à l'origine de la torsion TGB. Les molécules  $y$  sont perpendiculaires à l'axe de torsion ( $\vec{n}_j \perp OX$ ) et tournent autour de lui en faisant un saut d'angle  $\Delta\psi = \frac{2\pi}{p} \ell_b$  d'un bloc  $j$  à l'autre. En phase TGBC, le plan d'inclinaison des molécules (plan  $(Ox_j, Oz_j)$ ) contient l'axe de torsion quel que soit le bloc  $j$  considéré. La polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  dans chaque bloc est à la fois perpendiculaire à  $\vec{n}_j$  et à l'axe de torsion  $OX$  ( $\vec{P}_s // OY_j$ ).



1<sup>er</sup> repère :  $(OX_j Y_j Z_j)$   
(lié à la structure TGB)

Figure I.1-1a : 1<sup>er</sup> Référentiel tournant



2<sup>ème</sup> repère : (Ox<sub>j</sub>Y<sub>j</sub>z<sub>j</sub>)  
(lié aux couches smectiques)

Figure I.1-1b : 2<sup>ème</sup> Référentiel tournant

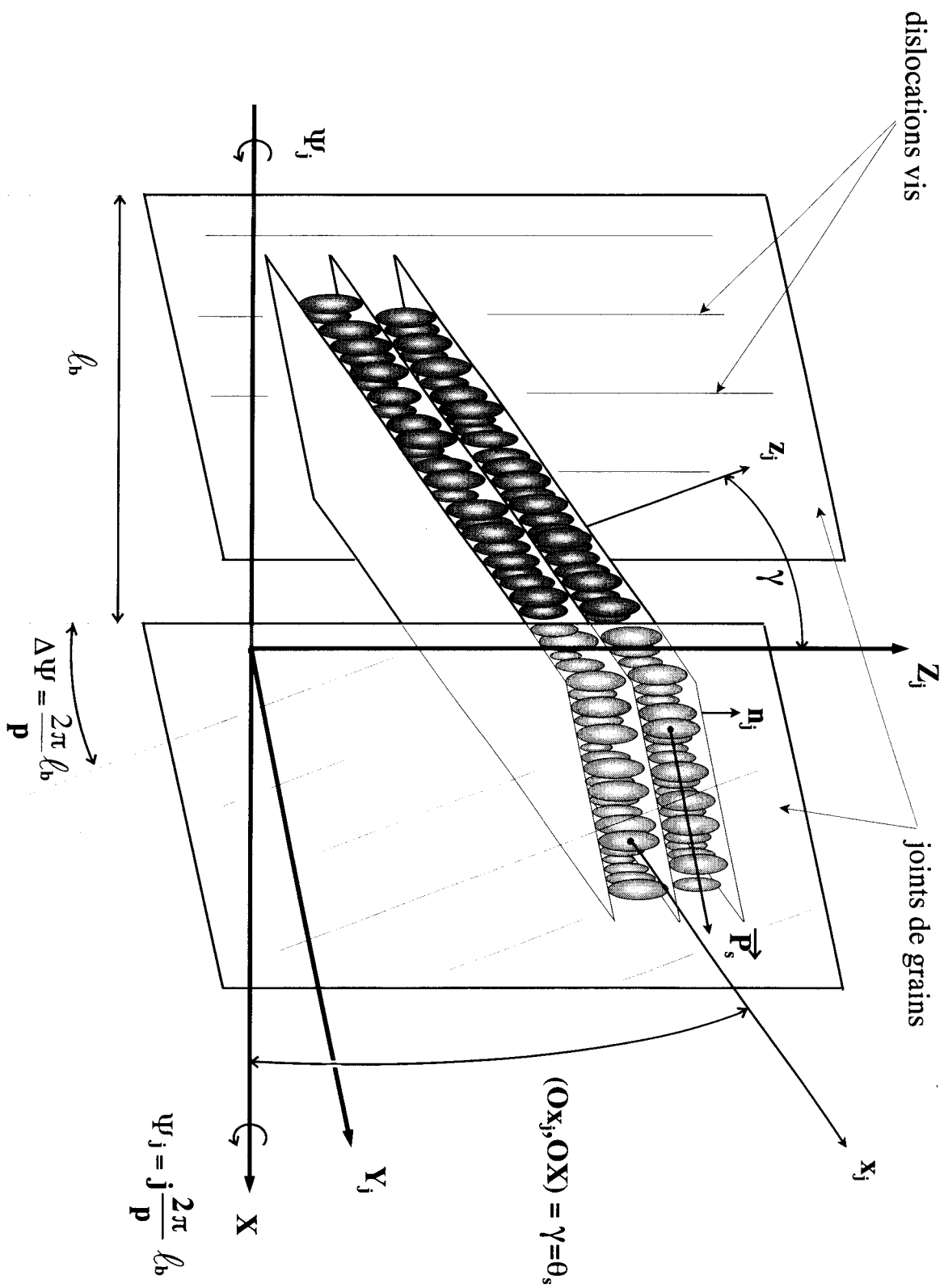


Figure I.1-1c : Structure des phases TGB



### I.1.2. Conditions sur les variables

La structure TGB étant périodique de période  $p$ , nous pouvons limiter notre étude à une "tranche" de TGB d'épaisseur  $p$  comportant donc  $n_b = \frac{p}{\ell_b}$  blocs :

$$0 \leq X < p \quad \text{et} \quad 0 \leq \Psi_j < 2\pi$$

Dans chaque bloc  $j$  (repère des couches  $(Ox_j, Y_j, z_j)$ ), la position de l'extrémité des molécules sera repérée par ses composantes (*figure I.1-2*) :

$$\begin{cases} n_{x_j} = \sin\theta \cos\varphi \\ n_{Y_j} = \sin\theta \sin\varphi \\ n_{z_j} = \cos\theta \end{cases}$$

où  $\theta$  est l'inclinaison du directeur  $\vec{n}_j$  par rapport à la normale aux couches  $N_j$  (suivant  $Oz_j$ ) et  $\varphi$  l'angle azimutal associé. Les conditions limites sur  $\theta$  et  $\varphi$  sont telles que (*figure I-1-2*) :

$$0 \leq \theta < \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad -\pi \leq \varphi < \pi$$

Nous ne retenons pas la solution  $\theta = \frac{\pi}{2}$  qui correspondrait en phase TGB à des molécules couchées dans les plans smectiques.

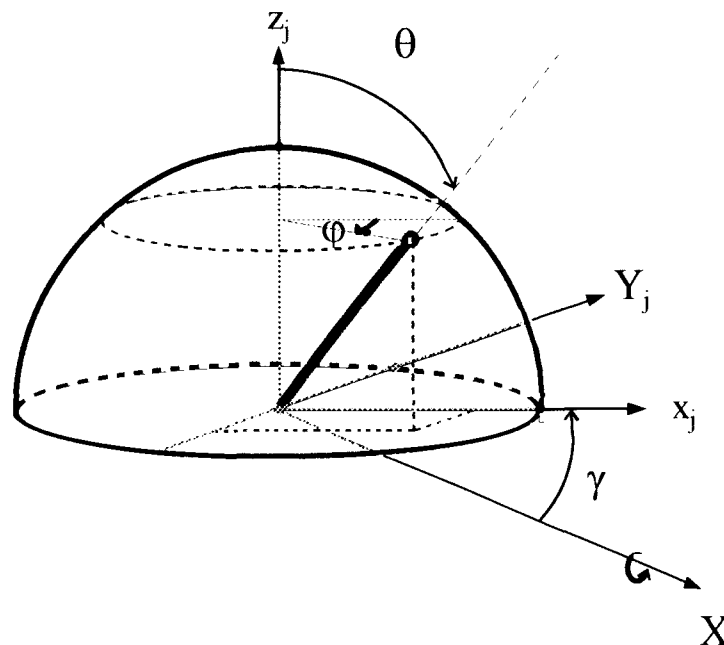


Figure I.1-2 : Domaine de définition des variables du système TGB

Dans le référentiel (OXY<sub>j</sub>Z<sub>j</sub>), les composantes du directeur deviennent :

$$\begin{cases} n_X = \sin\theta \cos\varphi \cos\gamma - \cos\theta \cos\gamma \\ n_{Y_j} = \sin\theta \sin\varphi \\ n_{Z_j} = \sin\theta \cos\varphi \sin\gamma + \cos\theta \sin\gamma \end{cases}$$

Quant à l'inclinaison des couches smectiques par rapport à l'axe de torsion,  $\gamma$ , son domaine de définition peut être limité à :

$$0 \leq \gamma < \frac{\pi}{2}$$

La solution  $\gamma = \frac{\pi}{2}$  ne convient pas puisqu'elle correspondrait à un axe de torsion qui se retrouverait perpendiculaire aux couches smectiques. Les autres valeurs possibles pour  $\gamma$  donnent des situations dont nous avons déjà tenu compte.

## I.2. Energie libre f

La densité d'énergie libre f décrivant la transition "C-A" d'une structure TGB soumise éventuellement à un champ électrique  $\vec{E}$  peut être écrite sous la forme :

$$f = \frac{1}{2}a\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 \quad (1)$$

$$+ \frac{1}{2\epsilon_0\chi} [P_X^2 + P_{Y_j}^2 + P_{Z_j}^2] - C \left[ P_{Y_j} \theta \cos\varphi - \left\{ P_X \cos\gamma + P_{Z_j} \sin\gamma \right\} \theta \sin\varphi \right] \quad (2)$$

$$+ \frac{1}{2}H_1 n_X^2 + \frac{1}{2}H_2 n_{Y_j}^2 + H_3 n_X n_{Y_j} \quad (3)$$

$$- \vec{P} \cdot \vec{E} \quad (4)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_{Y_0}$$

Le premier terme de f, (1), est un développement de type Landau portant sur le paramètre d'ordre primaire smectique  $\theta$  régissant la transition "C-A" du second ordre en absence de torsion. Le coefficient a est fonction de la température :

$$a = \alpha (T - T_0), \text{ où } T_0 \text{ est la température de transition C-A non chirale.}$$

Le terme (1) rend ainsi compte de l'influence de la variation de la température sur l'inclinaison des molécules dans les couches smectiques au sein des blocs TGB :

pour  $T < T_0$ , l'inclinaison est non nulle (phase C)

pour  $T \geq T_0$ , l'inclinaison s'annule (phase A)

Le second terme de  $f$ , (2), décrit, d'une part, les interactions existant entre dipôles dans la structure TGB (dipôles induits par le champ  $\vec{E}$  en phases TGBC et TGBA et dipôles permanents sous champ nul en phase TGBC). Il rend compte, d'autre part, d'un des effets de la chiralité qui est le couplage existant entre polarisation  $\vec{P}$  et inclinaison  $\theta$  des molécules ("C" étant un coefficient de chiralité).

Le terme (3) est quant à lui un terme d'énergie élastique. La détermination de son minimum donne la position d'équilibre du directeur. L'équilibre stable attendu (cf § I.3.2, Partie 1) est tel que le directeur  $\vec{n}_j$  est suivant OZ<sub>j</sub> :

$$\begin{cases} n_X = n_{Y_j} = 0 \\ n_{Z_j} = 1 \end{cases}$$

autrement dit, une configuration où les molécules restent perpendiculaires à l'axe de torsion que ce soit en phase TGBA ou en phase TGBC.

Ce point (0, 0, 1) dans le repère (OXY<sub>j</sub>Z<sub>j</sub>) donne un minimum de l'énergie élastique (3). Pour que ce minimum soit le seul possible, il faut imposer aux paramètres élastiques  $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_3$  de l'expression (3) la condition suivante :

$$H_1 H_2 > H_3^2 \quad (5)$$

Nous nous placerons dans cette condition dans le cadre de notre modèle. Le rôle des paramètres élastiques  $H_1$  et  $H_2$  est de rendre compte, lorsque les molécules quittent leur position d'équilibre (0, 0, 1) du fait d'une perturbation extérieure, de tout rappel élastique intervenant respectivement selon la direction OX (dans ce cas,  $\frac{1}{2} H_1 n_X^2 \neq 0$ ) ou selon la direction OY<sub>j</sub> (dans ce cas,  $\frac{1}{2} H_1 n_{Y_j}^2 \neq 0$ ). Quant au paramètre  $H_3$  (intervenant dans le terme d'interaction  $H_3 n_X n_{Y_j}$  de l'expression (3)), il permet de tenir compte de la chiralité du système TGB à l'origine d'une brisure de symétrie. En effet, le plan d'inclinaison des molécules (XZ<sub>j</sub>) en phase TGBC n'est plus plan de symétrie contrairement à celui d'une phase C achirale ; les positions  $+n_{Y_j}$  et  $-n_{Y_j}$  ne peuvent plus alors être considérées comme équivalentes.

Le dernier terme de l'énergie  $f$ , le terme (4), exprime l'interaction existant entre polarisation  $\vec{P}$  du système étudié et le champ électrique perturbateur  $\vec{E}$  appliqué.

### I.3. Solution de l'équilibre stable du système TGB sans champ perturbateur appliqué

Sans perturbation extérieure, les minimisations de  $f$  par rapport à ses variables  $P_X, P_{Y_j}, P_{Z_j}, \varphi, \theta$  et  $\gamma$  vont permettre de retrouver les conditions d'équilibre stable spécifiques aux phases smectiques [40]:

$$\text{en phase inclinée C (} T < T_c \text{), } \theta_{\text{éq}} = \theta_s = \sqrt{\frac{\alpha (T_c - T)}{b}} \text{ et } P_{\text{éq}} = \epsilon_0 \chi C \theta_s$$

qui deviennent :

$$\text{en phase non inclinée A (} T \geq T_c \text{), } \theta_{\text{éq}} = 0 \text{ et } P_{\text{éq}} = 0,$$

où  $T_c = T_0 + \frac{\epsilon_0 \chi C^2}{\alpha}$  est la température de transition C-A tenant compte de la chiralité des deux phases.

Ces minimisations vont permettre également la mise en évidence des caractéristiques dues plus particulièrement à la structure par joints de grains TGB :

$\varphi_{\text{éq}} = 0$ , un angle azimutal nul dans le référentiel  $(Ox_j Y_j z_j)$  signifiant que le plan d'inclinaison des molécules  $((x_j z_j)$  ou  $(XZ_j))$  contient l'axe de torsion  $OX$  ;

$\gamma_{\text{éq}} = \theta_{\text{éq}} = \theta_s$ , l'égalité entre l'inclinaison des couches,  $\gamma_{\text{éq}}$ , et l'inclinaison des molécules dans les couches,  $\theta_{\text{éq}}$ , qui est la seule condition permettant d'avoir des molécules perpendiculaires à l'axe de torsion (et donc parallèles aux joints de grains) dans la structure TGBC, comme c'est le cas dans la structure TGBA.

#### I.3.1. Minimisations de l'énergie libre $f$

Des minimisations de  $f$  par rapport aux composantes de la polarisation  $\vec{P}$ , nous déduisons les relations (6) à (8) :

$$\left( P_X \right)_{\text{éq}} = - \epsilon_0 \chi C \theta \cos \gamma \sin \varphi \quad (6)$$

$$\left( P_{Y_j} \right)_{\text{éq}} = \epsilon_0 \chi C \theta \cos \varphi \quad (7)$$

$$\left( P_{Z_j} \right)_{\text{éq}} = \epsilon_0 \chi C \theta \sin \gamma \sin \varphi \quad (8)$$

Les minimisations de  $f$  par rapport aux trois variables restantes  $\gamma, \varphi$  et  $\theta$  donnent quant à elles les équations (9) à (11) :

$$* \quad -\left(H_1 n_X + H_3 n_{Y_j}\right) n_{Z_j} - \left\{ -P_X \sin \gamma + P_{Z_j} \cos \gamma \right\} = 0 \quad (9)$$

(minimisation par rapport à  $\gamma$ )

$$* \quad -\left(H_1 n_X + H_3 n_{Y_j}\right) n_{Y_j} \cos \gamma + \left(H_2 n_{Y_j} + H_3 n_X\right) n_{x_j} = 0 \quad (10)$$

(minimisation par rapport à  $\varphi$ )

$$* \quad a\theta + b\theta^3 - C \left[ P_{Y_j} \cos \varphi - \left\{ P_X \cos \gamma + P_{Z_j} \sin \gamma \right\} \sin \varphi \right] + \left(H_1 n_X + H_3 n_{Y_j}\right) \bar{n} + \left(H_2 n_{Y_j} + H_3 n_X\right) \bar{n} = 0 \quad (11)$$

(minimisation par rapport à  $\theta$ )

où  $\bar{n} = \frac{\partial}{\partial \theta} n_X = \cos \gamma \cos \theta \cos \varphi + \sin \gamma \sin \theta$

et  $\bar{n} = \frac{\partial}{\partial \theta} n_{Y_j} = \cos \theta \sin \varphi$

En remplaçant  $P_X$ ,  $P_{Y_j}$  et  $P_{Z_j}$  par leurs valeurs d'équilibres ((6) à (8)) dans les équations (9) à (11), nous obtenons le système (( $\alpha$ )) de trois équations à trois inconnues :

$$((\alpha)) \begin{cases} \left(H_1 n_X + H_3 n_{Y_j}\right) n_{Z_j} = 0 & (a) \\ -\left(H_1 n_X + H_3 n_{Y_j}\right) n_{Y_j} \cos \gamma + \left(H_2 n_{Y_j} + H_3 n_X\right) n_{x_j} = 0 & (b) \\ \left(a - \varepsilon_0 \chi C^2\right) \theta + b\theta^3 + \left(H_1 n_X + H_3 n_{Y_j}\right) \bar{n} + \left(H_2 n_{Y_j} + H_3 n_X\right) \bar{n} = 0 & (c) \end{cases}$$

De ce système, nous allons tirer les valeurs d'équilibre de  $\gamma$ ,  $\varphi$  et  $\theta$ .

### I.3.2. Résultats

L'équation (a) du système précédent (( $\alpha$ )) a deux solutions possibles :

$$H_1 n_X + H_3 n_{Y_j} = 0 \quad (a)' \quad \text{ou} \quad n_{Z_j} = 0 \quad (a)''$$

Or, l'équation (a)'' (correspondant à  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) n'est pas une solution à retenir puisqu'elle signifierait des molécules couchées dans les plans smectiques. Il reste l'équation (a)' ;

les équations (b) et (c) deviennent alors :

$$\begin{cases} \left( H_2 n_{Y_j} + H_3 n_X \right) n_{X_j} = 0 & (b)' \\ \left( a - \varepsilon_0 \chi C^2 \right) \theta + b \theta^3 + \left( H_2 n_{Y_j} + H_3 n_X \right) \bar{n} = 0 & (c)' \end{cases}$$

L'équation (b)' a à son tour deux solutions :

$$H_2 n_{Y_j} + H_3 n_X = 0 \quad (b)'_1 \quad \text{ou} \quad n_{X_j} = 0 \quad (b)'_2$$

d'où les deux systèmes d'équations à trois inconnues envisageable :

$$\text{ystème } ((\beta)) \quad \begin{cases} H_1 n_X + H_3 n_{Y_j} = 0 & (a)' \\ H_3 n_X + H_1 n_{Y_j} = & (b)'_1 \\ \left( a - \varepsilon_0 \chi C^2 \right) \theta + b \theta^3 = 0 & (c)'_1 \end{cases}$$

$$\text{ystème } ((\gamma)) \quad \begin{cases} H_1 n_X + H_3 n_{Y_j} = 0 & (a)' \\ n_{X_j} = 0 & (b)'_2 \\ \left( a - \varepsilon_0 \chi C^2 \right) \theta + b \theta^3 + \left( H_2 n_X + H_3 n_{Y_j} \right) = 0 & (c)'_2 \end{cases}$$

Dans les deux paragraphes qui suivent, la résolution des systèmes (( $\beta$ )) et (( $\gamma$ )) conduira à la proposition de deux solutions d'équilibre. Il faudra discriminer laquelle décrit le mieux le comportement expérimental.

### I.3.2.1 Plan d'inclinaison contenant l'axe de torsion

Si nous considérons les équations (a)' et (b)'<sub>1</sub> du système (( $\beta$ )), nous constatons que le déterminant  $\Delta$  associé est différent de zéro :

$$\Delta = H_1 H_2 - H_3^2 \neq 0 \quad (\text{d'après la formule (5)})$$

L'unique solution en est alors :

$$\begin{cases} n_{Y_j} = 0 & (a)'' \\ n_X = 0 & (b)''_1 \end{cases}$$

L'égalité (a)'' signifie que le directeur est soit orienté suivant l'axe  $Oz_j$  ( $\theta_{eq} = 0$ ), soit incliné dans le plan  $(XZ_j)$  ( $\theta \neq 0$  et  $\varphi = 0$ ).

Il en découle :  $n_X = \sin(\theta - \gamma)$ ,  
 et d'après (b)'<sub>1</sub> :  $\theta = \gamma$

De plus, à partir de l'équation (c)'<sub>1</sub> du système (( $\beta$ )), nous pouvons accéder aux variations thermiques de l'angle d'inclinaison  $\theta$  autour de la transition TGBC-TGBA :

pour  $T \geq T_c$  (phase A),

$$\theta = 0,$$

pour  $T < T_c$  (phase C),

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

Les solutions d'équilibre dans le cas du système (( $\beta$ )) sont donc :

en phase TGBA :  $\theta_{\acute{e}q} = \gamma_{\acute{e}q} = 0$ ,  
 et en phase TGBC :  $\begin{cases} \theta_{\acute{e}q} = \gamma_{\acute{e}q} = \theta_s, \\ \varphi_{\acute{e}q} = 0 \end{cases}$  , avec  $\theta_s^2 = \frac{\alpha(T_c - T)}{b}$

Les polarisations spontanées associées sont d'après les équations (6) à (8) :

en phase TGBA,  $P_s = 0$   
 en phase TGBC,  $P_s = \left( P_{Y_j} \right)_{\acute{e}q} = \epsilon_0 \chi C \theta_s$

(où  $\vec{P}_s$  est à la fois perpendiculaire à l'axe de torsion OX et au directeur  $\vec{n}_j$ )

La résolution du système (( $\beta$ )) nous a permis de retrouver les conditions sur les variables  $\gamma$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$  et  $\vec{P}$  décrivant les structures TGBC et TGBA que nous attendions. (cf introduction du § I.3, Partie 2)

### I.3.2.2. Plan d'inclinaison perpendiculaire à l'axe de torsion

Considérons le cas du système (( $\gamma$ )). L'équation (b)'<sub>2</sub>,  $n_{X_j} = 0$ , correspond à un directeur incliné ou non dans le plan ( $Y_j z_j$ ) (qui se trouve tourné de  $\gamma$  par rapport au plan ( $Y_j Z_j$ )). Les conditions sur les variables  $\theta$  et  $\varphi$  associées sont :

$$\theta = 0 \quad \text{ou} \quad \theta \neq 0 \quad \text{et} \quad \varphi = \pm \frac{\pi}{2} ;$$

Les variables  $n_X$ ,  $n_{Y_j}$  et  $\bar{n}$  s'écrivent alors :

$$\begin{cases} n_X = -\cos\theta \sin\gamma \\ n_{Y_j} = \pm \sin\theta \\ \bar{n} = \pm \cos\theta \end{cases}$$

L'équation (a)' devient dans ces conditions :

$$\sin\gamma = \pm \frac{H_3}{H_1} \tan\theta \quad (a)'_2$$

$$\left( \text{sachant que } \theta \neq \frac{\pi}{2} \right)$$

En remplaçant la grandeur  $\sin\gamma$  par sa nouvelle expression dans (c)'<sub>2</sub>, nous aboutissons à l'équation:

$$(a - \epsilon_0 \chi C^2)\theta + b\theta^3 \pm (H_1 H_2 - H_3^2) \frac{\sin\theta \cos\theta}{H_1} = 0 \quad (c)''_2$$

Le développement  $\sin\theta \cos\theta$  au troisième ordre donne :  $\sin\theta \cos\theta \sim \theta - \frac{2}{3}\theta^3$  ;

l'équation (c)''<sub>2</sub> devient :

$$\left( a - \epsilon_0 \chi C^2 + \frac{\Delta}{H_1} \right) \theta + b' \theta^3 = 0,$$

$$\text{avec } \Delta = H_1 H_2 - H_3^2 \text{ et } b' = b - \frac{2}{3\alpha} \frac{\Delta}{H_1}$$

Elle admet comme solution :

$$- \text{ pour } T \geq Tc' \text{ (phase A) , } \quad \theta' = 0$$

$$- \text{ pour } T < Tc' \text{ (phase C), } \quad \theta' = \sqrt{\frac{\alpha (Tc' - T)}{b'}}$$

$$\left( \text{avec } Tc' = Tc - \frac{\Delta}{\alpha H_1} \right)$$

Dans le cas du système (( $\gamma$ )), l'équilibre est donc atteint si les conditions suivantes sont respectées :

- dans la phase TGBA,

$$\theta'_{\text{éq}} = 0 \text{ et donc } \gamma'_{\text{éq}} = 0 \text{ (d'après (a)'}_2 \text{)} ;$$



- dans la phase TGBC,

$$\begin{cases} \theta'_{\text{éq}} = \theta'_s = \sqrt{\frac{\alpha (Tc' - T)}{b'}} \\ \sin \gamma'_{\text{éq}} = \pm \frac{H_3}{H_1} \tan \theta'_s, \\ \varphi'_{\text{éq}} = \pm \frac{\pi}{2} \end{cases}$$

avec une température de transition TGBC-TGBC traduite de  $-\frac{\Delta}{\alpha H_1}$  par rapport à celle de la solution du système (( $\beta$ )).

Ce second résultat correspondrait à une structure où les molécules en TGBC seraient inclinées dans le plan  $(Y_j, z_j)$  qui se trouve être sécant au plan  $(Y_i Z_j)$  des joints de grains ( $\gamma'_{\text{éq}} \neq 0$ ).

Dans le cas particulier où  $H_3$  est nul (donnant  $\gamma'_{\text{éq}} = 0$ ), nous obtenons une structure où les molécules sont parallèles aux joints de grains et inclinés de  $\theta'_s$ . La polarisation spontanée associée est alors parallèle à l'axe de torsion OX ; ce qui aboutit à la structure ferroélectrique proposée pour la phase TGBC par Renn et Lubensky (en contradiction avec celle, héliélectrique, de Navailles et Barois). Bien que cette solution corresponde à un minimum de l'énergie par rapport à la composante  $n_X$  du directeur ( $(n_X^2)_{\text{éq}} = 0$ ), elle correspond à un maximum par rapport à la composante  $n_{Y_j}$  ( $(n_{Y_j}^2)_{\text{éq}} = \sin^2 \theta'_s$ ). De ce fait, l'énergie libre a sans doute un extremum.

Cette solution ne peut donc pas être retenue dans le cadre de notre travail mais elle reste cependant intéressante car elle pourrait se transformer en minimum sous champ.

## II. Phases TGB soumises à un champ électrique faible orienté parallèlement à l'axe de torsion

Nous appliquons à la structure TGB un champ électrique  $\vec{E}_X$  parallèle à l'axe de torsion. Quel que soit le bloc  $j$  considéré dans la structure TGB, ce champ n'a qu'une seule composante dans le plan des couches ( $x_j Y_j$ ):

$$E_{X_j} = E \cos \theta_s$$

La seconde composante de  $\vec{E}_X$ ,  $E_{Z_j} = E \sin \theta_s$ , est perpendiculaire aux couches (et donc inefficace pour induire une quelconque relaxation).

Or, en phase TGBC, le champ efficace  $\vec{E}_{X_j}$  est perpendiculaire à la polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  ( $\vec{P}_s // OY_j$ ). Il va donc, à priori, y induire un effet de rotation du directeur donnant un mode de type Goldstone.

De plus, dans la phase TGBA où il n'existe pas de polarisation spontanée, ce champ  $\vec{E}_{X_j}$  aura sans doute pour conséquence un effet d'inclinaison du directeur dans le plan qui lui est perpendiculaire (ici le plan ( $Y_j Z_j$ )), donnant ainsi naissance à un mode de type mou.

Dans ce paragraphe, nous allons tenter de retrouver quantitativement ces résultats mis en évidence ici intuitivement.

### II.1. Equilibre stable sous champ statique ( $\vec{E} = \vec{E}_X$ )

#### II.1.1. Variables du problème

Soit  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$ ,  $\vec{P}_i$  les perturbations apportées par le champ électrique  $\vec{E}_X$  dans la structure des phases TGB. Les variables du système deviennent :

$$\text{- en phase TGBC} \quad \begin{cases} \theta = \theta_s + \theta_i \\ \varphi = \varphi_i \\ \vec{P} = \vec{P}_s + \vec{P}_i \end{cases} \quad (12)$$

où  $\theta_s$ ,  $\vec{P}_s$  sont les valeurs spontanées mises en évidence dans le paragraphe précédent ;

$$\text{- en phase TGBA,} \quad \begin{cases} \theta = \theta_i \\ \varphi = \varphi_i \\ \vec{P} = \vec{P}_i \end{cases} \quad (13)$$

avec  $\theta_s = 0$  et  $\vec{P}_s = 0$ , à champ nul.

Que ce soit en phases TGBC ou TGBA, nous travaillerons avec l'hypothèse que les couches smectiques restent bloquées au niveau des parois de dislocations :

$$\gamma_s = \theta_s \quad \text{et} \quad \gamma_i = 0$$

De plus, nous ne tiendrons pas compte du terme d'interaction  $H_3 n_X n_{Y_j}$  de l'énergie élastique (3) (cf § I.2). En effet, dans le régime linéaire où nous nous plaçons, le paramètre élastique  $H_3$  n'intervient plus dans les résultats finaux de notre modèle théorique.

### II.1.2. Minimisation de f

Les minimisations de f par rapport aux variables  $P_X$ ,  $P_{Y_j}$ ,  $P_{Z_j}$ ,  $\varphi$  et  $\theta$  aboutissent aux équations (expression du §I.2, Partie 2) :

$$* P_X = -\varepsilon_0 \chi C \theta \cos \theta_s \sin \varphi + \varepsilon_0 \chi C E \quad (14)$$

$$* P_{Y_j} = \varepsilon_0 C \chi \theta \cos \varphi \quad (15)$$

$$* P_{Z_j} = -\varepsilon_0 \chi C \theta \sin \theta_s \sin \varphi \quad (16)$$

$$* \varepsilon_0 \chi C E \cos \theta_s \cos \varphi - \left\{ H_1 n_X \cos \theta_s + H_2 n_{X_j} \right\} n_{Y_j} = 0 \quad (17)$$

(minimisation par rapport à  $\varphi$ )

$$* (a - \varepsilon_0 \chi C^2) \theta + b \theta^3 + \varepsilon_0 \chi C E \cos \theta_s \sin \varphi + \left\{ H_1 n_x \bar{n} + H_2 n_{y_j} \bar{\bar{n}} \right\} = 0 \quad (18)$$

(minimisation par rapport à  $\theta$ )

### II.1.3. Résultats-Régime statique

#### II.1.3.1. Phase TGBC - mode de rotation

D'après les conditions (12), les équations (17) et (18) deviennent en phase TGBC:

$$\begin{cases} H_2 \sin^2 \theta_s \sin \varphi_i = -\varepsilon_0 \chi C E \theta_s \cos \theta_s \\ (H_1 + 2b\theta_s^2) \theta_i = 0 \end{cases}$$

où nous nous sommes limités aux termes du premier ordre en  $\theta_i$  et  $\varphi_i$ .

Ce système de deux équations à deux inconnues admet comme solution :

$$\begin{cases} \sin \varphi_i = \varphi_i = -\frac{\varepsilon_0 \chi C E}{H_2} \times \cot g \theta_s \\ \theta_i = 0 \end{cases}$$

Ainsi, le champ perturbateur  $\vec{E}_X$  n'induit aucune inclinaison des molécules mais une faible rotation de celles-ci autour d'un cône d'ouverture  $\theta_s$ . Effectivement, comme nous l'avons prévu dans l'introduction de ce paragraphe, c'est un mode de type Goldstone qui est induit en phase TGBC.

La grandeur diélectrique accessible expérimentalement est l'amplitude diélectrique  $\hat{\varepsilon}$  dont la définition est :

$$\hat{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\langle \vec{P}_i \rangle}{\vec{E}_X},$$

où  $\langle P_i \rangle$  est la contribution de la polarisation moyenne induite projetée dans la direction d'application du champ (ici suivant l'axe OX), à l'origine de l'effet de rotation. D'après la formule (14), nous avons :

$$\langle P_i \rangle = \langle P_X \rangle_i = -\varepsilon_0 \chi C \theta_s \cos \theta_s \langle \varphi_i \rangle$$

( $\langle \varphi_i \rangle$  étant la moyenne sur la rotation induite le long de l'axe OX sur une période) ;

$$\text{or} \quad \langle \varphi_i \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p -\frac{\varepsilon_0 \chi C E}{H_2} \cot g \theta_s dX = \varphi_i,$$

$$\text{d'où,} \quad \langle P_i \rangle = \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{H_2} E \cos^2 \theta_s,$$

$$\text{il vient,} \quad \boxed{\hat{\varepsilon}_{\text{TGBC}} = \frac{\varepsilon_0 (\chi C)^2}{H_2} \cos^2 \theta_s} \quad (19)$$

Nous constatons que le mode de Goldstone induit par l'application d'un champ  $\vec{E}_X$  en phase TGBC est limité par le paramètre élastique  $H_2$ . Nous en préciserons le sens physique dans le paragraphe II.2.

Remarque : à propos du facteur  $\cos^2 \theta_s$  dans la formule (19) concernant  $\hat{\varepsilon}_{\text{TGBC}}$ ,

la composante efficace du champ de mesure  $\vec{E}_X$  à l'origine du mode de rotation est celle qui non seulement appartient aux plans smectiques ( $x_j Y_j$ ) mais qui est en plus

perpendiculaire à la polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  (qui se trouve être suivant  $OY_j$ ), soit :

$$E_{\text{eff}} = E_{x_j} = E \cos \theta_s$$

La mesure se faisant suivant l'axe de torsion  $OX$ , c'est la projection de la polarisation totale induite dans la direction  $OX$  qui va entrer en jeu dans l'expression du mode de Goldstone :

$$\langle P_i \rangle_{\text{mesure}} = \langle P_X \rangle_i \sim E_{\text{eff}} \cos \theta_s \sim E \cos^2 \theta_s$$

d'où la présence du facteur  $\cos^2 \theta_s$  dans l'expression du mode induit en phase TGBC.

De plus l'inclinaison des molécules  $\theta_s$  en TGBC varie en général de  $0^\circ$  à  $15^\circ$  ; l'atténuation par le facteur  $\cos^2 \theta_s$  du mode de Goldstone en TGBC reste donc peu importante.

### II.1.3.2. Phase TGBA - mode d'inclinaison

Dans le cas de la phase TGBA et d'après les conditions (13), les minimisations par rapport à  $\varphi$  et  $\theta$ , (17) et (18), deviennent :

$$\begin{cases} (a - \varepsilon_0 \chi C^2 + H_1 \cos^2 \varphi + H_2 \sin^2 \varphi) \theta_i = -\varepsilon_0 \chi C E \sin \varphi_i \\ \varepsilon_0 \chi C \theta_i E \cos \varphi_i = 0 \end{cases}$$

Nous en déduisons la solution d'équilibre sous champ :

$$\begin{cases} \varphi_i = -\frac{\pi}{2} \\ \theta_i = +\frac{\varepsilon_0 \chi C E}{(a - \varepsilon_0 \chi C^2) + H_2} \end{cases}$$

Ainsi, c'est une inclinaison des molécules dans les couches qui est induite en phase TGBA. Cette inclinaison intervient dans le plan perpendiculaire à l'axe de torsion ( $\varphi_i = -\frac{\pi}{2}$  et  $\gamma_s = 0$ ). Ce comportement est caractéristique d'un mode de type mode mou.

La polarisation moyenne induite associée est (formule 14) :

$$\langle P_i \rangle = \langle P_X \rangle_i = +\varepsilon_0 \chi C \langle \theta_i \rangle \quad (\text{avec } \sin \varphi_i = -1)$$

soit,

$$\langle P_i \rangle = \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + H_2} \times E \quad (20)$$

L'amplitude du mode mou en phase TGBA est alors :

$$\hat{\epsilon}_{\text{TGBA}} = \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + H_2} \quad (21)$$

Nous constatons encore une fois l'intervention du paramètre élastique  $H_2$ . Ce terme vient s'ajouter, dans la phase A, au terme thermique classique  $\alpha(T - T_c)$  caractéristique de l'effet électroclinique [5].

#### II.1.4. Régime dynamique

Si nous travaillons à présent en régime dynamique avec un champ perturbateur sinusoïdal (de pulsation  $\omega$ ) qui varie comme :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_x e^{j\omega t}$$

Les variables du système TGB s'écrivent :

$$\varphi_i(t) = \varphi_i e^{j\omega t}$$

$$\theta_i(t) = \theta_i e^{j\omega t}$$

$$P_i(t) = P_i e^{j\omega t}$$

Si, de plus, nous prenons en considération les frottements dus aux frictions entre molécules en mouvement, nous pouvons remonter aux expressions des fréquences de relaxation associés aux modes de Goldstone en phase TGBC et mou en phase TGBA, que nous avons décrits précédemment en régime statique.

##### II.1.4.1. Fréquence de relaxation du mode de Goldstone en phase TGBC

L'équation des couples décrivant le mode de Goldstone en régime dynamique s'écrit :

$$\frac{1}{\sin \theta_s} \frac{\partial f}{\partial \varphi_i(t)} = -\gamma_G \frac{\partial}{\partial t} (\sin \theta_s \varphi_i(t)) \quad (22)$$

$\gamma_G$  étant la viscosité rotationnelle (ou coefficient de friction entre molécules) relatif au mode de Goldstone.

Nous en déduisons l'égalité :

$$H_2 \sin \theta_s \varphi_i + \epsilon_0 \chi C E \cos \theta_s = -j\omega \gamma_G \sin \theta_s \varphi_i \quad (23)$$

où les couples élastique et électrique sont équilibrés par le couple lié aux frottements.

L'expression de  $\varphi_i$  est alors :

$$\varphi_i = -\frac{\varepsilon_0 \chi_{CE} \cot g \theta_s}{H_2 + j\omega \gamma_G} = -\frac{\varepsilon_0 \chi_{CE} \cot g \theta_s}{H_2} \times \frac{1}{1 + j \frac{\omega}{\omega_G}}$$

avec la pulsation critique  $\omega_G = \frac{H_2}{\gamma_G}$  ;

ce qui donne la fréquence de relaxation en TGBC :

$$\boxed{f_{c_{TGBC}} = \frac{H_2}{2\pi\gamma_G}} \quad (24)$$

qui est inversement proportionnelle à la viscosité et qui, comme l'amplitude  $\hat{\varepsilon}_{TGBC}$ , dépend du paramètre élastique  $H_2$ .

#### II.1.4.2. Fréquence de relaxation du mode mou en phase TGBA

Soit l'équation des couples relative au mode d'inclinaison rencontré en phase TGBA :

$$\frac{\partial f}{\partial \theta_i(t)} = -\gamma_s \frac{\partial \theta_i(t)}{\partial t} = -j\omega \gamma_s \theta_i(t) \quad (25)$$

( $\gamma_s$  représentant la viscosité rotationnelle du mode mou), nous en tirons l'égalité entre couples élastique, électrique et de frottement :

$$(\alpha(T - T_c) + H_2)\theta_i - \varepsilon_0 \chi_{CE} = -j\omega \gamma_s \theta_i \quad (26)$$

Par conséquent,  $\theta_i$  s'écrit :

$$\theta_i = \frac{\varepsilon_0 \chi_{CE}}{\alpha(T - T_c) + H_2 + j\omega \gamma_s} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{CE}}{\alpha(T - T_c) + H_2} \times \frac{1}{1 + j \frac{\omega}{\omega_s}}$$

avec  $\omega_s = \frac{\alpha(T - T_c) + H_2}{\gamma_s}$  ;

la fréquence de relaxation du mode mou en TGBA est donc donnée par l'expression :

$$\boxed{f_{c_{TGBA}} = \frac{\alpha(T - T_c) + H_2}{2\pi\gamma_s}} \quad (27)$$

$f_{c_{TGBA}}$  est inversement proportionnelle à la viscosité et dépend comme  $\hat{\varepsilon}_{TGBA}$  du paramètre  $H_2$  qui vient s'ajouter au terme thermique  $\alpha(T - T_c)$ .

## II.2. Approche microscopique : interprétation du paramètre $H_2$

Il est possible de ressortir le sens physique de la grandeur élastique  $H_2$  intervenant dans l'expression des modes de Goldstone et mou décrits dans la partie II.1, en tenant compte de l'existence d'ancrage des molécules au niveau des joints de grains dans la structure TGB.

La dimension finie des blocs ( $\ell_b$  est de l'ordre de la fraction du micromètre) permet d'imaginer que les effets de bord dus aux parois de dislocations entravent les mouvements moléculaires. Dans ces conditions, dans chaque bloc, les effets induits par un champ faible  $\vec{E}_X$  ( $\varphi_i$  en TGBC et  $\theta_i$  en TGBA) ne sont pas homogènes : prononcés au coeur du bloc, ils deviennent moins importants sur les bords (*figures II.2-1 et II.2-2*). Intuitivement, ces ancrages ont pour conséquences des déformations de type "twist" du champ directeur  $\vec{n}_j$ .

Nous montrons, dans la suite, comment relier ces déformations de  $\vec{n}_j$  "au niveau microscopique" au paramètre élastique macroscopique  $H_2$ . Pour cela, nous considérons l'énergie élastique totale rendant compte de toutes les déformations que peut subir le champ directeur  $\vec{n}_j$  dans chaque bloc (*figure II.2-3*) :

$$E /_{\text{élast}} = \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} \left( \vec{n} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{n} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{33} \left( \vec{n} \wedge \vec{\text{rot}} \vec{n} \right)^2 \quad (28)$$

où l'on reconnaît les déformations de type "splay" ( $K_{11}$ ), "twist" ( $K_{22}$ ) et "bend" ( $K_{33}$ ).

Nous nous inspirons de l'énergie élastique décrivant les déformations de faibles amplitudes dans les phases Nématiques [41-43].



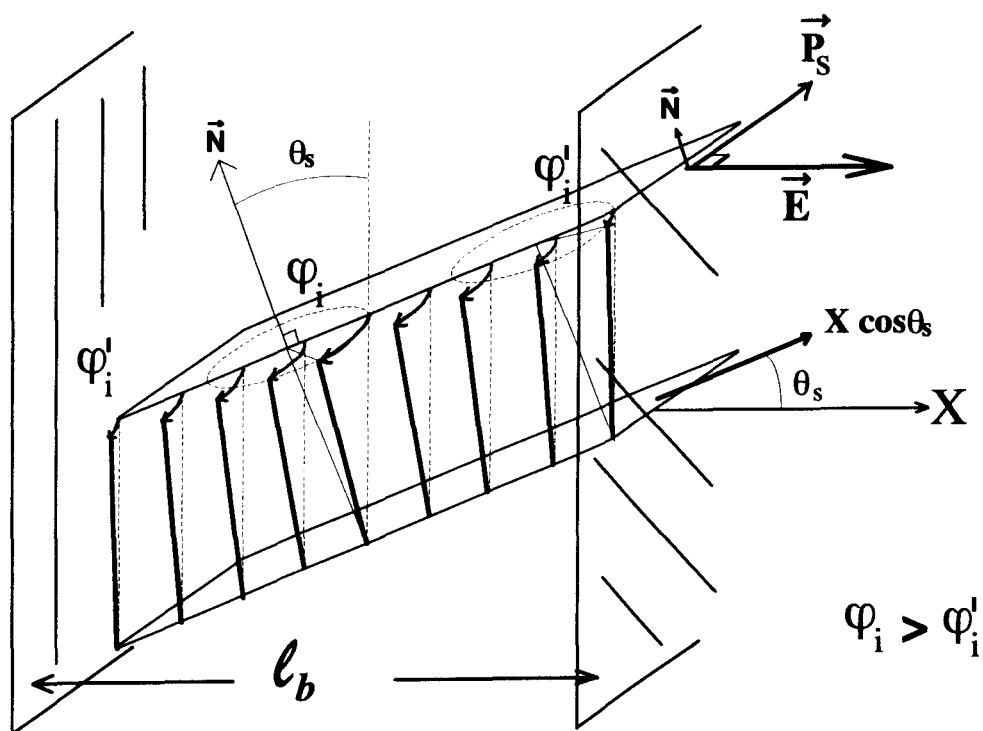


Figure II.2-1 : Déformation de type torsion (twist) du champ directeur du fait de la distance finie entre joints de grain de la structure TGBC

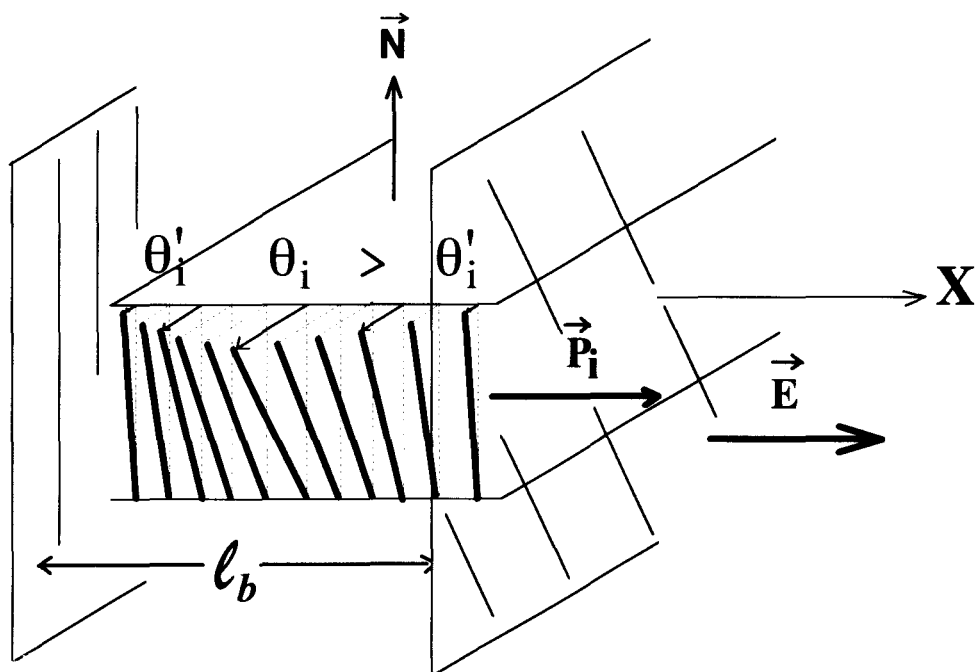


Figure II.2-2 : Déformation du type torsion (twist) du champ directeur du fait de la distance finie entre joints de grain de la structure TGBA

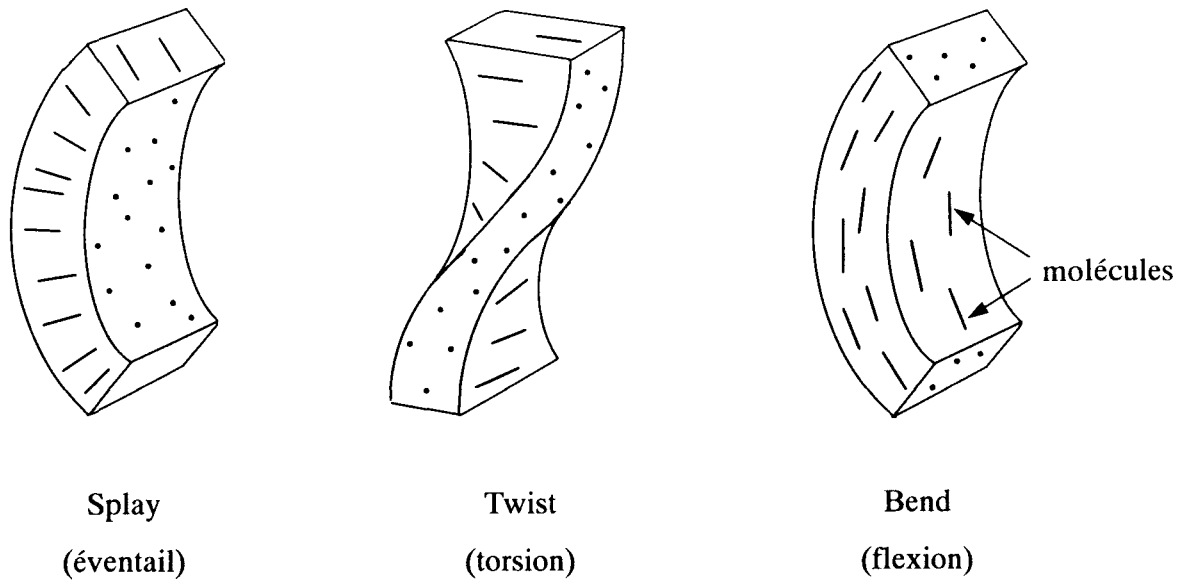


Figure II.2- 3 : Les trois types de déformation que peut subir le champ directeur  $\vec{n}_j$

### II.2.1. Cas du mode de Goldstone en phase TGBC

Etant donné les conditions sur les paramètres du mode de Goldstone :

$$\theta = \theta_s \quad \text{et} \quad \frac{d\varphi_i}{dX} \neq 0,$$

et en prenant comme origine des axes le milieu du bloc  $j$  considéré, le développement au premier ordre en  $\varphi_i$  de l'énergie élastique (28) conduit à l'expression :

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} K_{22} \sin^2 \theta_s \left( \frac{d\varphi_i}{dX} \right)^2 \quad (29)$$

Dans l'annexe 1, nous proposons un développement de  $E_{\text{élast}}$  au second ordre en  $\theta_i$  et  $\varphi_i$  en phase TGBC ;  $E^{(1)}$  est le seul terme prépondérant dans le cas d'un mode de Goldstone, avec  $\theta_i = 0$  et  $\varphi_i \neq 0$ .

Nous pouvons constater que la déformation du champ directeur est effectivement liée à l'effet de "twist" ( $K_{22}$ ).

Injectons cette nouvelle écriture de  $\mathbf{E}^{(1)}$  dans l'énergie libre  $f$  du système TGBC soumis au champ  $\vec{E}_X$  (toujours dans le cadre d'une réponse linéaire) :

$$\begin{aligned}
 f^{(1)} &= \frac{1}{2} a \theta_s^2 + b \theta_s^4 \\
 &+ \frac{1}{2 \varepsilon_0 \chi} \left[ P_x^2 + P_{Y_j}^2 + P_{Z_j}^2 \right] - C \theta_s \left[ P_{Y_j} \cos \varphi_i - \left( P_x \cos \theta_s + P_{Z_j} \sin \theta_s \right) \sin \varphi_i \right] \\
 &+ \frac{1}{2} K_{22} \sin^2 \theta_s \left( \frac{d\varphi_i}{dX} \right)^2 \\
 &- P_x E_x
 \end{aligned} \tag{30}$$

La minimisation de  $f^{(1)}$  par rapport à  $\varphi_i$  va permettre de remonter à la variation de  $\varphi_i$  en fonction de  $X$  ;

$$\varepsilon_0 \chi C \theta_s E \cos \theta_s - K_{22} \sin^2 \theta_s \frac{d^2 \varphi_i}{dX^2} = 0$$

avec  $\cos \varphi_i \sim 1$ , régime linéaire ;

nous obtenons donc :

$$\frac{d^2 \varphi_i}{dX^2} = \frac{\varepsilon_0 \chi C \theta_s E \cos \theta_s}{K_{22} \sin^2 \theta_s} \tag{31}$$

Si nous considérons le cas d'un ancrage rigide (c'est à dire un ancrage interdisant tout mouvement aux molécules au niveau des parois de dislocations), nous avons les conditions aux limites :

$$\begin{aligned}
 \varphi_i(\pm \ell_{b/2}) &= 0 \quad (\text{ancrage fort}), \\
 \text{et} \quad \frac{d\varphi_i}{dX}(0) &= 0 \quad (\text{la déformation est maximale au coeur des blocs})
 \end{aligned}$$

La solution de (31) est dans ce cas :

$$\varphi_i(X) = \frac{1}{2} \times \frac{\varepsilon_0 \chi C}{K_{22}} \times \frac{\theta_s \cos \theta_s}{\sin^2 \theta_s} \left( X^2 - \frac{\ell_b^2}{4} \right).$$

La polarisation moyenne induite associée est alors (formule (14)) :

$$\begin{aligned}
 \langle P_i \rangle &= \langle P_X \rangle_i = -\varepsilon_0 \chi C \theta_s \langle \varphi_i \rangle \\
 \text{avec,} \quad \langle \varphi_i \rangle &= \frac{1}{\ell_b} \int_{-\ell_{b/2}}^{+\ell_{b/2}} \varphi_i(x) dx = -\frac{1}{12} \frac{\varepsilon_0 \chi C E}{K_{22}} \ell_b^2 \cot g \theta_s, \\
 \text{d'où,} \quad \langle P_i \rangle &= (\varepsilon_0 \chi C)^2 \times \frac{\ell_b^2}{12 K_{22}} \times E \cos^2 \theta_s
 \end{aligned} \tag{32}$$

$$(\text{où on a approximé } \frac{\theta_s}{\sin \theta_s} \text{ à } 1)$$

Par identification avec l'expression  $\langle P_i \rangle$  trouvé à partir du modèle macroscopique (cf § II.1.3.1.), il vient :

$$H_2 = \frac{12K_{22}}{\ell_b^2} \quad (33)$$

où nous constatons que  $H_2$  dépend de la constante élastique  $K_{22}$  et est inversement proportionnelle à la largeur des blocs  $\ell_b$ .

Nous avons obtenu cette expression en émettant l'hypothèse d'un ancrage rigide au niveaux des joints de grain ( $\varphi_i \left( \pm \frac{\ell_b}{2} \right) = 0$ ). Il est également possible que l'ancrage soit faible, les molécules frontières étant seulement freinées dans leurs mouvements ( $\varphi_i \left( \pm \frac{\ell_b}{2} \right) < \varphi_i(0)$  mais  $\varphi_i \left( \pm \frac{\ell_b}{2} \right) \neq 0$ ). C'est pourquoi il semble pertinent d'introduire dans l'expression de  $H_2$  un coefficient  $\beta$ , inférieur ou égal à l'unité, qui rendra compte de la force de l'ancrage sans en spécifier la nature dure ou molle ( $\beta$  est tel que  $\varphi_i \left( \pm \frac{1}{2} \frac{\ell_b}{\sqrt{\beta}} \right) = 0$ ) :

$$\boxed{H_2 = \beta \times \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}} \quad \text{avec } 0 \leq \beta \leq 1 \quad (34)$$

De cette étude du mode de rotation en TGBC du point de vue microscopique, il ressort que le paramètre élastique  $H_2$  rend compte, via la constante élastique  $K_{22}$ , des déformations de "twist" subies par le directeur dans les blocs TGBC. Leur origine est l'ancrage engendré par les joints de grain. Cet ancrage, fort ou faible (suivant la valeur de  $\beta$ ), se fait d'autant plus sentir que les blocs sont étroits ( $H_2 \sim \frac{\beta}{\ell_b^2}$ ).

## II.2.2 Cas du mode mou en phase TGBA

Nous reprenons l'expression générale de l'énergie élastique  $E_{\text{elast}}$  (expression (28)) avec, cette fois, les conditions relatives au mode mou en TGBA (figure II.2-.2) :

$$\varphi_i = -\frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \frac{d\theta_i}{dX} \neq 0$$

En développant  $E_{\text{elast}}$  par rapport aux coordonnées du directeur  $\bar{n}_j$  et en restant dans le cadre d'une réponse linéaire, nous aboutissons à l'expression :

$$E_{\text{TGBA}}^{(1)} = \frac{1}{2} K_{22} \left( \frac{d\theta_i}{dX} \right)^2 \quad (35)$$

Dans l'annexe 2, nous donnons un développement de  $E_{\text{elast}}$  au second ordre en  $\theta_i$  en phase TGBA ;  $E_{\text{TGBA}}^{(1)}$  y est le seul terme prépondérant pour le mode mou considéré :  $\theta_i \neq 0$  et  $\varphi_i = -\frac{\pi}{2}$ .

Nous constatons que la déformation est encore une fois liée à l'effet de "twist" ( $K_{22}$ ).

En injectant la formule (35) dans l'expression de l'énergie libre  $f$ , nous pouvons en tirer l'équation des couples par minimisation par rapport à  $\theta_i$  :

$$\alpha(T - T_c)\theta_i - K_{22} \frac{d^2\theta_i}{dX^2} = \varepsilon_0 \chi C E \quad (36)$$

c'est une équation différentielle du second ordre avec second membre dont la solution est exponentielle :

$$\theta_i(X) = eE \left[ 1 - \frac{\text{ch}\left(\frac{X}{\ell_b} \xi\right)}{\text{ch}\left(\frac{\xi}{2}\right)} \right] \quad (37)$$

où  $e = \frac{\varepsilon_0 \chi C}{\alpha(T - T_c)}$  est le coefficient électroclinique typique d'un mode mou en phase A et

où  $\xi = \frac{\ell_b}{\lambda_2}$  est une grandeur sans dimension avec  $\lambda_2 = \sqrt{\frac{K_{22}}{\alpha(T - T_c)}}$  une longueur caractéristique.

Telle quelle, l'expression de  $\theta_i(X)$  est difficile à manipuler. Pour l'interpréter, nous allons considérer les deux cas extrêmes d'un mode mou en TGBA loin de la transition ( $\xi \rightarrow \infty$ ) et près de la transition ( $\xi \rightarrow 0$ ).

### II.2.2.1. Mode mou loin de la transition A-C ( $\xi \rightarrow \infty$ )

Si  $\xi$  tend vers l'infini, alors  $\theta_i(X)$  vaut en première approximation :

$$\theta_i(X) \approx eE \left[ 1 - e^{-\xi/2} \text{ch}\left(\frac{X}{\ell_b} \xi\right) \right] \quad (37a)$$

La figure II.2-4 représente la courbe associée :

sur la majeure partie de chaque bloc  $j$  en TGBA, l'inclinaison induite reste homogène. Elle ne commence à varier de façon significative qu'au voisinage immédiat des parois de dislocations vis (chute de 5% à  $3\lambda$  des bords,  $\lambda$  étant très faible quand  $T \gg T_c$ ).

Dans ce cas, nous avons en moyenne.

$$\langle \theta_i(X) \rangle \approx eE$$

ce qui donne la polarisation moyenne  $\langle P_i \rangle$  :

$$\langle P_i \rangle = \epsilon_0 \chi C \langle \theta_i \rangle = \frac{(\epsilon_0 \chi C)^2}{\alpha(T - T_c)} E \quad (38a)$$

Loin de la transition, le mode d'inclinaison se comporte donc comme un mode mou idéal (variation en  $\frac{1}{\alpha(T - T_c)}$ ). L'expression (38a) s'identifie à celle du modèle macroscopique (20), le terme thermique  $\alpha(T - T_c)$  devenant prépondérant face au paramètre élastique  $H_2$  :

$$T \gg T_c, \quad \frac{1}{\alpha(T - T_c) + H_2} \sim \frac{1}{\alpha(T - T_c)} \quad (20a)$$

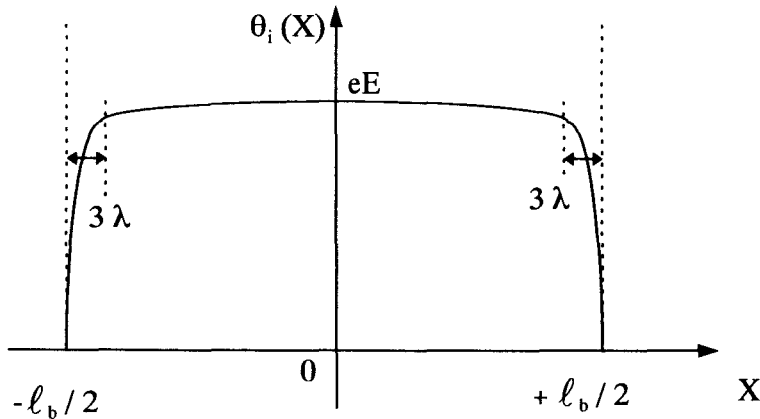


Figure II.2-4 : Inclinaison  $\theta_i(X)$  pour  $T \gg T_c$  dans le bloc  $j$  (dans l'hypothèse d'un ancrage rigide,  $\beta = 1$ )

### II.2.2.2. Mode mou près de la transition A-C ( $\xi \rightarrow 0$ )

Au voisinage de la transition TGBA-TGBC,  $\theta_i(X)$  peut être écrit :

$$\theta_i(X) \sim eE \left[ \frac{\xi^2}{8} - \frac{X^2}{2\lambda^2} \right]$$

La courbe associée est une parabole (figure II.2-5)

L'inclinaison  $\theta_i(X)$  est inhomogène au sein des blocs TGBA. Sa valeur moyenne est :

$$\langle \theta_i \rangle = eE \frac{\xi^2}{12} = \epsilon_0 \chi C \times \frac{\ell_b^2}{12K_{22}} \times E$$

Nous en déduisons la polarisation moyenne  $\langle P_i \rangle$  :

$$\langle P_i \rangle = \epsilon_0 \chi C \langle \theta_i \rangle = (\epsilon_0 \chi C)^2 \times \frac{\ell_b^2}{12K_{22}} \times E \quad (38b)$$

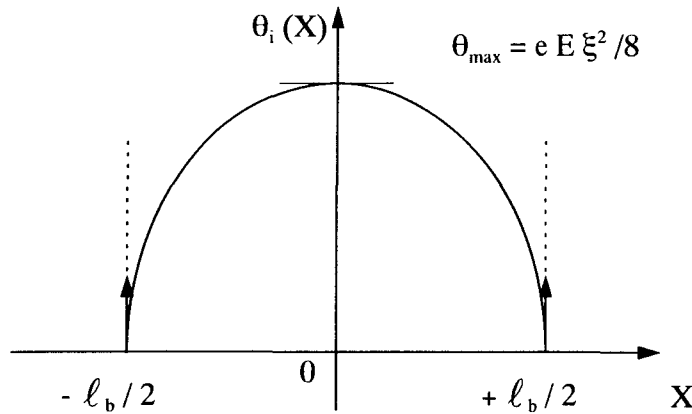


Figure II.2-5 : Inclinaison  $\theta_i(X)$  pour  $T \sim T_c$  dans le bloc  $j$  (dans l'hypothèse d'un ancrage rigide,  $\beta = 1$ )

Or, d'après l'expression (20) du modèle macroscopique, près de la transition TGBA-TGBC, le mode mou admet comme première approximation :

$$T \sim T_c, \quad \langle P_i \rangle \approx \frac{(\epsilon_0 \chi C)^2}{H_2} \times E \quad (20b)$$

le terme thermique  $\alpha(T - T_c)$  devenant négligeable devant le paramètre  $H_2$  (qui ne s'annule pas à  $T_c$  et perdure en décroissant en TGBC,  $H_2 \sim \frac{1}{\ell_b^2}$ )

Par identification des formules (38b) et (20b), nous retrouvons la définition de la grandeur  $H_2$  :

$$H_2 = \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}$$

Comme précédemment, nous introduisons un coefficient  $\beta$  donnant le degré d'efficacité de l'ancrage au niveau des joints de grains :

$$H_2 = \beta \times \frac{12K_{22}}{\ell_b^2} \quad (0 \leq \beta \leq 1)$$

### II.2.3. Conclusion - influence de l'ancrage

L'ancrage au niveau des joints de grains entraîne des déformations du champ directeur dans les blocs SA (déformation de  $\theta_i$ ) ou Sc chirale (déformation de  $\varphi_i$ ) de la structure TGB soumise à un champ  $\vec{E}_X$ . Macroscopiquement, cela se traduit par des modes mou ou de Goldstone atténués par le paramètre élastique  $H_2$ . Ce paramètre est étroitement lié aux déformations de twist engendrées microscopiquement par l'ancrage ( $H_2 \sim K_{22}$ ), et dépend également de la largeur des blocs et du degré de cet ancrage  $\left( H_2 \sim \frac{\beta}{\ell_b^2} \right)$ .



### III. Phases TGB soumises à un champ électrique faible perpendiculaire à l'axe de torsion

Nous considérons, à présent, un système TGB auquel est appliqué un champ électrique,  $\vec{E}_{Y_0}$ , perpendiculaire à l'axe de torsion.

Le champ  $\vec{E}_{Y_0}$  ayant, cette fois, deux de ses composantes dans le plan des couches, ce sont deux mécanismes diélectriques qui sont attendus en phase TGBC : un mode de Goldstone dû à la composante  $\vec{E}_{X_j}$  perpendiculaire à la polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  (qui est, rappelons le, suivant  $OY_j$ ), mais aussi un mode mou dû à la composante  $\vec{E}_{Y_j}$  parallèle à  $\vec{P}_s$ . Quant à la troisième composante  $E_{z_j}$  (perpendiculaire aux couches), elle pourrait être à l'origine d'une déformation de la torsion  $\left(\frac{d\psi_j}{dX} \neq 0\right)$  accompagnée d'une modification de la largeur des blocs  $\left(\frac{d\ell_b}{dX} \neq 0\right)$ . Ces phénomènes étudiés par M. Petit et P. Barois ([45]) peuvent être négligés dans le cadre de ce travail.

Dans la phase TGBA, une seule composante reste efficace :  $\vec{E}_{Y_j}$  (la composante  $E_{X_j}$  étant nulle puisque  $\gamma_s = 0$  en phase A). Ce champ  $\vec{E}_{Y_j}$  est à l'origine d'un mode mou correspondant à une inclinaison des molécules dans le plan  $(XZ_j)$  (qui lui est perpendiculaire et qui contient l'axe de torsion  $OX$ ), comme c'est le cas du mode mou rencontré en TGBA évoqué plus haut.

Comme dans le paragraphe II, nous travaillons d'abord avec une énergie élastique macroscopique pour développer notre modèle :

$$\mathcal{E}_{\text{élast}} = \frac{1}{2}H_1 n_X^2 + \frac{1}{2}H_2 n_{Y_j}^2$$

(où nous négligeons encore le terme en  $H_3$ ).

Nous reprenons ensuite l'étude du point de vue microscopique pour remonter à la signification physique du paramètre  $H_2$ , et surtout du paramètre  $H_1$ .

### III.1. Equilibre stable sous champ statique ( $\vec{E} = \vec{E}_{Y_0}$ )

#### III.1.1. Minimisations de l'énergie libre

L'expression générale de la densité d'énergie libre  $f$  relative à la structure TGB soumise au champ faible  $\vec{E}_{Y_0}$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{1}{2}a\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 \\
 &+ \frac{1}{2\varepsilon_0\chi} \left[ P_X^2 + P_{Y_j}^2 + P_{Z_j}^2 \right] - C \left[ P_{Y_j} \theta \cos \varphi - \left\{ P_X \cos \gamma + P_{Z_j} \sin \gamma \right\} \theta \sin \varphi \right] \\
 &+ \frac{1}{2}H_1 n_X^2 + \frac{1}{2}H_2 n_{Y_j}^2 \\
 &- E \left\{ P_{Y_j} \cos \Psi_j - P_{Z_j} \sin \Psi_j \right\}
 \end{aligned}$$

Comme dans le cas d'un champ  $\vec{E}_X$  (§ III.1.2), le champ  $\vec{E}_{Y_0}$  est à l'origine d'effets induits  $\theta_i$  et  $\varphi_i$ , tels que :

$$\text{en TGBC,} \quad \begin{cases} \theta = \theta_s + \theta_i \\ \varphi = \varphi_i \\ \vec{P} = \vec{P}_s + \vec{P}_i \end{cases} \quad (39)$$

$$\text{en TGBA,} \quad \begin{cases} \theta = \theta_i \\ \varphi = \varphi_i \\ \vec{P} = \vec{P}_i \end{cases} \quad (40)$$

Nous supposons toujours que l'inclinaison des couches smectiques est fixée par les parois de dislocations ( $\gamma = \theta_s, \gamma_i = 0$ ).

Les minimisations de  $f$  par rapport à ses variables  $P_X, P_{Y_j}, P_{Z_j}, \varphi$  et  $\theta$  aboutissent à :

$$* \quad P_X = -\varepsilon_0\chi C\theta \cos \theta_s \sin \varphi \quad (41)$$

(minimisation par rapport à  $P_X$ )

$$* \quad P_{Y_j} = \varepsilon_0\chi C\theta \cos \varphi + \varepsilon_0\chi E \cos \Psi_j \quad (42)$$

(minimisation par rapport à  $P_{Y_j}$ )

$$* \quad P_{Z_j} = -\varepsilon_0\chi C\theta \sin \theta_s \sin \varphi - \varepsilon_0\chi E \sin \Psi_j \quad (43)$$

(minimisation par rapport à  $P_{Z_j}$ )

et,

$$* \left( H_1 n_X \cos \theta_s + H_2 n_{x_j} \right) n_{Y_j} + \varepsilon_0 \chi C \theta E \left\{ \cos \Psi_j \sin \varphi - \sin \Psi_j \sin \theta_s \cos \varphi \right\} = 0 \quad (44)$$

(minimisation par rapport à  $\varphi$ )

$$* \left( a - \varepsilon_0 \chi C^2 \right) \theta + b \theta^3 + H_1 n_X \bar{n} + H_2 n_{Y_j} n_{z_j} \sin \varphi - \varepsilon_0 \chi C E \left\{ \cos \Psi_j \cos \varphi + \sin \Psi_j \sin \theta_s \sin \varphi \right\} = 0 \quad (45)$$

(minimisation par rapport à  $\theta$ )

### III.1.2. Résultats en phase TGBC- Régime statique

Dans le cas de la phase TGBC et d'après les conditions (39), les équations (44) et (45) donnent le système :

$$\begin{cases} H_2 \sin^2 \theta_s \varphi_i = \varepsilon_0 \chi C E \sin^2 \theta_s \sin \Psi_j \\ \left[ H_1 + 2\alpha(Tc - T) \right] \theta_i = \varepsilon_0 \chi C E \cos \Psi_j \end{cases}$$

(en se limitant à un développement du premier ordre en  $\theta_i$  et  $\varphi_i$  et en assimilant  $\theta_s \sin \theta_s$  à  $\sin^2 \theta_s$ ), d'où la solution de l'équilibre sous champ :

$$(*) \begin{cases} \varphi_i = \frac{\varepsilon_0 \chi C}{H_2} \times E \sin \Psi_j \\ \theta_i = \frac{\varepsilon_0 \chi C}{2\alpha(Tc - T) + H_1} \times E \cos \Psi_j \end{cases}$$

Tous les blocs  $j$  du système TGBC ne subissent donc pas les mêmes effets. Si nous considérons le bloc référence ( $j = 0$ ), la polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  y étant strictement parallèle au champ appliqué  $\vec{E}_{Y_0}$  ( $\vec{P}_s // OY_0$ ), seul un mode mou peut y être induit. D'après la solution (\*), nous avons bien un bloc de référence ( $\Psi_j = 0$  rad) pour lequel l'effet de rotation est annulé :

$$\begin{cases} \theta_i = \frac{\varepsilon_0 \chi C E}{2\alpha(Tc - T) + H_1} \\ \varphi_i = 0 \end{cases}$$

Par contre, pour le bloc j' tourné de  $90^\circ$  par rapport au bloc de référence, la polarisation spontanée associée étant perpendiculaire au champ appliqué  $\vec{E}_{Y_0}$  ( $\vec{P}_s \perp OY_0$ ), c'est un mode de Godstone pur qui doit y être induit. D'après la solution (\*) appliquée au bloc j' ( $\Psi_j = \frac{\pi}{2}$ ), le mode d'inclinaison y est effectivement inexistant :

$$\begin{cases} \theta_i = 0 \\ \varphi_i = \frac{\varepsilon_0 \chi C E}{H_2} \end{cases}$$

Dans les blocs j intermédiaires, c'est bien sûr une combinaison des deux modes qui est présente.

La grandeur physique expérimentalement accessible (par le biais de la mesure de l'amplitude  $\hat{E}$ ) est la projection  $\langle P_i \rangle$  de la polarisation moyenne induite dans la direction du champ de mesure (donc suivant l'axe  $OY_0$  du bloc de référence):

$$\begin{aligned} \langle P_i \rangle &= \langle P_{Y_0} \rangle_i = \langle P_{Y_j} \cos \Psi_j - P_{Z_j} \sin \Psi_j \rangle \\ \Rightarrow \langle P_i \rangle &= \varepsilon_0 \chi C \theta_s \langle \cos \Psi_j \rangle + \varepsilon_0 \chi C \sin^2 \theta_s \langle \varphi_i \sin \Psi_j \rangle \\ &\quad + \varepsilon_0 \chi C \langle \theta_i \cos \Psi_j \rangle \end{aligned}$$

(d'après les formules (42) et (43)).

En remplaçant  $\varphi_i$  et  $\theta_i$  par leurs valeurs d'équilibre données par (\*), il vient :

$$\langle P_i \rangle = \varepsilon_0 \chi C \theta_s \langle \cos \Psi_j \rangle + \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{H_2} \times E \sin^2 \theta_s \langle \sin^2 \Psi_j \rangle + \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{2\alpha(Tc - T) + H_1} \times E \langle \cos^2 \Psi_j \rangle$$

Or, étant donné que sur la période p, nous avons :

$$\langle \cos \Psi_j \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \sin^2 \Psi_j \rangle = \langle \cos^2 \Psi_j \rangle = \frac{1}{2}$$

il vient,

$$\langle P_i \rangle = \langle P'_G \rangle + \langle P'_s \rangle \quad (47)$$

$$\text{avec} \quad \langle P'_G \rangle = \frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{H_2} \times E \sin^2 \theta_s \quad (47a)$$

$$\langle P'_s \rangle = \frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{2\alpha(Tc - T) + H_1} \times E \quad (47b)$$

L'amplitude des mécanismes de relaxation présents dans la phase TGB est par conséquent :

$$\hat{\epsilon}'_{TGBc} = \hat{\epsilon}'_s + \hat{\epsilon}'_G$$

$$\text{avec,} \quad \begin{cases} \hat{\epsilon}'_G = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{H_2} \sin^2 \theta_s & (48) \\ \hat{\epsilon}'_s = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{2\alpha(Tc - T) + H_1} & (49) \end{cases}$$

Nous reconnaissons l'expression d'une moitié de mode de Goldstone,  $\hat{\epsilon}'_G$ , limitée par le paramètre  $H_2$  et fortement atténué par le facteur  $\sin^2 \theta_s$ . Le facteur  $\sin^2 \theta_s$  provient d'une double projection : celle du champ de mesure dans le plan des couches smectiques donnant la composante efficace  $E_{\text{eff}} (= E_{x_j} \sim E \sin \theta_s)$  suivie de celle de la polarisation induite, (proportionnelle à  $E_{x_j}$ ), dans la direction de mesure, ici ( $OY_0$ ) ; d'où :

$$\langle P_i \rangle \sim E_{\text{eff}} \sin \theta_s \sim E \sin^2 \theta_s$$

A ce résidu du mode de Goldstone vient s'ajouter un demi mode mou,  $\hat{\epsilon}'_s$ , limité par le paramètre  $K_{11}$  dont nous montrons le lien avec les déformations microscopiques de type "splay" dans le paragraphe III.2.

### III.1.3 Résultats en phase TGBA - Régime statique

Dans le cas de la phase TGBA, le système de deux équations à deux inconnues ( $\varphi_i$  et  $\theta_i$ ) à résoudre devient d'après les conditions (40) et les équations (44) et (45) :

$$\begin{cases} \epsilon_0 \chi C E \cos \Psi_j \theta_i \sin \varphi_i = 0 \\ \left( a - \epsilon_0 \chi C^2 + H_1 \cos^2 \varphi_i + H_2 \sin^2 \varphi_i \right) \theta_i = \epsilon_0 \chi C E \cos \Psi_j \end{cases}$$

La solution de ce système est :

$$(**) \quad \begin{cases} \varphi_i = 0 \\ \theta_i = \frac{\epsilon_0 \chi C E}{\alpha(T - Tc) + H_1} \cos \Psi_j \end{cases}$$

Le champ perturbateur  $\vec{E}_{Y_0}$  induit donc dans la phase A un mode d'inclinaison dans le plan ( $XZ_j$ ) contenant l'axe de torsion.

La polarisation moyenne  $\langle P_i \rangle$  associée est :

$$\begin{aligned} \langle P_i \rangle &= \langle P_{Y_0} \rangle_i = \epsilon_0 \chi C \langle \theta_i \cos \Psi_j \rangle \\ \Rightarrow \langle P_i \rangle &= \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_0 \chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + H_1} \times E, \end{aligned}$$

d'où l'expression de l'amplitude du mode mou :

$$\boxed{\hat{E}'_{TGBA} = \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_0 \chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + H_1}} \quad (50)$$

C'est un demi mode mou qui est induit en TGBA lorsque le champ  $\vec{E}_{Y_0}$  y est appliqué. Ce mode est en fait la prolongation de celui trouvé précédemment en phase TGBC ( $\hat{E}'_s$ , cf § III.1.2). L'amplitude associée à ce mode décroît dans la phase C à l'approche de la transition TGBC-TGBA, passe par un maximum à cette transition ( $\hat{E}'_s(T_c) = \hat{E}'_{TGBA}(T_c) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{H_1}$ ), puis se met à diminuer dans la phase A.

Nous constatons que ce mode mou n'est plus limité par le paramètre élastique  $H_2$  comme celui rencontré en TGBA dans la première géométrie (où le champ appliqué est suivant l'axe de torsion, paragraphe II, Partie 2) mais par le paramètre élastique  $H_1$ . La nature du paramètre intervenant dans l'expression de  $\hat{E}$  semble liée à la direction suivant laquelle les molécules s'inclinent (perpendiculairement à OX dans la première géométrie et suivant OX dans la seconde géométrie). Une inclinaison des molécules dans une direction différente entraîne en fait des déformations du champ directeur dans les blocs qui sont elles mêmes différentes : des déformations de "twist" pour la première géométrie ( $H_2 \sim K_{22}$ ) et comme nous le verrons, des déformations de "splay" pour la seconde géométrie ( $H_1 \sim K_{11}$ ).

#### III.1.4. Régime dynamique

En passant en régime dynamique ( $\vec{E}_{Y_0}(t) = E_{Y_0} e^{j\omega t}$ ), nous pouvons calculer les fréquences de relaxation des mécanismes de relaxation diélectrique existant dans les phases TGBC et TGBA.

### III.1.4.1. Fréquences de relaxation en phase TGBC

Au demi mode de Goldstone en TGBC est associée l'équation des couples :

$$H_2 \sin \theta_s \varphi_i - \varepsilon_0 \chi_{CE} \sin \theta_s \sin \Psi_j = -j\omega \gamma_G \varphi_i \quad (51)$$

d'où,

$$\varphi_i = \frac{\varepsilon_0 \chi_{CE}}{H_2} \sin \Psi_j \times \left( \frac{1}{1 + j\omega / \omega_G} \right)$$

avec

$$\omega_G = \frac{H_2}{\gamma_G}$$

Nous en déduisons l'expression de la fréquence de relaxation du demi mode de Goldstone en phase TGBC :

$$\boxed{fc'_G = \frac{H_2}{2\pi\gamma_G}} \quad (52)$$

qui a la même forme que celle du mode de Goldstone de la première géométrie.

En ce qui concerne le demi mode mou de la phase C, l'équation des couples s'écrit :

$$\{H_1 + 2\alpha(T_c - T)\}\theta_i - \varepsilon_0 \chi_{CE} \cos \Psi_j = -j\omega \gamma_s \theta_i \quad (53)$$

d'où la fréquence critique du demi mode mou associé :

$$\boxed{fc'_s = \frac{2\alpha(T_c - T) + H_1}{2\pi\gamma_s}} \quad (54)$$

### III.1.4.2. Fréquence de relaxation en phase TGBA

L'équation des couples relative au mode mou de la phase TGBA étant :

$$\{\alpha(T - T_c) + H_1\}\theta_i - \varepsilon_0 \chi_{CE} \cos \Psi_j = j\omega \gamma_s \theta_i,$$

en suivant la même démarche que précédemment, nous aboutissons à l'expression de la fréquence critique suivante :

$$\boxed{fc'_{TGBA} = \frac{\alpha(T - T_c) + H_1}{2\pi\gamma_s}} \quad (55)$$

### III.2. Approche microscopique : signification microscopique du terme $H_1$

Nous avons montré que  $H_2$  traduit les déformations de type "twist" ( $K_{22}$ ) induit dans les blocs TGB par l'ancrage des molécules existant au niveau des joints de grains. Nous montrons à présent que  $H_1$  rend compte des déformations de type "splay" (*figures III.2-1 et III.2-2*)

#### III.2.1. Modes diélectriques de la phase TGBC

Dans la phase TGBC, un champ  $\vec{E}_{Y_0}$  induit à la fois un mode de rotation ( $\varphi_i$ ) et un mode d'inclinaison ( $\theta_i$ ) (cf § III.1.2). Ces mouvements induits ne sont pas homogènes ; les conditions sur les variables  $\varphi_i$  et  $\theta_i$  sont alors :

$$\frac{d\varphi_i}{dX} \neq 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\theta_i}{dX} \neq 0$$

Le développement à l'ordre le plus petit de l'énergie élastique  $\mathcal{E}_{\text{élast}}$  associée (à partir de la formule (28)) donne :

$$\mathcal{E}_{\text{élast}}^{(0)} = \frac{1}{2} K_{22} \sin^2 \theta_s \left( \frac{d\varphi_i}{dX} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{11} \left( \frac{d\theta_i}{dX} \right)^2 \quad (56)$$

D'après cette énergie  $\mathcal{E}_{\text{élast}}^{(0)}$ , rotation  $\varphi_i$  et inclinaison  $\theta_i$  sont deux effets indépendants l'un de l'autre. Ce n'est qu'en poussant le calcul à l'ordre supérieur qu'il est possible de mettre en évidence les interactions existant entre eux :

$$\mathcal{E}_{\text{int}}^{(1)} = \left[ (K_{22} - K_{11}) \sin \theta_s \cos \theta_s \varphi_i \right] \left( \frac{d\theta_i}{dX} \right) \times \left( \frac{d\varphi_i}{dX} \right), \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_{\text{int}}^{(1)} \ll \mathcal{E}_{\text{élast}}^{(0)}$$

$$\text{(cf Annexe 1, cas où } \frac{d\theta_i}{dX} \neq 0 \text{ et } \frac{d\varphi_i}{dX} \neq 0 \text{ et étant donné } \theta_i \text{ et } \varphi_i \ll 1)$$

Dans la suite, nous pourrions donc considérer, qu'en première approximation, les deux modes induits sont découplés.



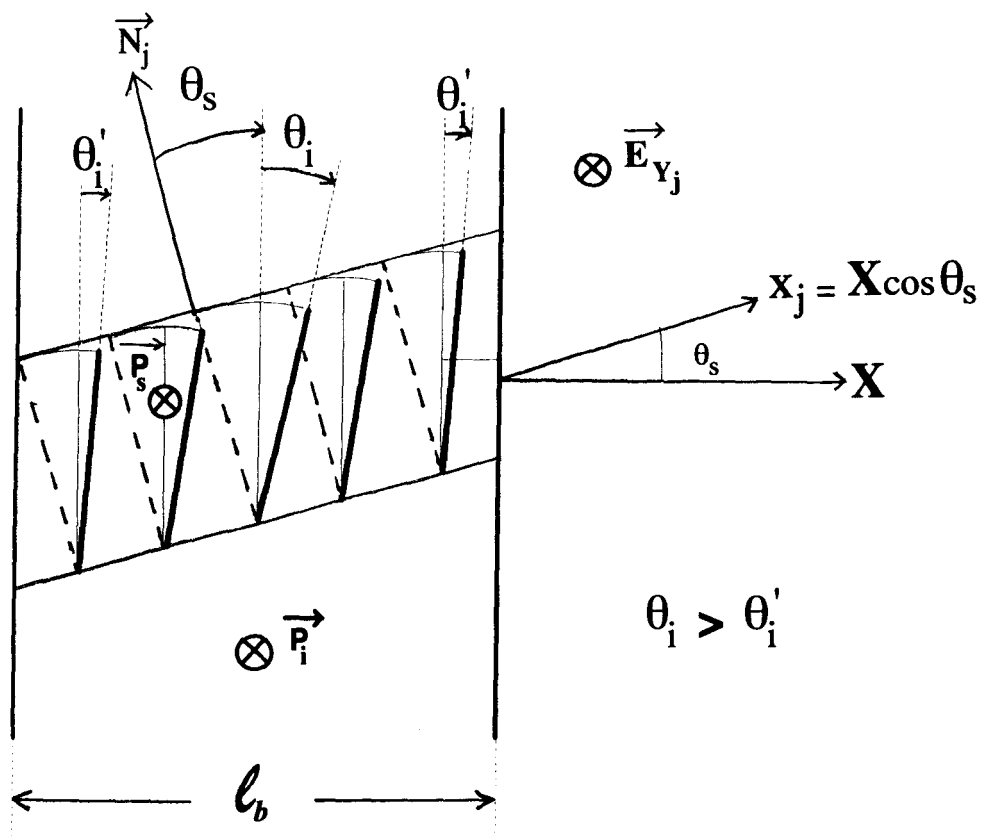


Figure III.2-1 : Déformation en éventail (splay) des molécules dans le bloc  $n^j$  de la phase TGBC

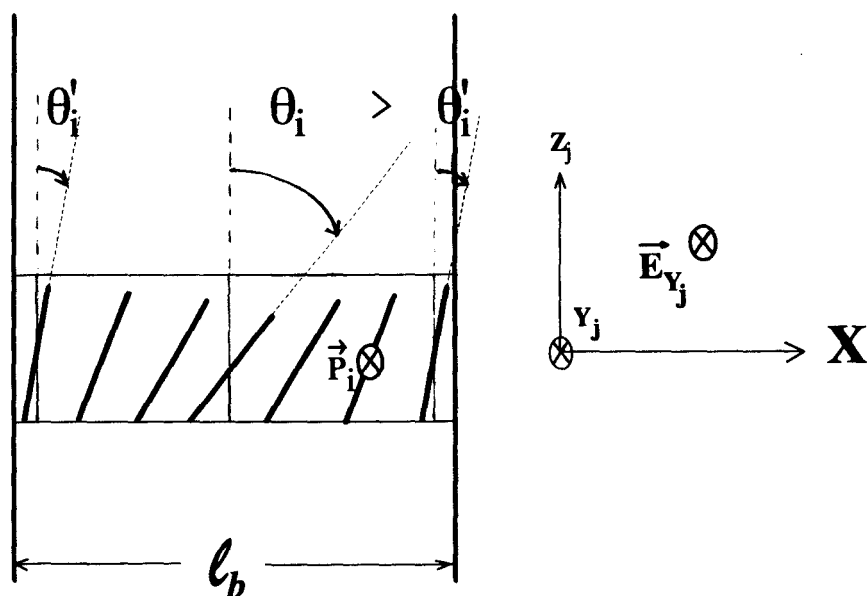


Figure III.2-2 : Déformation en éventail (splay) des molécules dans le bloc  $n^j$  de la phase TGBA

Des minimisations de la densité d'énergie libre  $f$  (dans laquelle l'expression de  $\mathcal{E}_{\text{élast}}^{(0)}$  a été injecté), sont extraites les deux équations suivantes dont le sens est explicité dans les deux paragraphes qui suivent :

$$K_{22} \sin^2 \theta_s \frac{d^2 \varphi}{dX^2} = \varepsilon_0 \chi C E \left[ \sin \varphi \cos \Psi_j - \cos \varphi \sin \theta_s \sin \Psi_j \right] \theta \quad (56a)$$

(minimisation par rapport à  $\varphi$ )

$$K_{11} \frac{d^2 \theta}{dX^2} = \left( a - \varepsilon_0 \chi C^2 \right) \theta + b \theta^3 - \varepsilon_0 \chi C E \left[ \cos \varphi \cos \Psi_j - \sin \varphi \sin \theta_s \sin \Psi_j \right] \quad (56b)$$

(minimisation par rapport à  $\theta$ )

### III.2.1.1. Mode de Goldstone résiduel en phase TGBC

L'équation (56a) donne l'effet de rotation  $\varphi_i(X)$  dans les blocs TGBC entraînant une déformation du champ directeur de type twist ( $K_{22}$ ). L'angle  $\theta$ , dans ce cas, peut être assimilé à  $\theta_s$  si l'on suppose qu'il y a absence de couplage entre les deux modes. La nouvelle écriture de cette équation est alors :

$$K_{22} \sin^2 \theta_s \left( \frac{d^2 \varphi_i}{dX^2} \right) \approx \varepsilon_0 \chi C \theta_s E \left[ \varphi_i \cos \Psi_j - \sin \Psi_j \right] \quad (56a)\text{bis}$$

(où l'on a approximé  $\sin \varphi_i$  à  $\varphi_i$  et  $\cos \varphi_i$  à 1)

Considérons d'abord les blocs TGBC respectant la condition  $\Psi_j = k\pi$  ( $k \in \mathbb{N}$ ) ; l'équation (56a)bis donne l'égalité :

$$K_{22} \sin^2 \theta_s \frac{d^2 \varphi_i}{dX^2} \approx \varepsilon_0 \chi C \theta_s E \varphi_i$$

La solution de cette équation différentielle est de type exponentielle

$$\varphi_i(X) = A e^{-rX} + B e^{+rX} ;$$

en considérant les conditions limites relatives à un ancrage de force quelconque  $\beta$  ( $\beta \leq 1$ ):

$$\varphi_i \left( \pm \frac{1}{2} \frac{\ell_b}{\sqrt{\beta}} \right) = 0,$$

il vient, 
$$\varphi_i(X) = 0, \quad \forall X \in \left[ -\frac{\ell_b}{2}, +\frac{\ell_b}{2} \right]$$

(étant donné des coefficients A et B qui sont nuls)

Il n'y a donc pas d'effet de rotation dans les blocs  $\Psi_j = k\pi$  ; ce qui est normal pour des blocs où la polarisation spontanée  $\vec{P}_s$  est strictement parallèle (ou antiparallèle) au champ appliqué  $\vec{E}_{Y_0}$ .

Etudions, ensuite, les blocs restants pour lesquels  $\Psi_j \neq k\pi$ . L'équation (56a)bis devient :

$$K_{22} \sin^2 \theta_s \frac{d^2 \varphi}{dX^2} \approx \varepsilon_0 \chi C \theta_s E \sin \theta_s \sin \Psi_j$$

(où n'a été gardé au second membre que le terme prépondérant)

Nous avons déjà eu l'occasion de rencontrer une équation différentielle de ce type en phase TGBC, dans le cas d'un champ appliqué parallèlement à l'axe de torsion (équation (31)). La solution est de type parabolique :

$$\varphi_i(X) = -\frac{\varepsilon_0 \chi C}{K_{22}} E \sin \Psi_j \left[ X^2 - \frac{\ell_b^2}{2\beta} \right]$$

De cette expression, nous pouvons remonter à la polarisation moyenne induite associée au mode de Goldstone :

$$\begin{aligned} \langle P_i \rangle &= \langle P_{Y_0} \rangle_i = \varepsilon_0 \chi C \theta_s \langle \sin \Psi_j \varphi_i \rangle \\ \Rightarrow \langle P_i \rangle &= \frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{K_{22}} E \sin^2 \theta_s \left\langle X^2 - \frac{\ell_b^2}{2\beta} \right\rangle, \\ \text{d'où,} \quad \langle P_i \rangle &= \frac{1}{2} (\varepsilon_0 \chi C)^2 \sin^2 \theta_s \times \frac{\ell_b^2}{12\beta K_{22}} \times E \end{aligned} \quad (57)$$

Par identification avec l'expression déterminée à l'aide du modèle macroscopique  $\langle P'_G \rangle$  (formule (47a)), nous aboutissons de nouveau à la définition du paramètre élastique  $H_2$  :

$$H_2 = \beta \times \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}$$

### III.2.1.2. Demi mode mou en phase TGBC

L'effet d'inclinaison induit par le champ  $\vec{E}_{Y_0}$  dans les blocs TGBC est décrit par l'équation (56b) ; nous constatons que cet effet est lié à une déformation de type "splay" ( $K_{11}$ ). Les conditions sur les variables  $\theta$  et  $\varphi$  associées sont (figure III.2-1) :

$$\theta = \theta_s + \theta_i \quad \text{et} \quad \varphi = 0,$$

d'où la nouvelle expression de (56b) :

$$K_{11} \frac{d^2\theta_i}{dX^2} \approx 2\alpha(T_c - T) - \varepsilon_0\chi C E \cos\Psi_j \quad (56b)\text{bis}$$

L'équation (56b)bis obtenue est de même type que celle rencontrée dans le cas du mode mou en phase TGBA (champ  $\vec{E}_X$  suivant l'axe de torsion, équation (36)). La solution en cosinus hyperbolique est :

$$\theta_i(X) = e' \times E \cos\Psi_j \times \left[ 1 - \frac{\text{ch}\frac{X\xi'}{\ell'_b}}{\text{ch}\frac{\xi'}{2}} \right]$$

en ayant pris comme conditions limites (relatives à un ancrage de degré  $\beta \leq 1$ ) :

$$\theta_i\left(\pm\frac{\ell'_b}{2}\right) = 0 \quad \text{avec} \quad \ell'_b = \frac{\ell_b}{\sqrt{\beta}}$$

et en posant  $e' = \frac{\varepsilon_0\chi C}{2\alpha(T_c - T)}$ , le coefficient électroclinique caractéristique de tout mode d'inclinaison dans une phase C (le facteur 2 qui vient pondérer le terme thermique n'intervenait pas en phase TGBA),

ainsi que,  $\xi' = \frac{\ell'_b}{\lambda_1}$  avec  $\lambda_1 = \sqrt{\frac{K_{11}}{2\alpha(T_c - T)}}$  une longueur caractéristique.

En utilisant la même démarche que celle du paragraphe II.2.2, nous aboutissons aux expressions suivantes de la polarisation moyenne induite :

$$\text{loin de la transition } (\xi' \rightarrow \infty), \quad \langle P_i \rangle \approx \frac{1}{2} \times \frac{(\varepsilon_0\chi C)^2}{2\alpha(T_c - T)} \times E \quad (58)$$

$$\text{près de la transition } (\xi' \rightarrow 0), \quad \langle P_i \rangle \approx \frac{1}{2} \times (\varepsilon_0\chi C)^2 \times \frac{\ell_b^2}{12\beta K_{11}} \times E \quad (59)$$

où le facteur  $\frac{1}{2}$  provient de la moyenne faite sur  $\cos^2\Psi_j$  (le champ efficace, à l'origine du mode mou, étant la composante  $E \cos\Psi_j$  du champ appliqué).

De la comparaison des expressions (58) et (59) avec l'expression  $\langle P_s' \rangle$  du modèle macroscopique (formule (47b)), nous mettons en évidence le lien existant entre le paramètre élastique  $H_1$  et les déformations du type splay du champ directeur dans les blocs TGBC (figure III.1.1) :

$$H_1 = \beta \times \frac{12K_{11}}{\ell_b^2}$$

Nous retrouvons, par ailleurs, pour  $H_1$  des dépendances vis à vis de la largeur des blocs et de la force de l'ancrage identiques à celles du paramètre élastique  $H_2$ .

### III.2.2. Demi mode mou de la phase TGBA

Dans la phase TGBA, où le champ  $\vec{E}_{Y_0}$  (du moins sa composante efficace  $E \cos \Psi_j$ ) est à l'origine d'un demi mode d'inclinaison, les conditions sur les variables sont (*figure III.2-2*) :

$$\frac{d\theta_i}{dX} \neq 0 \quad \text{et} \quad \varphi_i = -\frac{\pi}{2}$$

Le terme de l'énergie élastique microscopique prépondérant dans ce cas de figure est (d'après l'expression (28)) :

$$\mathcal{E}_{\text{élast}}^{(0)} = \frac{1}{2} K_{11} \left( \frac{\partial \theta_i}{\partial X} \right)^2$$

L'équation des couples qui en découle est alors (minimisation de l'énergie libre par rapport à  $\theta$ ) :

$$K_{11} \frac{d^2 \theta_i}{dX^2} = \alpha(T - T_c) - \varepsilon_0 \chi C E \cos \Psi_j \quad (60)$$

comme pour le demi mode mou en phase TGBC, les mouvements induits  $\theta_i$  sont liées à des déformations de type splay ( $K_{11}$ ).

En suivant la démarche déjà décrite précédemment, nous pouvons retrouver les valeurs extrêmes de la polarisation moyenne induite en phase TGBA par le champ  $\vec{E}_{Y_0}$  :

$$\text{loin de la transition,} \quad \langle P_i \rangle \approx \frac{1}{2} \times \frac{(\varepsilon_0 \chi C)^2}{\alpha(T - T_c)} \times E \quad (61)$$

$$\text{près de la transition,} \quad \langle P_i \rangle \approx \frac{1}{2} \times (\varepsilon_0 \chi C)^2 \times \frac{\ell_b^2}{12\beta K_{11}} \times E \quad (62)$$

et remonter ainsi de nouveau à la définition microscopique du paramètre élastique  $H_1$ :

$$H_1 = \beta \times \frac{12K_{11}}{\ell_b^2} \quad (63)$$

## IV. Synthèse des résultats du modèle théorique

### IV.1. Amplitudes et fréquences de relaxation dans le cas d'un champ parallèle à l'axe de torsion

Grâce au modèle théorique que nous avons développé dans cette Partie 2, nous avons pu établir que dans le cas d'un champ parallèle à l'axe de torsion ( $\vec{E}_X$ ), c'est un mode de type Goldstone qui est induit en phase TGBC et un mode de type mou en phase TGBA. Ces deux modes sont limités par une grandeur élastique ( $H_2 = \frac{12\beta K_{22}}{\ell_b^2}$ ). L'origine de cette grandeur sont les déformations de "twist" ( $K_{22}$ ) du champ directeur  $\vec{n}_j$  dues à la présence d'ancrage (de force  $\beta$ ) au niveau des joints de grains à une distance finie les uns des autres ( $\ell_b$ ).

Le tableau IV.1-1 donne les amplitudes et fréquences critiques associées aux modes de Goldstone et mou cités.

$\vec{E} // (OX)$	TGBC	TGBA
$\hat{\epsilon}$	$\frac{\epsilon_0(\chi C)^2 \cos^2 \theta_s}{\beta \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}}$	$\frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + \beta \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}}$
$f_c$	$\frac{\beta \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}}{2\pi\gamma_G}$	$\frac{\alpha(T - T_c) + \beta \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}}{2\pi\gamma_s}$

Tableau IV.1-1 : Amplitudes  $\hat{\epsilon}$  et fréquences de relaxation  $f_c$  du mode de Goldstone en phase TGBC et du mode mou en phase TGBA ( $\vec{E} // OX$ )

## IV.2. Amplitudes et fréquences de relaxation dans le cas d'un champ perpendiculaire à l'axe de torsion

Si le champ est perpendiculaire à l'axe de torsion ( $\vec{E}_{Y_0}$ ) (tableau IV.2-1), les modes induits en phase TGBC sont, d'une part, une fraction (en  $\sin^2\theta_s$ ) d'un demi mode de Goldstone limité comme précédemment par la grandeur élastique  $H_2$ , d'autre part un demi mode mou qui, lui, est limité par une seconde grandeur élastique  $H_1$  liée microscopiquement à des déformations de "splay" du champ directeur.  $H_1$  dépend également de la force de l'ancrage  $\beta$  au niveau des joints de grains et de la distance  $\ell_b$  les séparant ( $=\beta \times \frac{12K_{11}}{\ell_b^2}$ ). Dans la phase TGBA, la fraction du mode de Goldstone disparaît mais le demi mou reste présent.

$\vec{E} \perp OX$	TGBC	TGBA
$\hat{\epsilon}$	$\frac{1}{2} \frac{\epsilon_0(\chi C)^2 \sin^2\theta_s}{\beta \frac{12K_{11}}{\ell_b^2}} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{2\alpha(T_c - T) + \beta \frac{12K_{11}}{\ell_b^2}}$	$\frac{1}{2} \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + \beta \frac{12K_{11}}{\ell_b^2}}$
$f_c$	$\frac{\beta \frac{12K_{22}}{\ell_b^2}}{2\pi\gamma_G} + \frac{2\alpha(T_c - T) + \beta \frac{12K_{11}}{\ell_b^2}}{2\pi\gamma_s}$	$\frac{\alpha(T - T_c) + \beta \frac{12K_{11}}{\ell_b^2}}{2\pi\gamma_s}$

Tableau IV.2-1 : Amplitudes  $\hat{\epsilon}$  et fréquences critiques  $f_c$  de la fraction du mode de Goldstone et du demi mode mou en phase TGBC, ainsi que du demi mode mou en phase TGBA ( $\vec{E} \perp OX$ )

## Annexes de la Partie 2

**Annexe 1** : Développement au second ordre en  $\varphi_i$  et  $\theta_i$  de l'énergie élastique microscopique  $\mathcal{E}_{\text{élast}}$  (formule (28)) en phase TGBC :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{élast}} = & \frac{1}{2} \left[ K_{22} \sin^2 \theta_s + K_{22} \{ 2 \cos \theta_s \sin \theta_s \} \theta_i + \left\{ (K_{33} - 2K_{22}) \sin^2 \theta_s + K_{22} \cos^2 \theta_s \right\} \theta_i^2 \right. \\ & \left. + \left\{ K_{11} \cos^2 \theta_s - K_{22} (1 + \sin \theta_s + 2 \sin^3 \theta_s) \sin^2 \theta_s \right\} \varphi_i^2 \right] \times \left( \frac{d\varphi_i}{dX} \right)^2 \\ & + \frac{1}{2} \left[ K_{11} + (K_{33} - K_{11}) \theta_i^2 + (K_{22} - K_{11}) \cos^2 \theta_s \varphi_i^2 \right] \times \left( \frac{d\theta_i}{dX} \right)^2 \\ & + \left[ (K_{22} - K_{11}) \sin \theta_s \cos \theta_s \varphi_i + \left\{ (K_{22} - K_{11}) \cos^2 \theta_s - 2K_{22} \sin^2 \theta_s \right\} \theta_i \varphi_i \right] \frac{d\theta_i}{dX} \times \frac{d\varphi_i}{dX} \end{aligned}$$

si  $\vec{E} // OX$ , mode de Goldstone, alors :

$$\frac{d\theta_i}{dX} = 0, \theta_i = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\varphi_i}{dX} \neq 0, \varphi_i \neq 0$$

si  $\vec{E} \perp OX$ , mode de Goldstone + mode mou, alors :

$$\frac{d\theta_i}{dX} \neq 0, \frac{d\varphi_i}{dX} \neq 0 \quad \text{et} \quad \theta_i \neq 0, \varphi_i \neq 0.$$

**Annexe 2** : Développement au second ordre en  $\theta_i$  de l'énergie élastique  $\mathcal{E}_{\text{élast}}$  (formule (28)) en phase TGBA :

$$\mathcal{E}_{\text{élast}} = \frac{1}{2} \left[ K_{11} \cos^2 \varphi_i + K_{22} \sin^2 \varphi_i + \left\{ -K_{11} \cos \varphi_i + K_{33} \cos^2 \varphi_i \right\} \theta_i^2 \right] \left( \frac{d\theta_i}{dX} \right)^2$$

si  $\vec{E} // OX$ , mode mou (avec inclinaison induite dans le plan  $(Y_j Z_j)$  des joints de grain), alors :

$$\frac{d\theta_i}{dX} \neq 0, \theta_i \neq 0 \quad \text{et} \quad \varphi_i = -\frac{\pi}{2}$$

si  $\vec{E} \perp OX$ , mode mou (avec inclinaison induite dans le plan  $(XY_j)$  contenant l'axe de torsion), alors :

$$\frac{d\theta_i}{dX} \neq 0, \theta_i \neq 0 \quad \text{et} \quad \varphi_i = 0$$



## ***PARTIE 3***

## Partie 3

# Résultats expérimentaux

Les mesures de relaxation diélectrique ont été menées sur les 4 composés et un mélange de la série bifluorée  $nF_2BTFO_1M_7$  ( $nF_2 = 9F_2, 10F_2, 11F_2, 12F_2$  et mélange 9-10F<sub>2</sub> à 19,9 % en 9F<sub>2</sub>). Nous en avons déjà développé les propriétés de torsion dans la Partie 1. Dans cette troisième partie, nous allons en présenter les caractéristiques diélectriques, en particulier, dans les phases TGBA et TGBC.

Après avoir présenté la technique expérimentale utilisée (analyse par spectroscopie diélectrique), nous précisons l'intérêt que présente chaque composé et mélange pour cette étude.

Nous exposons ensuite les résultats obtenus à l'aide d'échantillons planaires pour lesquels le champ électrique appliqué est parallèle à l'axe de torsion dans les phase N\*, TGBA et TGBC. Nous reportons aussi une expérience dans laquelle un champ statique suffisant fait basculer, en phase TGBC, l'axe hélicoïdal qui devient alors perpendiculaire au champ de mesure.

Nous discutons les résultats expérimentaux à la lumière de notre approche théorique (développée dans la Partie 2).

# I. Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique correspond à l'étude de l'interaction onde électromagnétique-matière. Appliquée aux cristaux liquides ferroélectriques, elle permet en particulier, de détecter les processus de relaxation discutés dans la Partie 2 et correspondants à l'inclinaison des molécules dans les couches smectiques (mode mou) ou à la rotation de ces molécules autour du cône (mode de Goldstone).

## I.1. Permittivité complexe et représentation Cole-Cole

La spectroscopie diélectrique est fondée sur la mesure de la permittivité complexe du matériau,  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$ , en fonction de la fréquence et à température fixée. Les parties réelle  $\epsilon'(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon''(\omega)$  sont des grandeurs macroscopiques dépendant du couplage entre le champ extérieur  $\vec{E}$  et les moments dipolaires permanents ou induits (formant la polarisation  $\vec{P}$  du système) présents dans le matériau ;  $\epsilon'(\omega)$  est la dispersion et  $\epsilon''(\omega)$  représente l'absorption liée aux pertes d'énergie dans le matériau. Lorsque la période du champ  $\vec{E}$  devient de l'ordre de grandeur de l'un des temps caractéristiques des moments dipolaires ( $\tau = 1/\omega \sim 1/\omega_c$ ), le mouvement correspondant ne contribue plus que partiellement à la polarisation  $\vec{P}$  du système. Un déphasage s'ensuit qui s'accompagne d'une absorption d'énergie par le matériau. Dès que les variations du champ deviennent trop rapides ( $\omega \gg \omega_c$ ), le mouvement se fige, ce qui conduit à l'annulation de la contribution correspondante dans  $\vec{P}$ .

Les mécanismes de relaxation peuvent être décrits sur la base du modèle de Debye [45]. Ce modèle aboutit aux relations :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j \frac{\omega}{\omega_c}} \quad (\text{a}),$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2} \quad (\text{b}),$$

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega / \omega_c}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2} \quad (\text{c}),$$

où  $\epsilon_\infty$  est la permittivité de fréquence infinie ( $\omega \rightarrow \infty$ ),  $\epsilon_s$  la permittivité statique ( $\omega \rightarrow 0$ ) et  $\omega_c$  la pulsation de relaxation.

La différence  $\epsilon_s - \epsilon_\infty$  donne l'amplitude  $\hat{\epsilon}$  du mécanisme de relaxation considéré (*figure I.1-1a*). La fréquence relative au maximum de l'absorption correspond, quant à elle, à la fréquence de relaxation  $f_c$  de ce mécanisme ( $f_c = \frac{\omega_c}{2\pi}$ ) (*figure I.1-1b*). Le graphe donnant  $\epsilon''(f)$  en fonction de  $\epsilon'(f)$  (obtenu en éliminant la fréquence) est un demi-cercle de rayon  $\frac{\hat{\epsilon}}{2}$  (*figure I.1-2*, appelé diagramme de Cole-Cole).

Expérimentalement, l'obtention d'un spectre diélectrique  $\epsilon''$  en fonction de  $\epsilon'$  qui serait un parfait demi-cercle est peu courante. Ainsi, lorsque plusieurs mécanismes de relaxation coexistent dans un cristal liquide et que la distribution de leurs fréquences critiques  $f_c$  est continue, une formule empirique de Cole-Cole est utilisée pour en tenir compte. Cette représentation fait intervenir un facteur de distribution  $\alpha$  dans la formule de la permittivité complexe [46] :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\hat{\epsilon}}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_c}\right)^{1-\alpha}} \quad (d)$$

Cela donne un spectre de Cole-Cole aplati au sommet (arc circulaire dissymétrique).

Lorsque les mécanismes de relaxation ont des fréquences critiques bien distinctes, la description complète des phénomènes nécessite l'utilisation d'une somme de mécanismes de type Debye (C) ou de type Cole-Cole (d).

$$\epsilon^* = \sum_i \epsilon^*(\omega, \omega_{c_i}, \alpha_i) \quad (e)$$

Deux autres représentations (que nous n'utilisons pas) existent pour les cristaux liquides : les représentations de Cole-Davidson [47] et d'Havriliak-Negami [48].

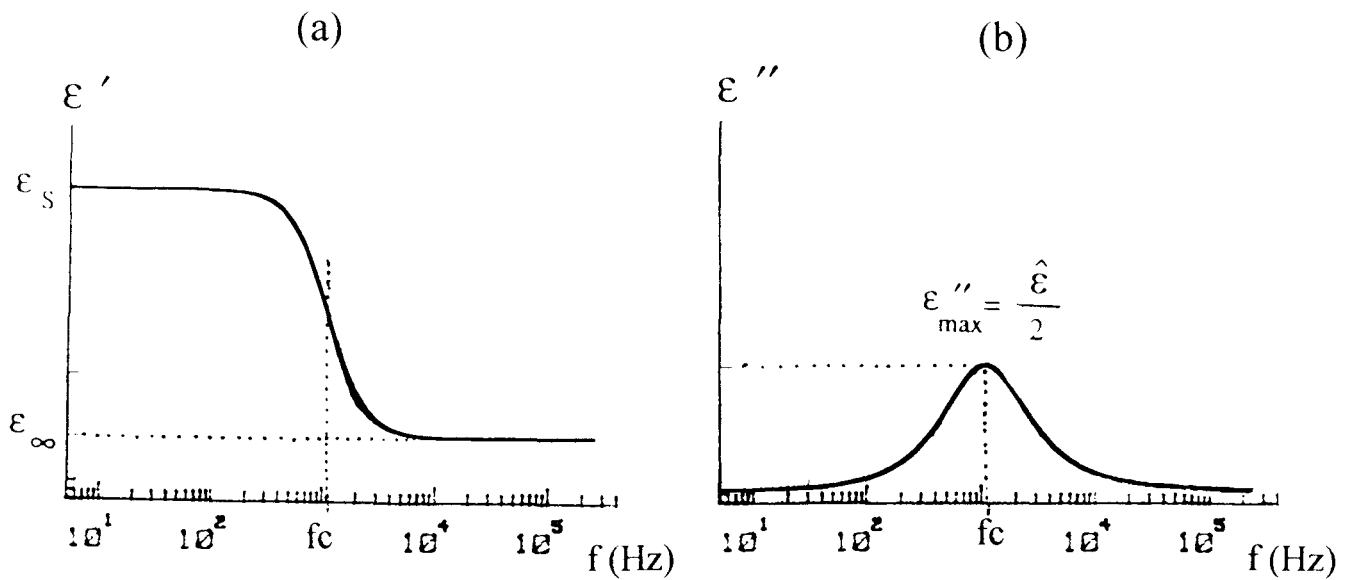


Figure I.1-1 : Spectres diélectriques donnant le comportement des parties (a) réelle  $\epsilon'$  et (b) imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité complexe  $\epsilon^*$  en fonction de la fréquence du champ appliqué ( $f = \frac{\omega}{2\pi}$ )

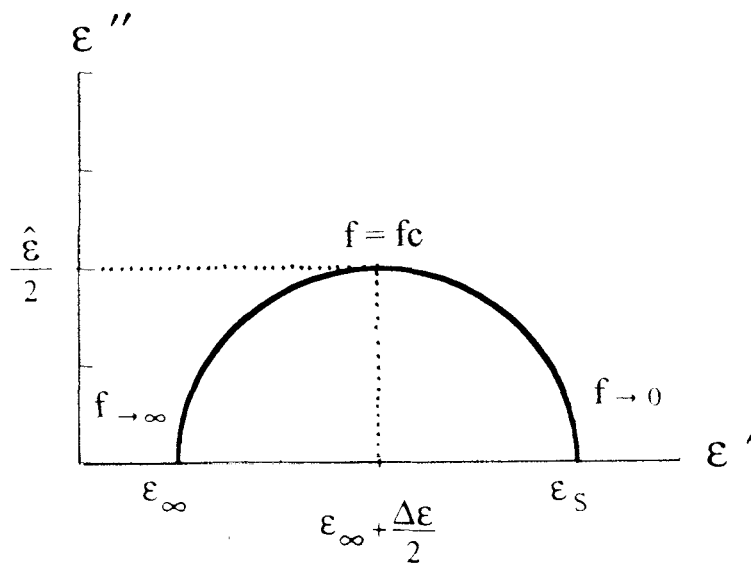


Figure I.1-2 : Diagramme Cole-Cole donnant  $\epsilon''(f)$  en fonction de  $\epsilon'(f)$

## I.2. Cellule de mesure

Le dispositif de mesure des propriétés diélectriques que nous avons utilisé a déjà fait l'objet d'une description complète dans le mémoire d'habilitation de Christian Legrand [49]. Nous en donnons ici une description rapide.

La cellule de mesure est constituée de deux lames de verres dont les faces en vis à vis sont conductrices (dépôt d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain, ITO, de  $5\Omega/\square$ ). La figure I.2-1 donne le schéma de principe de la cellule. La partie active (croisement des deux lames de verres) équivaut à un condensateur plan. Son épaisseur peut être modifiée à l'aide d'une vis micrométrique et évaluée à partir de la cellule vide :  $e = \frac{\epsilon_0 S}{C_a}$ , où  $C_a$  est la capacité active de la cellule,  $S$  la surface de la partie active ( $S = 25 \text{ mm}^2$ ) et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m}^2$ ).

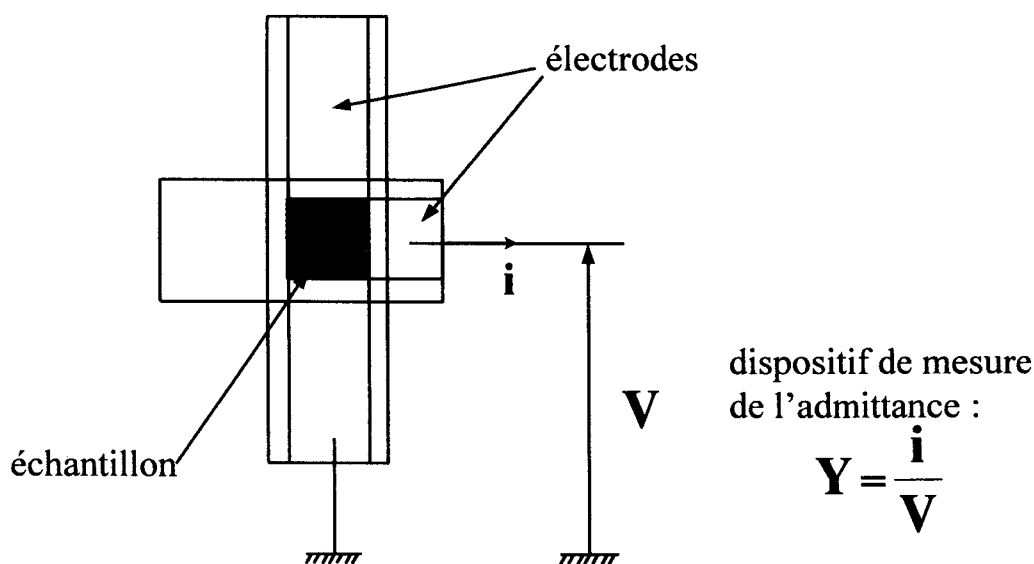


Figure I.2-1 : Schéma de principe de mesure des mécanismes de relaxation diélectrique

Le cristal liquide est introduit par capillarité dans la cellule. Les surfaces en regard ont été préalablement traitées au PVA, de manière à favoriser la géométrie plane. Par conséquent, le champ électrique de mesure (perpendiculaire aux électrodes du condensateur) est parallèle à l'axe de torsion dans les phases  $N^*$ , TGBA et TGBC ( $\vec{E} // OX$ ) et perpendiculaire à l'axe hélicoïdal dans la phase  $Sc^*$  ( $\vec{E} \perp Oz$ ). L'épaisseur de cellule choisie,  $25 \mu\text{m}$ , est suffisamment importante pour ne pas annuler la torsion dans les phases  $Sc^*$ , TGB et  $N^*$ . La tension de

mesure utilisée est de 1 volt efficace : elle est assez petite pour permettre une réponse linéaire du système

La cellule est reliée à un dispositif de mise en température régulé possédant une gamme de température allant de 0 à 150 °C. Elle est isolée de l'extérieur à l'aide de filtres anticaloriques permettant d'éviter les fuites de chaleur et de réduire ainsi les gradients de température au sein de l'échantillon.

La cellule étant transparente, il est possible de contrôler au microscope l'orientation de l'échantillon avant chaque mesure et de détecter optiquement les températures des transitions traversées.

Les mesures sont assurées par deux analyseurs d'impédances commerciaux HP 4192 A et HP 4191 A, fonctionnant respectivement dans la bande de fréquences 5 Hz-1,3 MHz et 1MHz-1GHz. Les mécanismes de relaxations qui nous intéressent (modes de relaxations mou et de Goldstone) appartiennent à la première gamme de fréquences. Un calculateur HP 9826 A permet l'automatisation complète de l'ensemble du dispositif : il pilote les analyseurs d'impédances, traite les informations transmises par ces derniers pour en déduire la permittivité complexe. Il permet également le tracé des spectres d'absorption et de dispersion, ainsi que des diagrammes Cole-Cole.

Sur la *figure 1.2-2*, nous donnons un exemple de spectres  $\epsilon'(f)$  et  $\epsilon''(f)$  obtenus en phase TGBC pour le composé bifluoré  $11F_2$  ( $T = 102,3$  °C). Le phénomène basse fréquence observé sur  $\epsilon''(f)$ , de pente négative égale à -1, correspond à la conductivité du matériau. Les cristaux liquides contiennent, en effet, des charges libres susceptibles de contribuer à l'absorption. Le phénomène haute fréquence présent aussi bien sur  $\epsilon'(f)$  que sur  $\epsilon''(f)$  est dû à la résistivité de la piste d'TTO (plus cette résistance est faible, plus cet artéfact est rejeté vers les hautes fréquences). La fréquence de coupure associée se trouve à une fréquence supérieure à 10 MHz pour des lames de  $5\Omega/\square$ . La *figure 1.2-3* fournit quant à elle quelques spectres Cole et Cole obtenus en phase TGBC.

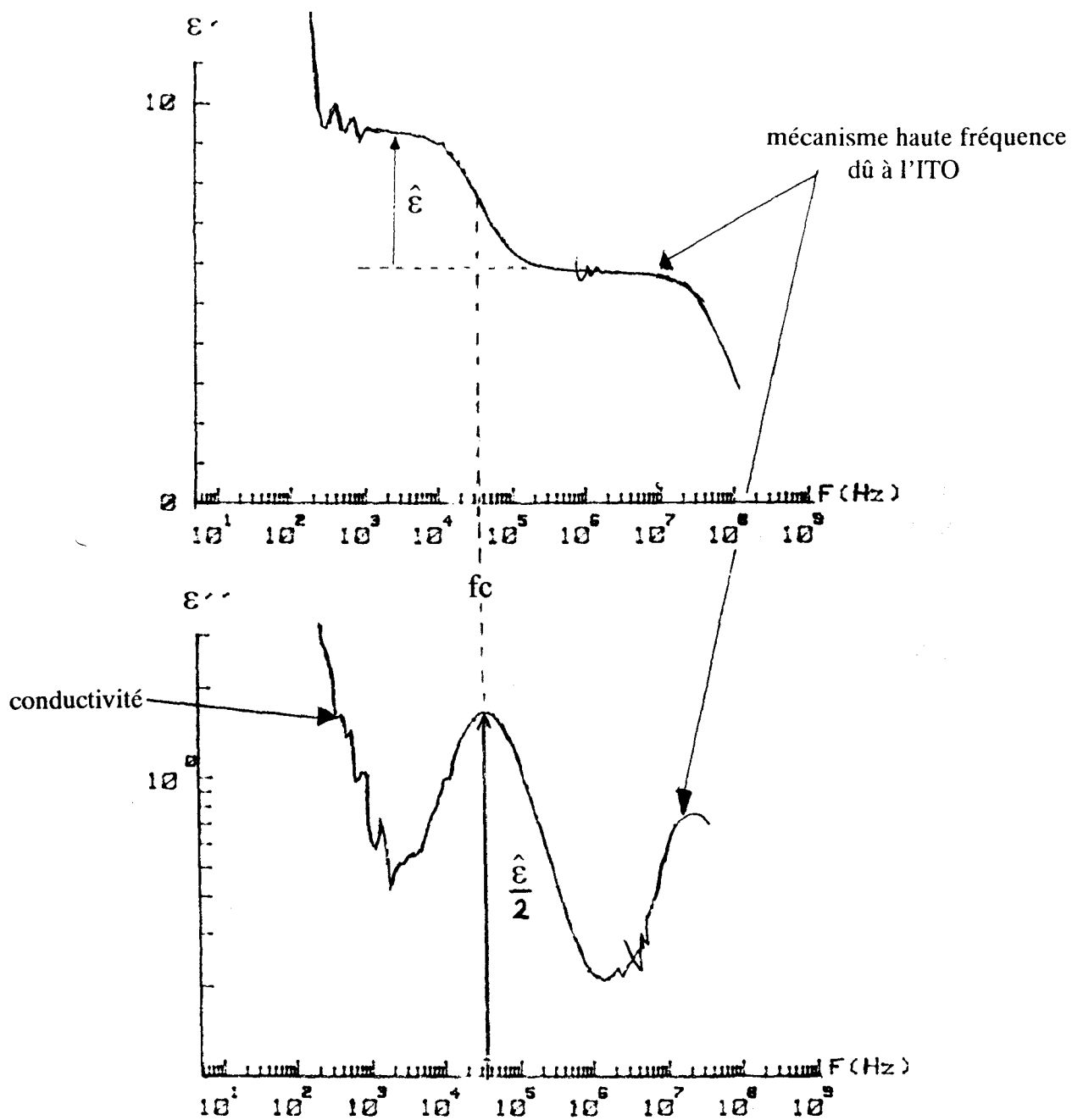


Figure I.2-2 : Exemple de spectres  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en phase TGBC du composé 11F2  
 ( $T = 102,3$  °C, mode de Goldstone)



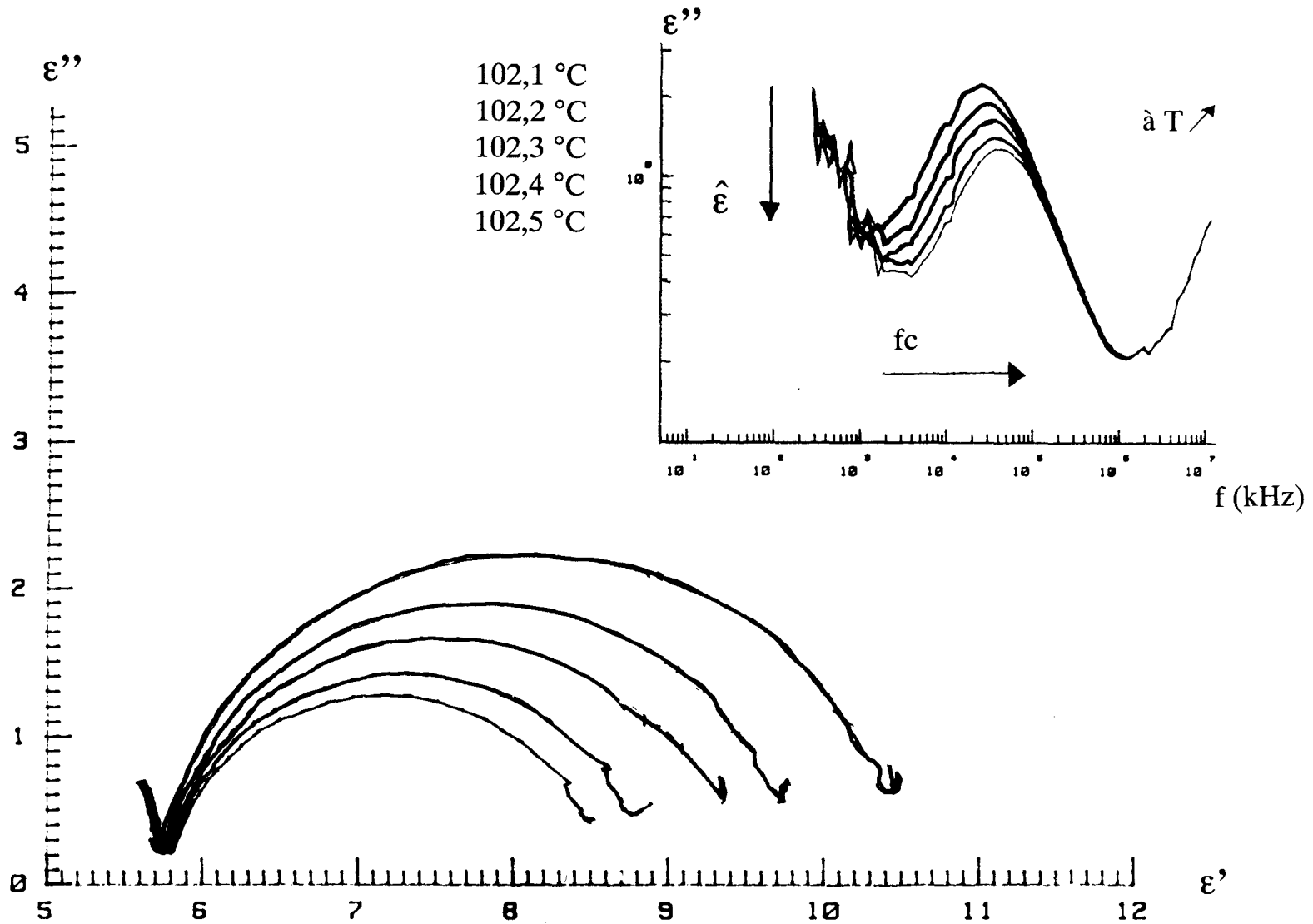


Figure 1.2-3 Spectres de Cole et Cole dans la plage d'existence de la phase TGBC du composé  $11F_2$  ( $T = 102.1$  à  $102.5^\circ C$ , planaire) ; en médaillon, spectres  $\epsilon''(f)$  associés. L'amplitude (resp. la fréquence de relaxation) est fonction décroissante (resp. croissante) de la température.

## II Intérêts des composés et mélange de la série bifluorée

La série bifluorée possède une riche palette de séquences de mésophases. Le tableau II.1 en rappelle le détail.

	Sc*	TGBC	SA	TGBA	N*
9F <sub>2</sub>	•	-	•	•	•
(9-10)F <sub>2</sub>	•	-	(•)	•	•
10F <sub>2</sub>	•	-	-	•	•
11F <sub>2</sub>	•	•	-	•	•
12F <sub>2</sub>	•	•	-	-	•

Tableau II.1 : Rappel des séquences de mésophases des 4 composés bifluorés et du mélange (9-10) F<sub>2</sub> ;

"(•)" signifie que la phase n'existe qu'au chauffage.

Les cinq successions de phases se distinguent les unes des autres par la présence ou l'absence des deux types de phases non inclinées SA et/ou TGBA (type "A"), ainsi que celles de la phase inclinée TGBC (type "C"). Toutes les séquences comprennent la mésophase basse température de type "C", Sc\*, et la phase haute température N\*.

La série bifluorée donne accès expérimentalement à la transition TGBC - TGBA sur laquelle se base notre modèle (séquence de l'homologue 11F<sub>2</sub>) avec un domaine TGBC suffisamment large. Il est ainsi possible de vérifier si effectivement un champ électrique appliqué suivant l'axe de torsion ( $\vec{E}/OX$ ) engendre un mode de Goldstone en phase TGBC c'est à dire un effet de rotation des molécules dans les blocs.

Par ailleurs, la présence simultanée des deux phases de type A, SA et TGBA, dans la même séquence de mésophases (cas de l'homologue 9F<sub>2</sub> et du mélange (9-10F<sub>2</sub>)) donne l'occasion de mettre en évidence l'influence des joints de grains sur le mode mou rencontré en TGBA (qui se traduit par la présence du paramètre élastique H<sub>2</sub> de notre modèle). Il en va de même pour la succession de phases de type "C", Sc\* - TGBC (homologues 11 et 12F<sub>2</sub>) : le mode de Goldstone attendu en phase TGBC devrait être fortement atténué par rapport au mode de Goldstone classique en phase Sc\*, toujours du fait de la structure par joints de grains.

Dans le cas d'un champ appliqué perpendiculairement à l'axe de torsion ( $\vec{E} \perp OX$ ), la théorie prévoit l'existence d'un demi mode mou et d'un mode de Goldstone résiduel en phase TGBC. Cette géométrie peut être obtenue expérimentalement dans cette phase à l'aide d'un champ électrique statique ; on peut vérifier si le mode de Goldstone est alors pratiquement supprimé.

Il est également possible d'étudier les conséquences de l'absence totale de phase de type "A" dans une séquence sur les propriétés diélectriques du mode mou de la phase N\* (séquence Sc\* - TGBC - N\* de l'homologue 12F<sub>2</sub>).

### III. Résultats obtenus pour les séquences de mésophases incluant la phase TGBA mais pas la phase TGBC

#### III.1. Homologue 10F<sub>2</sub>

La séquence de mésophases de l'homologue 10F<sub>2</sub> est : Sc\* - TGBA - N\*. D'autres composés mésogènes présentant la phase TGBA qui suit la phase Sc\* ont déjà fait l'objet d'études de relaxation diélectrique [50, 51,52]. Elles ont permis la mise en évidence d'un mode de type mou dans la phase TGBA.

Les résultats que nous allons présenter pour cet homologue correspondent à deux types de mesure faites soit en refroidissant l'échantillon à partir de la phase N\*, soit en le chauffant à partir de la phase Sc\*.

Cette étude apporte des informations intéressantes sur le mode mou de la phase TGBA et sur la transition Sc\*-TGBA.

#### III. 1.1. Résultats obtenus en refroidissant

Les figures III.1-1 et III.1-2 donnent respectivement les évolutions en fonction de la température de l'amplitude,  $\hat{\epsilon}(T)$ , et de son inverse  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  ainsi que de la fréquence critique,  $f_c(T)$ , du(des) mécanisme(s) de relaxation au(x)quel(s) est soumis l'échantillon 10F<sub>2</sub> au cours des mesures effectuées à température décroissante.

##### III. 1.1.1 Description des phénomènes

Dans la phase N\* (points expérimentaux non reportés sur les courbes III.1-1 et 2), s'initie un mécanisme de relaxation d'amplitude encore trop faible et trop proche en fréquence de l'artéfact haute fréquence dû à l'ITO pour être exploitable. Il le devient dès 105,7° C, température à laquelle l'échantillon a sans doute déjà transité dans la phase TGBA, ce qu'indique la réflexion sélective de lumière rouge. Nous attribuons ce mécanisme à un mode mou qui, né dans la phase N\*, continue à s'amplifier et à se déplacer vers les basses fréquences quand la température est abaissée. On passe ainsi d'une amplitude de  $\hat{\epsilon}_{TGBA} = 0,6$  et d'une fréquence critique de  $f_{c_{TGBA}} = 290$  kHz à 105,7°C (voisinage de la limite haute température de la phase TGBA), à une amplitude maximale de  $\hat{\epsilon}_{TGBA} = 11$  et une fréquence minimale de  $f_{c_{TGBA}} = 15$  kHz à 100,3°C (proximité de la limite basse température de la phase TGBA).

La transition TGBA-Sc\* intervient sur 0,2°C. L'observation de la texture au microscope montre la transformation progressive du TGBA en Sc\*.

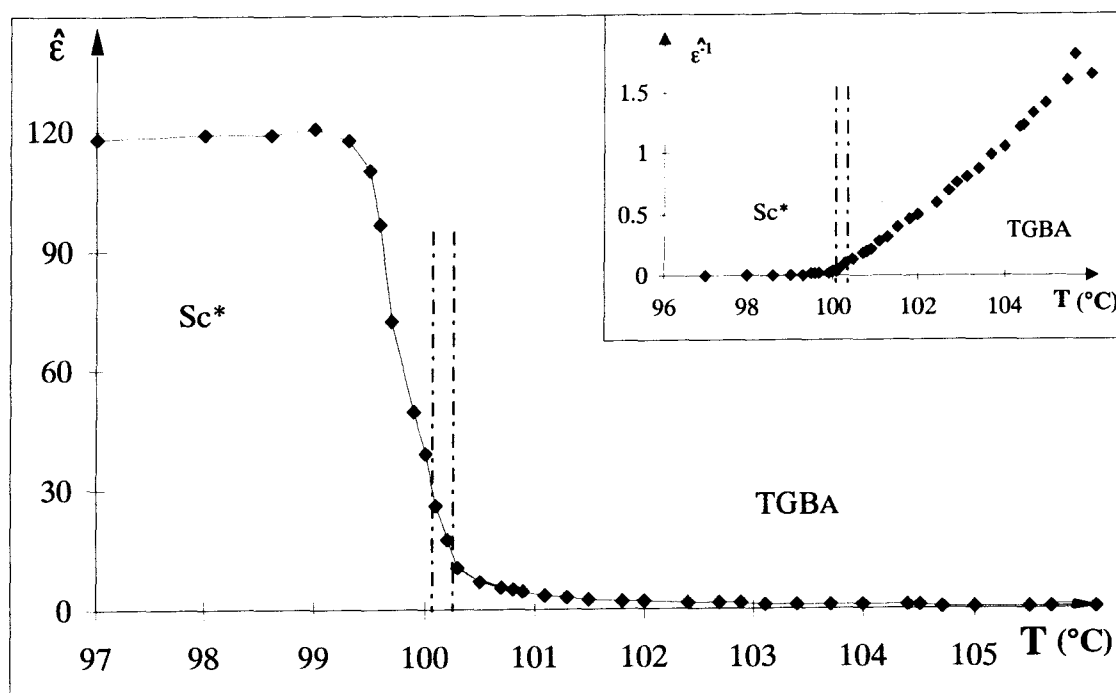


Figure III.1-1 : Variation thermique de l'amplitude  $\hat{\epsilon}(T)$  du composé 10F2; en médaillon : variation de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  (en refroidissant)

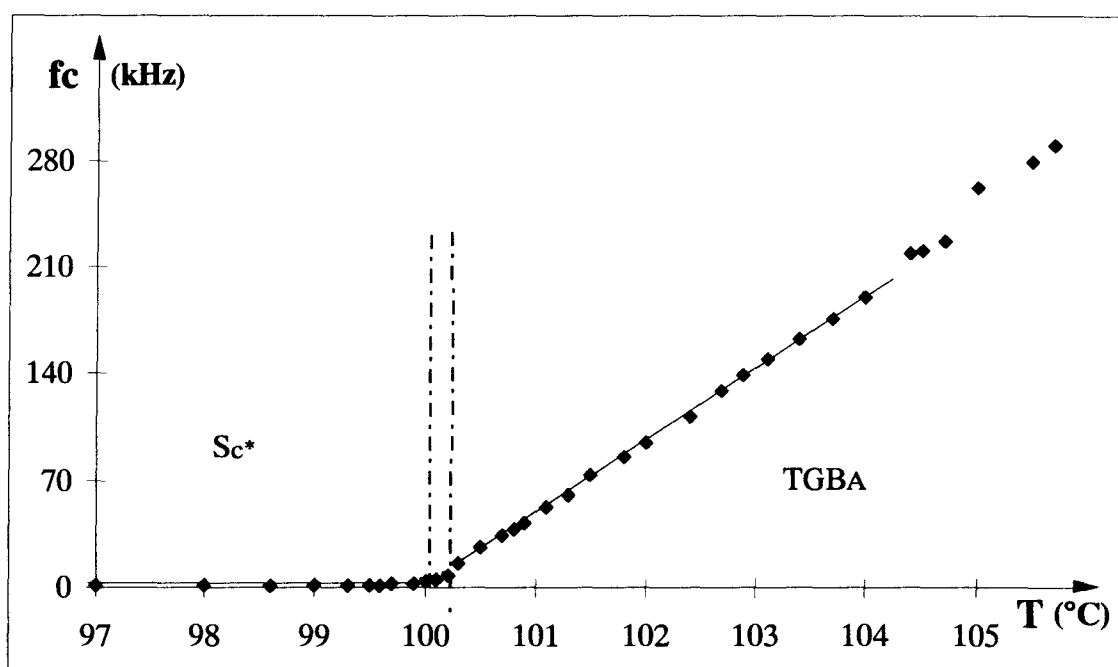


Figure III.1-2 : Variation thermique de la fréquence critique  $f_c(T)$  du composé 10F2 (en refroidissant)

À 100,2°C, température où la transformation a déjà commencé, l'amplitude du mode mou est de  $\hat{\epsilon}_{\text{transition}} = 18$ , le spectre associé est très distribué (le facteur de distribution est de 0,2 à la transition, contre seulement 0,06 en TGBA et 0,03 en Sc\*). Cette valeur de 18 est probablement attribuable à un mélange des deux modes et ne peut être considérée comme la limite du mode mou. Il en est de même pour la valeur de fréquence critique  $f_{\text{ctransition}}$  et les valeurs de  $\hat{\epsilon}$  et  $f_c$  à 100,1° C (toujours dans le domaine diphasé).

La totalité de l'échantillon est dans la phase Sc\* à 100,0 °C. Le mécanisme de relaxation associé se met à augmenter rapidement jusqu'à 99,3 °C. C'est le mode de Goldstone classique en Sc\* qui, loin de la transition, finit par atteindre une amplitude relativement élevée et quasi-constante de près de  $\hat{\epsilon}_{\text{Sc}^*} \approx 118$  avec une fréquence de relaxation relativement faible de  $f_{\text{cSc}^*} \approx 1,6$  kHz.

### III.1.1.2. Mode mou de la phase TGBA

Dans une phase smectique classique SA, le mode mou varie comme :

$$\hat{\epsilon}_{\text{SA}} \sim \frac{1}{\alpha(T - T_c)} \text{ (loi de Curie-Weiss).}$$

Dans la phase TGBA, la variation attendue est du type :

$$\hat{\epsilon}_{\text{TGBA}} \approx \frac{1}{\alpha(T - T_c) + H_2} \text{ (cf tableau IV.1, Partie 2)}$$

où  $H_2$  rend compte des déformations torsion ( $K_{22}$ ), de l'ancrage  $\beta$  au niveau des parois de dislocations et dépend de la largeur des blocs  $\ell_b$  :  $H_2 \sim \frac{\beta}{\ell_b^2} K_{22}$ .

Rien ne nous permet pour l'instant d'affirmer que la décroissance de l'amplitude avec la température est plutôt liée au terme thermique  $\alpha(T - T_c)$  ou plutôt au terme élastique  $H_2$  (qui varie comme  $\left(\frac{1}{\ell_b}\right)^2$  et est donc également une fonction décroissante de la température), ou même aux deux termes simultanément.

Nous observons, en effet, une variation quasi-linéaire pour l'inverse de l'amplitude  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  (en médaillon sur la *figure III.1-1*) et pour la fréquence critique  $f_c(T)$  (*figure III.1-2*), sur près de 4°C au dessus de la transition A-C. Cette linéarité ne se retrouve pas directement sur la variation de l'inverse du pas au carré (*figure III.1-3*), bien que celle-ci soit l'image de la variation de  $\left(\frac{1}{\ell_b}\right)^2$  (d'après le paragraphe III de la Partie 1).

Nous constatons par ailleurs, comme Pochat [50], qu'à l'approche de la transition A-C, la valeur limite atteinte par l'amplitude est comparable à celles des phases SA classiques. Cela correspond à un terme  $H_2$  qui devient faible ; ce qui est cohérent avec un pas, et donc une largeur de blocs  $\ell_b$ , importants au voisinage de  $T_c$  (où  $p_{TGBA} \geq 3 \mu\text{m}$  pour le composé 10F2).

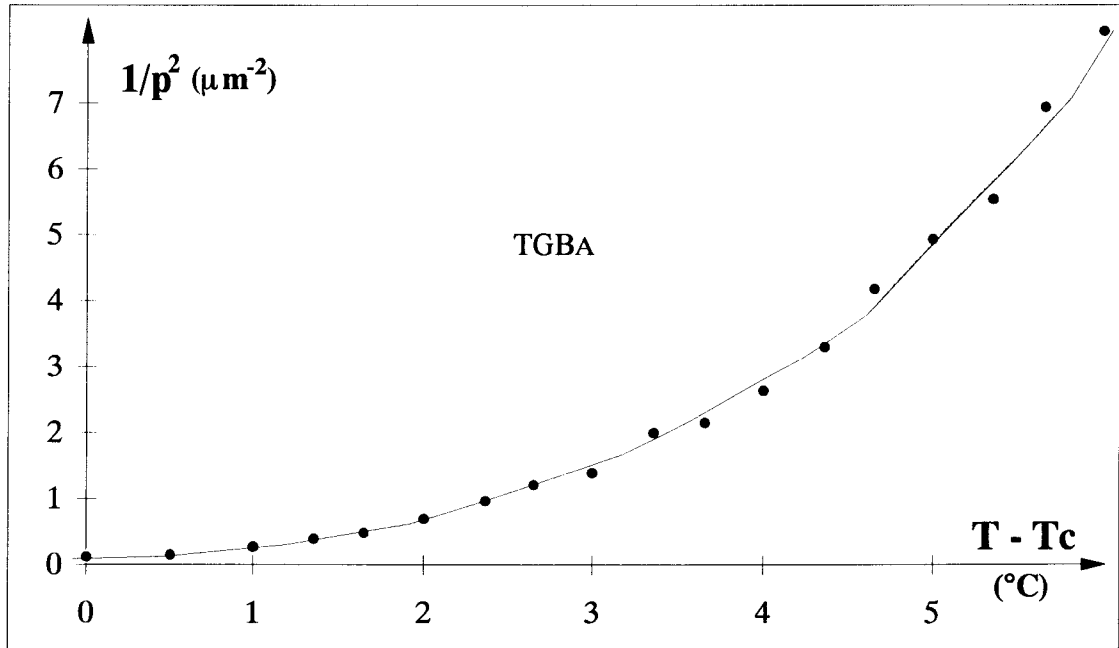


Figure III.1-3 : Variation du carré de l'inverse du pas dans la phase TGBA du composé 10F2 (non linéaire).

### III.1.1.3 Mode de Goldstone de la phase $Sc^*$

Dans le cadre du modèle théorique simplifié que nous utilisons, l'amplitude du mode de Goldstone est donnée par l'expression [6]:

$$\hat{\epsilon}_{Sc^*} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{k_{33} \left( \frac{2\pi}{p} \right)^2} \quad (1)$$

Le facteur  $\epsilon_0 (\chi C)^2$  traduit le couplage linéaire entre la polarisation spontanée,  $P_s$ , et l'inclinaison des molécules,  $\theta_s$ , dans les couches smectiques  $C^*$  :

$$P_s = \epsilon_0 \chi C \theta_s$$

autrement dit, 
$$\epsilon_0 (\chi C)^2 = \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{P_s}{\theta_s} \right)^2 \quad (2)$$

Les résultats de ce modèle simplifié ne sont cependant pas tous en accord avec les observations expérimentales dans la phase  $Sc^*$ . En particulier, à l'approche de la transition C-A du second ordre, le pas d'hélice  $p$  et le rapport  $\left(\frac{P_s}{\theta_s}\right)$  ne sont pas indépendants de la température et décroissent rapidement [5]. La généralisation du modèle de Landau par l'ajout de termes supplémentaires (dont le terme biquadratique  $P^2\theta^2$ ) a permis de lever les contradictions entre théorie et expériences (modèle étendu [53, 54, 55]). La nouvelle écriture de l'amplitude est alors :

$$\hat{\epsilon}_{Sc^*} = \frac{1}{2\epsilon_0} \times \left(\frac{P_s}{\theta_s}\right)^2 \times \frac{1}{k_{33} \left(\frac{2\pi}{p}\right)^2} \quad (3)$$

où  $\left(\frac{P_s}{\theta_s}\right)$  ne dépend plus uniquement de  $(\chi C)^2$  et n'est plus forcément constant, et où  $p$  varie avec la température.

D'après la relation (3), l'amplitude  $\hat{\epsilon}_{Sc^*}$  est proportionnelle au carré du pas ( $\hat{\epsilon}_{Sc^*} \sim p^2$ ). Or, en comparant les résultats des mesures de l'amplitude du composé  $10F_2$  (*figure III.1-1*), à ceux de son hélicité (*figure II.3-6*, Partie 1), nous constatons, d'abord, que le plateau du mode de Goldstone en phase  $Sc^*$  est associée à un pas quasi-constant dans la même plage de température :

Pour  $T \in [T_c - 3^\circ C, T_c - 0,05^\circ C]$ ,  $\hat{\epsilon}_{Sc^*} \approx 118$  et  $p \approx 0,96 \mu m$ .

Ensuite, la chute de l'amplitude à l'approche de la transition C-A, coïncide avec la rapide décroissance du pas (que nous avons interprétée comme la signature d'une transition  $Sc^* - TGBA$  du second ordre, cf. § II.3.3.2, Partie 1) :

Pour  $T \in [T_c - 0,05^\circ C, T_c]$ ,  $\hat{\epsilon}_{Sc^*}$  varie de 118 à 40 et  $p$  de 0,96 à 0,6  $\mu m$

Il s'avère, enfin, que le rapport entre les valeurs de l'amplitude en début et fin de chute est voisin de celui des valeurs du carré du pas :

$$\frac{\hat{\epsilon}(T_c - 0,05^\circ C)}{\hat{\epsilon}(T \rightarrow T_c)} = 2,95 \quad \text{et} \quad \frac{p^2(T_c - 0,05^\circ C)}{p^2(T \rightarrow T_c)} = 2,56$$

Nous concluons que la variation du pas d'hélice peut expliquer de façon satisfaisante celle de l'amplitude sans devoir faire appel à une quelconque variation de  $(\chi C)^2$  ou  $\left(\frac{P_s}{\theta_s}\right)^2$  (étant donné que  $\hat{\epsilon}_{Sc^*}$  est également fonction croissante de ces grandeurs, relations (1) ou (2)).



### III. 1.1.4. Changement de viscosité à la transition Sc\*-TGBA

Les amplitudes  $\hat{\epsilon}$  et fréquences critiques  $f_c$  s'expriment dans nos modèles par les expressions :

$$\begin{cases} \text{en } Sc^*, & \begin{cases} \hat{\epsilon}_{Sc^*} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{k_{33} q_{Sc^*}^2} \\ f_{c_{Sc^*}} = \frac{k_{33} q_{Sc^*}^2}{2 \pi \gamma'_G} \end{cases} & \text{(avec } q_{Sc^*}^2 = \left( \frac{2\pi}{P_{Sc^*}} \right)^2 \text{)} \quad (4) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{en TGBA,} & \begin{cases} \hat{\epsilon}_{TGBA} = \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + H_2} \\ f_{c_{TGBA}} = \frac{\alpha(T - T_c) + H_2}{2\pi\gamma_s} \end{cases} & \text{(avec } H_2 = 12 \beta \frac{K_{22}}{\ell_b^2} \text{)} \quad (5) \text{ et } (6) \end{cases}$$

où  $\gamma'_G$  et  $\gamma_s$  sont respectivement les viscosités rotationnelles (ou coefficients de friction entre molécules) du mode de Goldstone en phase  $Sc^*$  et du mode mou en phase TGBA.

Les produit  $(\hat{\epsilon} \times f_c)$  s'écrit alors dans chacune des deux phases:

$$(\hat{\epsilon} \times f_c)_{Sc^*} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{2\pi \gamma'_G} \quad (7) \quad \text{et} \quad (\hat{\epsilon} \times f_c)_{TGBA} = \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{2\pi \gamma_s} \quad (8)$$

expressions où ne figurent plus ni le pas en  $Sc^*$ , ni la température, ni la largeur des bloc  $\ell_b$  (autrement dit le pas  $p_{TGBA}$ ), ni l'ancrage  $\beta$  en TGBA.

Le produit est uniquement fonction du terme de couplage  $\epsilon_0 (\chi C)^2$  et de la viscosité  $\gamma$ . La spectroscopie diélectrique est d'ailleurs l'une des méthodes utilisées pour accéder aux viscosités rotationnelles des phases classiques  $Sc^*$  et SA [56 - 59] (les valeurs de  $\epsilon_0 (\chi C)^2$  étant obtenues à partir de mesures électrooptiques).

La *figure III.1-4* montre que le produit  $(\hat{\epsilon} \times f_c)$  dans le cas du composé 10F<sub>2</sub> est une constante sur un très large domaine en température de la phase  $Sc^*$  comme de la phase TGBA, loin de  $T_c$ . Ce comportement a déjà été constaté par d'autres auteurs dans les phases  $Sc^*$  et SA [50, 60, 59]. Etant donné que  $\epsilon_0 (\chi C)^2$  et  $\gamma$  sont deux grandeurs indépendantes, il n'y a aucune raison qu'ils suivent exactement la même loi d'évolution thermique. Nous pouvons donc raisonnablement considérer qu'ils sont également des constantes de la température.

Par ailleurs, les valeurs des produits  $(\hat{\epsilon} \times fc)_{Sc^*}$  et  $(\hat{\epsilon} \times fc)_{TGBA}$  sont proches ; la quantité  $\frac{(\chi C)^2}{\gamma'_G}$  en phase  $Sc^*$  est donc voisine du double de la quantité  $\left(\frac{\chi C}{\gamma_s}\right)^2$  en TGBA. Ceci peut être attribué soit à une anomalie de  $(\chi C)^2$  qui serait deux fois plus faible en phase TGBA qu'en phase  $Sc^*$ , soit à une différence de viscosité avec  $\gamma_s \approx 2 \gamma_G$ , soit à toute combinaison intermédiaire.

Or, à l'approche de la transition C-A, le produit  $(\hat{\epsilon} \times fc)$  en phase  $Sc^*$  connaît une chute relativement importante (*figure III.1-4*). Elle débute à  $99,5^\circ\text{C}$ , soit  $0,5^\circ\text{C}$  en dessous de  $T_c$ . La diminution de la quantité  $\frac{(\chi C)^2}{\gamma}$  semble donc démarrer à  $T_c - 0,5^\circ\text{C}$ . Cette température est aussi celle où le mode de Goldstone commence à s'affaiblir (*figure III.1-1*). D'après le paragraphe précédent, cette décroissance pourrait être totalement expliquée par celle du pas d'hélice. Nous sommes donc amenés à conclure que l'anomalie de  $\frac{(\chi C)^2}{\gamma}$  est liée plutôt à l'augmentation de la viscosité qu'à la diminution de  $(\chi C)^2$ . Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune étude portant sur les viscosités dans les phases C et A d'un même composé, qui puisse venir confirmer ou infirmer nos dires.

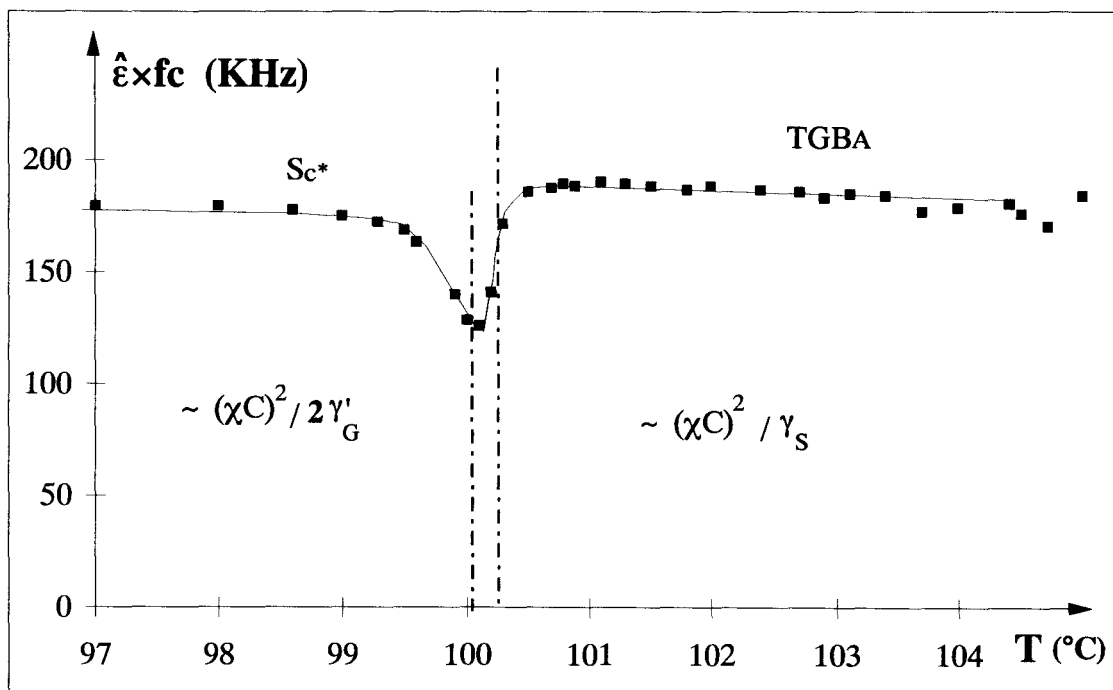


Figure III.1-4 : Evolution thermique du produit de l'amplitude et de la fréquence (température décroissante)

### **III.1.2. Résultats à température croissante - Comparaisons**

Les courbes  $\hat{\epsilon}(T)$  et  $f_c(T)$  obtenues en refroidissant (*figures III.1-1 et III.1-2*) et en chauffant (*figures III.1-5 et III.1-6*) ont approximativement les mêmes allures. L'étude effectuée en chauffant apporte cependant de nouveaux éléments de réflexion que nous allons développer dans ce paragraphe.

#### **III.1.2.1. Séparation du mode de Goldstone et du mode mou à la transition $Sc^* \rightarrow TGBA$**

Bien que la transition  $Sc^*-TGBA$  intervienne comme à température décroissante sur deux dixièmes de degré, les spectres diélectriques observés comportent deux mécanismes de relaxation voisins mais suffisamment séparés, au lieu du seul mécanisme distribué observé à température décroissante (*figure III.1-7*).

Le premier mécanisme,  $(\hat{\epsilon}_1, f_{c1})$ , de fréquence la plus basse prolonge le mode de Goldstone de la phase  $Sc^*$  qui, à l'approche de la phase TGBA, a une amplitude qui diminue rapidement à cause de la chute du pas d'hélice. Le second mécanisme,  $(\hat{\epsilon}_2, f_{c2})$ , apparu au début de la transition à 100,4°C, prolonge le mode mou de la phase TGBA, une partie de l'échantillon  $10F_2$  ayant commencé à transiter en phase TGB à cette température.

À 100,6°C, la totalité de l'échantillon se retrouve dans la phase TGBA ; Simultanément, le mode de Goldstone  $Sc^*$  n'est plus présent sur les spectres. L'amplitude du mode mou diminue ensuite et sa fréquence augmente.

À travers cette étude à température croissante, nous montrons clairement que les spectres distribués obtenus précédemment en refroidissant sont dus à un mélange des deux modes.

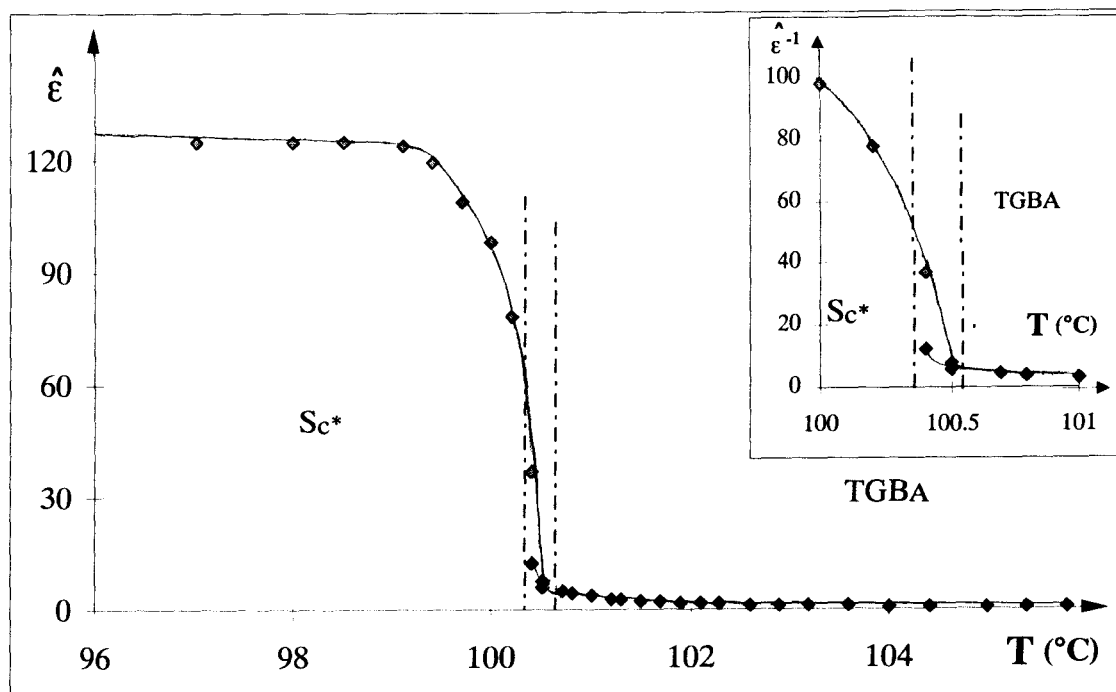


Figure III.1-5 : Variation thermique de l'amplitude  $\hat{\epsilon}(T)$  (température croissante) ; en cartouche : agrandissement de  $\hat{\epsilon}(T)$  autour de la transition  $Sc^* \rightarrow TGBA$

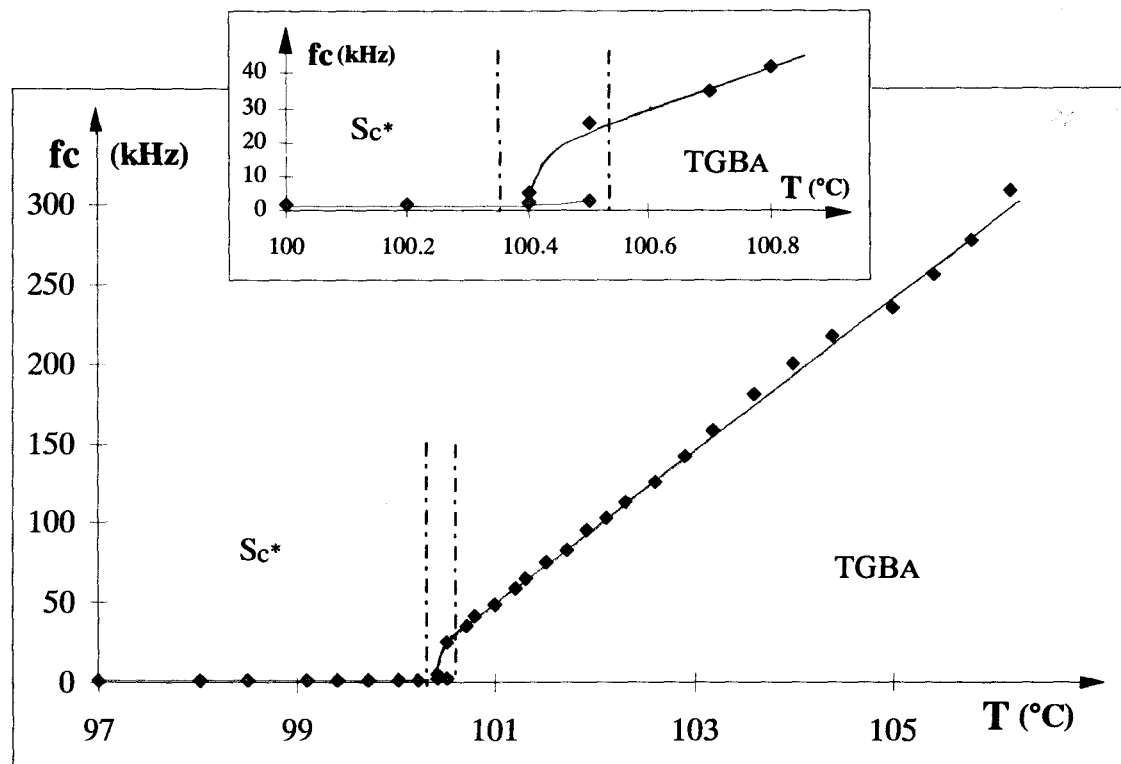


Figure III.1-6 : Variation thermique de la fréquence critique  $f_c(T)$  (température croissante) ; en cartouche : agrandissement de  $f_c(T)$  autour de la transition  $Sc^* \rightarrow TGBA$

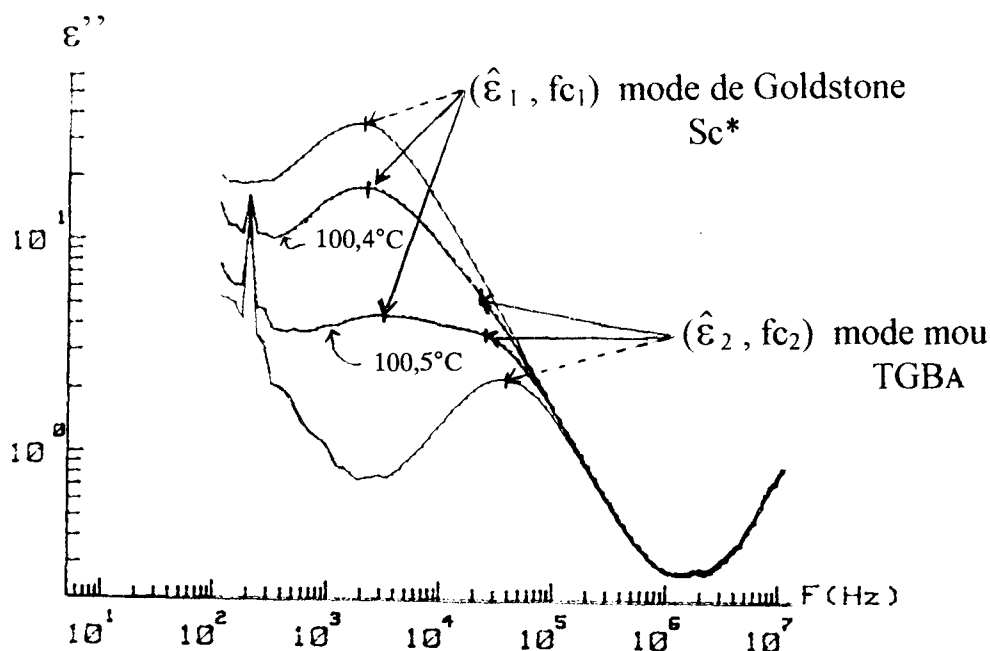


Figure III.1-7 : Coexistence de deux mécanismes diélectriques à la transition  $Sc^*$ -TGBA

### III.1.2.2. Retard au déroulement de la structure TGBA à température décroissante

Nous constatons un décalage entre la transition  $A \rightarrow C$  en refroidissant et  $C \rightarrow A$  en chauffant, la première se trouvant à plus basse température que la seconde (écart de  $0,3^\circ C$ ).

Un phénomène de surfusion dû à la cinétique différente des deux manipulations pourrait l'expliquer. Nous pourrions également relier ce décalage à une certaine "difficulté" que rencontrerait la structure TGBA pour se dérouler et donner une structure smectique classique où l'ordre en couches est à longue portée (transformation TGB  $\rightarrow$  smectique classique).

La comparaison des pentes de l'inverse de l'amplitude  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  parle en faveur de cette hypothèse (figure III.1-8a). La pente  $\left(\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}\right)_{TGBA}$  à température croissante est, en effet, plus élevée que celle à température décroissante :

$$\left(\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}\right)_{TGBA}^{\uparrow} = 0,31/^\circ C \quad \text{contre} \quad \left(\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}\right)_{TGBA}^{\downarrow} = 0,26/^\circ C$$

(soit un écart entre pentes de 16%).

D'après notre modèle théorique en phase TGBA pour lequel :

$$\hat{\varepsilon}_{\text{TGBA}}^{-1} \approx \left( \frac{1}{P_{\text{TGBA}}} \right)^2 \approx q_{\text{TGBA}}^2$$

cela signifierait une variation de torsion  $q_{\text{TGBA}}$  plus importante à température croissante qu'à température décroissante. Autrement dit, une structure TGBA qui tarderait effectivement à se dérouler en refroidissant.

Nous ne retrouvons pas d'écart entre pentes déterminant pour la fréquence critique  $f_{c_{\text{TGBA}}}$  malgré sa propre dépendance vis à vis de la torsion :

$$f_{c_{\text{TGBA}}} \approx \frac{q^2}{\gamma_s}$$

(écart de seulement 3% entre  $\left(\frac{dfc}{dT}\right)_{\text{TGBA}}^{T\uparrow}$  et  $\left(\frac{dfc}{dT}\right)_{\text{TGBA}}^{T\downarrow}$ )

Nous pouvons donc difficilement conclure quant à l'influence de  $q_{\text{TGBA}}^2$ , sur les résultats obtenus en chauffant.

**Remarque :** la vérification d'un éventuel écart entre torsions ,à températures croissante et décroissante en phase TGBA, peut difficilement se faire à partir de mesures directes du pas hélicoïdal par la méthode de Grandjean-Cano (cf Partie 1, § II.2.2). En effet, en chauffant un prisme planaire du composé  $10\text{F}_2$  et en partant de la transition  $C \rightarrow A$ , les marches de Grandjean-Cano, qui sont l'image des variations du pas en TGBA, ne se rétablissent pas immédiatement. De ce fait, l'information sur l'évolution de la torsion  $q_{\text{TGBA}}$  à température croissante ne peut pas être accessible sur une plage importante de 2 à 3 °C au dessus de la transition C-A.

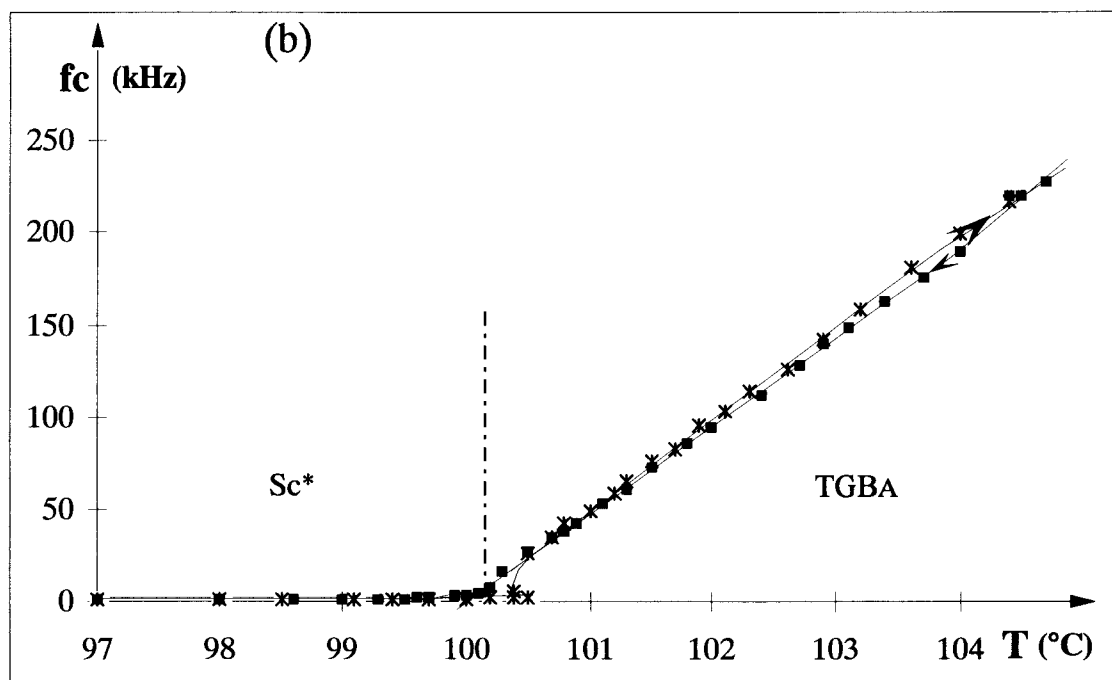
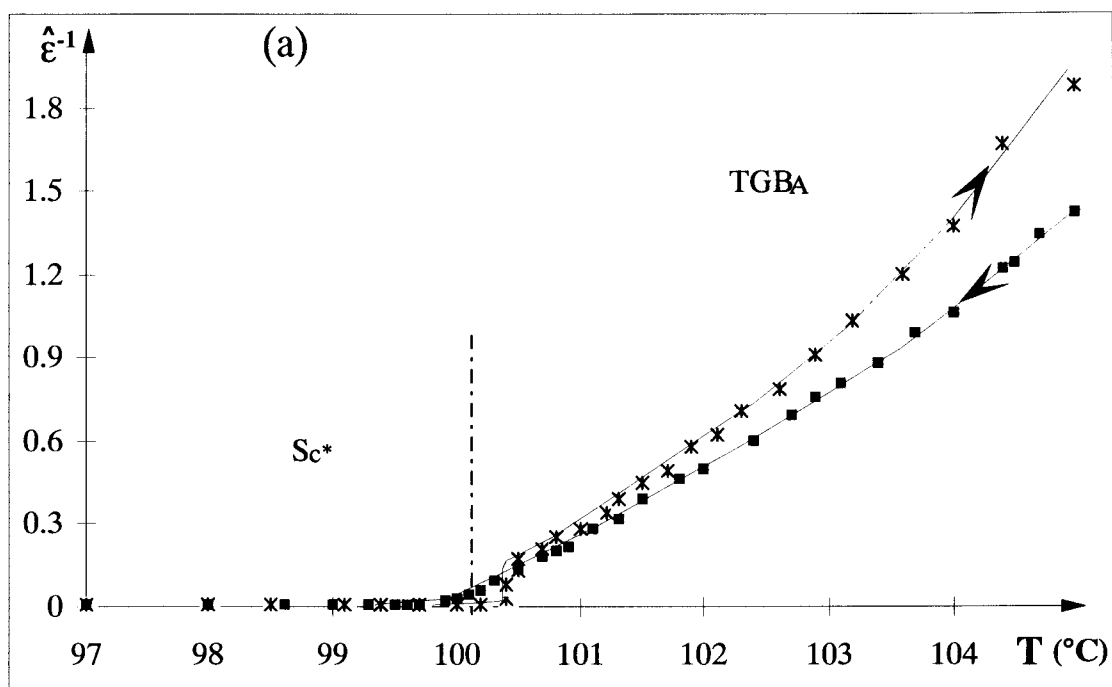


Figure III.1-8 : a) Inverses de l'amplitude et b) fréquences critiques à températures décroissante ( - ) et croissante ( \* ) (composé 10F2)

## III.2. Homologue 9F<sub>2</sub>

Le composé 9F<sub>2</sub> a la séquence de phases Sc\* -SA-TGBA-N\*, et possède les deux phases de type A : la phase smectique classique SA et la phase smectique avec joints de grains TGBA. La comparaison des modes mous va nous permettre d'analyser l'importance du paramètre H<sub>2</sub> dans les propriétés diélectriques de la phase TGBA.

Les mesures sur le composé 9F<sub>2</sub> ont été faites à température décroissante et se sont composés de trois manipulations : une première menée dans la phase TGBA, une seconde dans la phase SA et une dernière balayant les deux phases et incluant la transition qui nous intéresse : TGBA-SA. Les résultats des trois manipulations se recoupent de manière satisfaisante. Les caractéristiques diélectriques  $\hat{\epsilon}(T)$ ,  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$  extraites des trois expériences sont respectivement reportées sur les *figures III.2-1, 2 et 3*.

### III.2.1. Description des phénomènes

Aucun résultat concernant la phase N\* du composé 9F<sub>2</sub> n'est présenté ; la réponse diélectrique y étant trop faible pour être mesurée. Les spectres diélectriques ne deviennent exploitables que pour des températures inférieures à 100,4°C, en pleine phase TGBA (2,4°C en dessous du domaine TGBA avec réflexion sélective dans le visible).

La phase TGBA présente un mode mou dont le comportement est identique à celui rencontré pour le composé 10F<sub>2</sub> : une amplitude  $\hat{\epsilon}_{TGBA}$  qui croît continûment jusqu'à la limite basse température TGBA (passant d'une valeur de 0,95 à 2,7 de 100,4°C à 97,4 °C) et une fréquence de relaxation qui décroît (variant de 225 à 77,4 kHz dans le même intervalle de température).

La transition TGBA-SA ( $T_{TGBA-SA} = 97,4^\circ\text{C}$ ), est parfaitement visible sur les courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$  (*figures III.2-2 et III.2-3*). Elle y est marquée par une nette cassure des pentes, les variations des deux paramètres diélectriques se ralentissant dans la phase smectique classique SA.

À l'approche de la transition SA-Sc\* (qui débute à 90,3°C), l'amplitude associée au mode mou en SA croît jusqu'à une valeur de 56 ; la fréquence critique diminue quant à elle jusqu'à une valeur de 3 kHz.



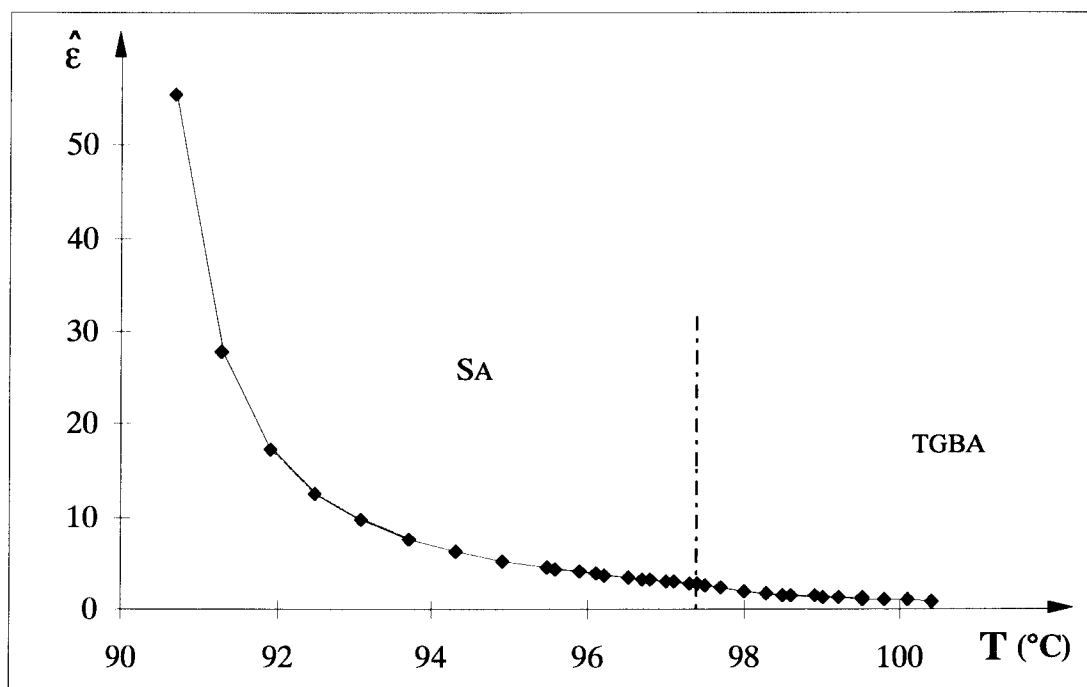


Figure III.2-1 : Variation thermique de  $\hat{\epsilon}(T)$  du composé 9F2

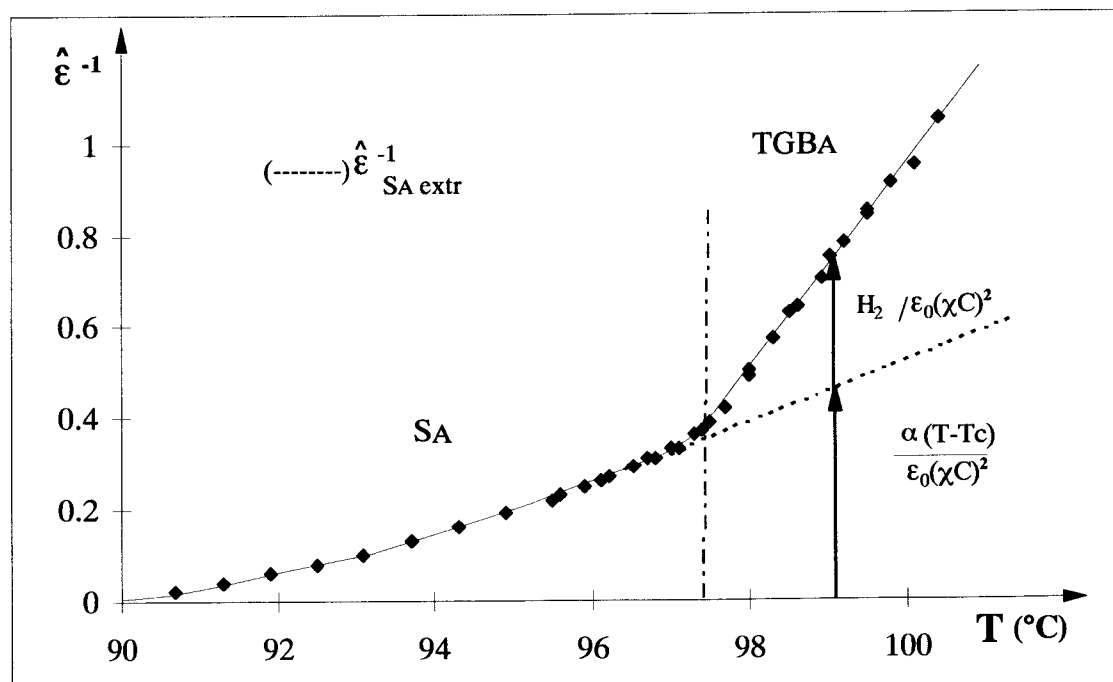


Figure III.2-2 : Variation thermique de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  du composé 9F2

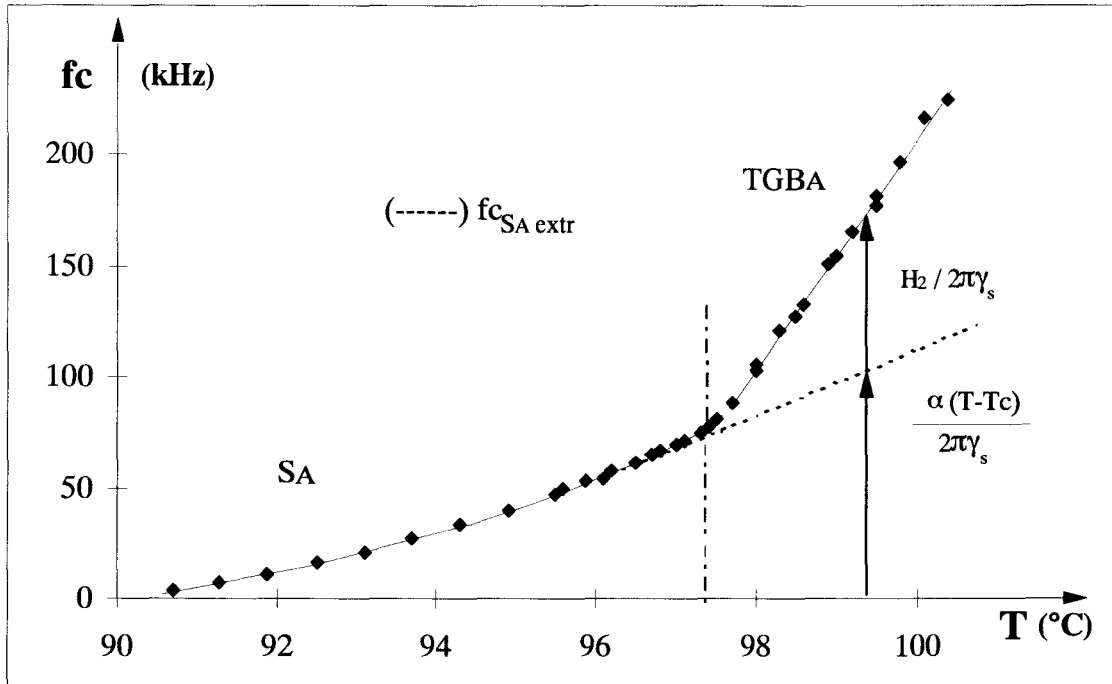


Figure III.2-3 : Variation thermique de  $f_c(T)$  du composé  $9F_2$

Dans la phase  $Sc^*$ , un phénomène qui n'a pas été constaté dans le cas du composé  $10F_2$  vient perturber les mesures de relaxation diélectrique. Cet effet devient d'autant plus important que l'on continue à refroidir l'échantillon (figure III.2-4, spectres pour  $T < T_c$ ). C'est un phénomène parasite basse fréquence qui s'ajoute au mode de Goldstone et en empêche l'exploitation correcte, d'autant plus que ce dernier a une fréquence de relaxation relativement faible. Nous n'en donnons qu'un ordre de grandeur en amplitude,  $\hat{\epsilon}_{Sc^*} \approx 110$ , et en fréquence critique,  $f_{c_{Sc^*}} < 1$  kHz. L'effet parasite disparaît dès que l'on repasse dans la phase A ( $T \geq 90,4^\circ\text{C}$ ).

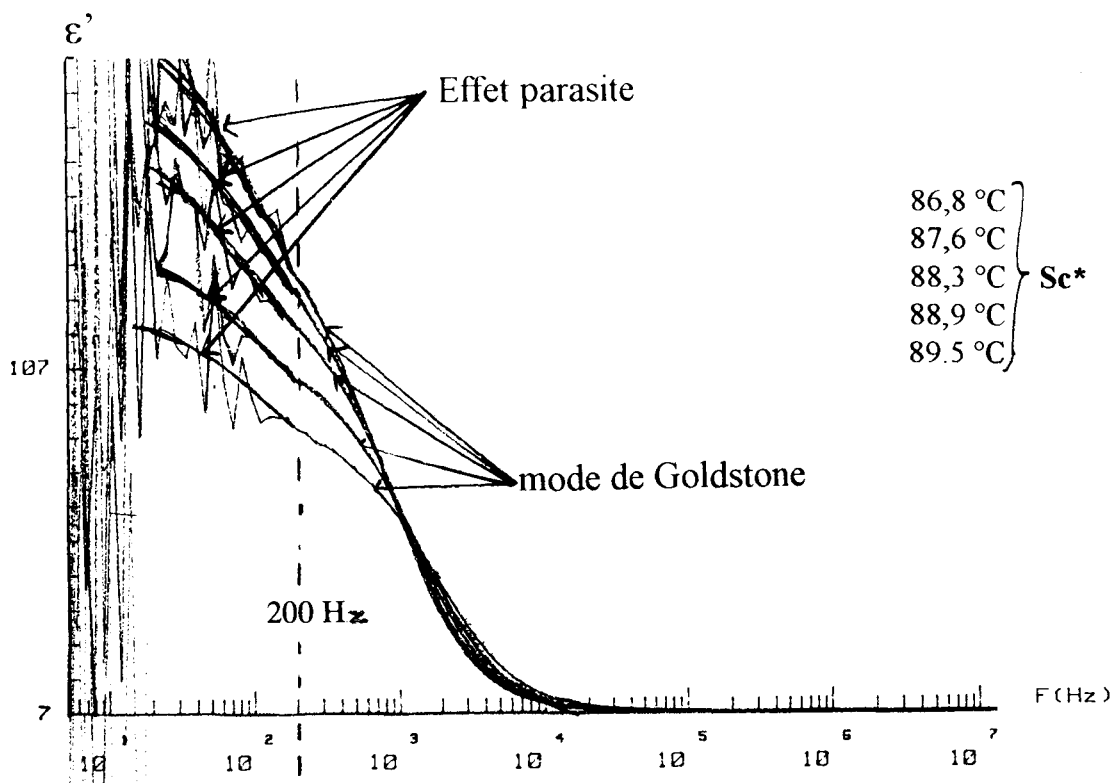


Figure III.2-4 : Spectres diélectriques ( $T < T_c$ ) montrant la présence d'un artéfact parasite en  $Sc^*$ , à basse fréquence.

### III.2.2 Modes mous dans les phases SA et TGBA

D'après la description précédente, l'apparition de la phase SA après la phase TGBA en refroidissant coïncide avec une rupture de pentes des courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$ . Sur le *tableau III.2-1*, sont reportées les valeurs de pentes  $\left(\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}\right)$  et  $\left(\frac{dfc}{dT}\right)$  de part et d'autre de la transition TGBA - SA, ainsi que les rapports entre pentes des deux phases A.

	$\frac{d}{dT} \hat{\epsilon}^{-1}$	$\frac{d}{dT} fc$
TGBA	0,23 ( $^{\circ}C^{-1}$ )	50,5 (kHz/ $^{\circ}C$ )
SA	0,07 ( $^{\circ}C^{-1}$ )	14,3 (kHz/ $^{\circ}C$ )
<b>Rapport TGBA/SA</b>	<b>3,3</b>	<b>3,5</b>

Tableau III.2-1 : pentes des courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$  de part et d'autre de la transition TGBA-SA

Nous constatons que les pentes obtenues en TGBA sont plus de trois fois supérieures à celles en SA. Cet écart peut être interprété à partir de notre modèle théorique.

Dans la phase SA, les pentes de l'inverse de l'amplitude et de la fréquence critique dépendent essentiellement du coefficient thermique  $\alpha$  :

$$\varepsilon_0(\chi C)^2 \left(\frac{d\hat{\varepsilon}}{dT}\right)_{SA} = \alpha \quad \text{et} \quad 2\pi\gamma_s \left(\frac{dfc}{dT}\right)_{SA} = \alpha$$

Par contre, dans la phase TGBA vient s'ajouter le terme élastique  $\frac{dH_2}{dT}$  (cf Partie 2, § IV.1.2) :

$$\varepsilon_0(\chi C)^2 \left(\frac{d\hat{\varepsilon}}{dT}\right)_{TGBA} = \alpha + \frac{dH_2}{dT} \quad \text{et} \quad 2\pi\gamma_s \left(\frac{dfc}{dT}\right)_{TGBA} = \alpha + \frac{dH_2}{dT}$$

Nous savons que le terme  $\frac{dH_2}{dT}$  rend compte des variations thermiques de la largeur des blocs  $\ell_b$  et du pas de torsion  $p$  ( $H_2 \sim \left(\frac{1}{\ell_b}\right)^2 \sim \frac{1}{p^2}$ ). Or, d'après le tableau III.2-1,  $\frac{dH_2}{dT}$  est positif et de valeur équivalente à au moins deux fois celle de  $\alpha$ . Cela correspondrait à des paramètres  $\ell_b$  et  $p$  qui diminuent fortement avec la température. C'est en accord avec nos mesures d'hélicité en phase TGBA (Partie 1, § III.3.2.2.) : dans la plage de température correspondant à nos mesures de permittivité,  $p$  passe d'une valeur élevée supérieure à trois micromètres, au voisinage de la transition SA-TGBA à une valeur inférieure au micromètre trois degrés au-dessus de cette transition. Les variations des caractéristiques diélectriques  $\hat{\varepsilon}(T)$  et  $fc(T)$  en TGBA relèveraient donc plus de l'influence du paramètre élastique  $H_2$  que de celle du paramètre thermique  $\alpha$ .

Le rapport entre pentes en SA et TGBA est le même pour l'inverse de l'amplitude et pour la fréquence de relaxation (tableau III.2-1, TGBA/SA) ; c'est ce qui nous laisse supposer que coefficient  $\varepsilon_0(\chi C)^2$  et viscosité  $\gamma_s$  n'entrent pas en cause dans la cassure des courbes  $\hat{\varepsilon}^{-1}(T)$  lors de la transformation TGBA-SA. L'étude du produit  $\hat{\varepsilon} \times fc(T)$  (figure III.2-5) montre effectivement que ce sont quasiment les mêmes grandeurs  $\varepsilon_0(\chi C)^2$  et  $\gamma_s$  qui régissent les modes mous en TGBA et SA.

Les changements de pentes étant attribuables au seul paramètre  $H_2$ , la différence entre  $\hat{\varepsilon}_{TGBA}^{-1}$  et  $\hat{\varepsilon}_{SA}^{-1} \text{ extr}$  (extrapolation de  $\hat{\varepsilon}_{SA}^{-1}$  dans le domaine TGBA, figure III.2-2) fournit la variation de  $H_2(T)$  au coefficient  $\varepsilon_0(\chi C)^2$  près ; de même, la différence  $fc_{TGBA} - fc_{SA \text{ extr}}$  fournit à  $H_2$  à  $\gamma_s$  près (figure III.2-3). Nous séparons donc totalement la contribution élastique liée à la structure en blocs de la phase TGBA et la contribution purement thermique. Il est à noter que, comme  $\hat{\varepsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$ , le paramètre élastique  $H_2$  varie linéairement avec la température.

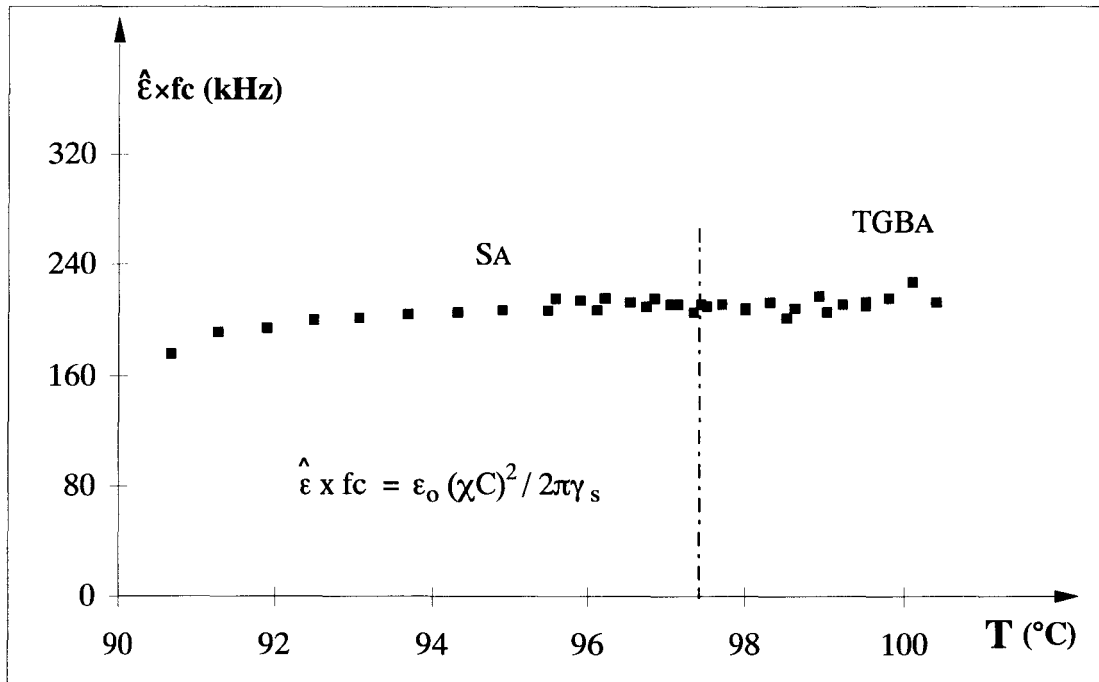


Figure III.2-5 : produit  $\hat{\epsilon} \times f_c$  en fonction de la température dans les phases SA et TGBA

### III.2.3. Modes mous du composé 9F<sub>2</sub> et mode mou du composé 10F<sub>2</sub> - Comparaisons

#### III.2.3.1. Modes mous des deux phases TGBA

Dans leurs phases TGBA respectives, les composés 9 et 10F<sub>2</sub> ont des modes mous d'amplitude,  $\hat{\epsilon}_{TGBA}$ , et de fréquences critiques,  $f_{c,TGBA}$ , différentes.

Sur la gamme de température allant de T' à T' + 3 °C, T' représentant la limite basse température de la phase TGBA, l'amplitude  $\hat{\epsilon}_{TGBA}$  varie de :

2,7 à 0,95 pour le composé 9F<sub>2</sub> (T' = T<sub>TGBA-SA</sub>)  
 et 11 à 1,2 pour le composé 10F<sub>2</sub> (T' = T<sub>c</sub>)

Or, dans cette plage  $[T', T' + 3^\circ\text{C}]$ , les deux composés ont des pas d'hélice comparables. De plus, les pentes de leurs courbes respectives  $\hat{\epsilon}_{\text{TGBA}}^{-1}(T)$  ainsi que celles de leurs courbes  $f_{\text{TGBA}}(T)$  sont très voisines (*tableau III.2-2*). Nous en déduisons que les mêmes coefficients élastiques  $H_2$  interviennent dans l'expression des modes mous pour les deux composés.

$T \downarrow$	$\left(\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}\right)_{\text{TGBA}} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$	$\left(\frac{dfc}{dT}\right)_{\text{TGBA}} \text{ (kHz/}^\circ\text{C)}$
<b>9F2</b>	0,23	50,5
<b>10F2</b>	0,26	47,3

Tableau III.2-2 : pentes  $\left(\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}\right)_{\text{TGBA}}$  et  $\left(\frac{dfc}{dT}\right)_{\text{TGBA}}$  pour les composés 9F2 et 10F2

Par conséquent, les faibles valeurs d'amplitudes observées pour le composé 9F2 sont le fait d'une quantité  $\alpha (T - T_c)$  importante (nous rappelons que  $\hat{\epsilon}_{\text{TGBA}} \sim \frac{1}{\alpha(T - T_c) + H_2}$ ).

La phase TGBA de ce composé est en effet éloignée de sept degrés celsius de la phase  $Sc^*$  ( $T_c = T' - 7,1^\circ\text{C}$ ), tandis que celle du composé 10F2 est placée à proximité ( $T_c = T'$ ).

Les différences constatées entre fréquences critiques peuvent s'interpréter à partir des mêmes arguments ( $f_{\text{TGBA}} \sim \alpha(T - T_c) + H_2$ ):

pour  $T \in [T', T' + 3^\circ\text{C}]$ ,

$$77,4 \text{ kHz} \leq f_{\text{TGBA}} \leq 225 \text{ kHz}, \text{ pour le composé 10F2}$$

(avec  $T_c = T' - 7,1^\circ\text{C}$ )

$$15 \text{ kHz} \leq f_{\text{TGBA}} \leq 150 \text{ kHz}, \text{ pour le composé 9F2}$$

(avec  $T_c = T'$ ).

Les fréquences relatives au mode mou du composé 9F2 sont beaucoup plus élevées à cause de l'éloignement de la phase TGBA de la transition A-C.

### III.2.3.2. Modes mous près des transitions Sc\*-SA (composé 9F<sub>2</sub>) et Sc\*-TGBA (composé 10F<sub>2</sub>)

Nous constatons également une différence importante entre amplitudes aux deux transitions A-C (T = T<sub>c</sub>):

$$\begin{aligned}\hat{\epsilon} (T \rightarrow T_c) &\approx 11, \text{ pour le composé } 10F_2 \\ &\text{(transition TGBA-Sc}^*) \\ \hat{\epsilon} (T \rightarrow T_c) &\approx 56, \text{ pour le composé } 9F_2 \\ &\text{(transition SA-Sc}^*)\end{aligned}$$

La comparaison montre clairement que l'effet électroclinique du composé 10F<sub>2</sub> en TGBA est davantage piloté par le paramètre élastique H<sub>2</sub> que par le terme thermique en  $\alpha$  ( $\hat{\epsilon}_{10F_2} < \hat{\epsilon}_{9F_2}$ ):

la première amplitude correspond à la quantité  $\frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{\alpha(T - T_c) + H_2}$  qui à l'approche de T<sub>c</sub> a pour

limite supérieure :

$$\frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{H_2(T_c)} \approx \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{12\beta K_{22}} \ell_b^2 \quad (9)$$

(où  $\ell_b^2$  est la largeur atteinte par les blocs et  $\beta$  l'ancrage au niveau des parois de dislocations, à T<sub>c</sub>).

La seconde expression correspond, quant à elle, à [5] :

$$\frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{\alpha (T - T_c) + k_{33}q^2} \quad (10)$$

Le terme  $k_{33}q^2$ , omis dans nos précédents raisonnements, est un terme élastique lié à la tendance qu'a la phase SA à vouloir adopter la torsion Sc\* quand elle subit un effet électroclinique (une inclinaison induite) ; q vaut  $\frac{2\pi}{p}$  et p est le pas d'hélice en Sc\* (p ~ 1,22  $\mu\text{m}$  pour le 9F<sub>2</sub>).

La limite supérieure de l'expression (10) est :

$$\frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{k_{33}q^2} \approx \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{k_{33}\pi^2} \times \left(\frac{p}{2}\right)^2 \quad (11)$$

### Conséquence de la faible largeur des blocs

L'amplitude du composé  $10F_2$ , à la transition TGBA- $Sc^*$  (expression (9)) est limitée par la largeur des blocs, soit  $0,15 \mu m$  (sachant que  $\ell_b = \frac{p_{TGBA}}{n_b}$ ,  $p_{TGBA}(T \rightarrow Tc) \approx 3 \mu m$  et en supposant que le nombre de blocs par pas,  $n_b$ , est de 20).

L'amplitude atteinte par le mode mou du composé  $9F_2$  à la transition SA- $Sc^*$  (expression (11)), est limitée par la valeur du demi-pas en  $Sc^*$ , soit  $0,61 \mu m$ . La faible largeur des blocs peut alors expliquer l'atténuation observée près de la phase  $Sc^*$  du mode mou en TGBA (composé  $10F_2$ ) par rapport au mode mou en SA (composé  $9F_2$ ).

Dans son étude de la série 3N, Pochat a trouvé, à l'inverse de nous, des modes mous en TGBA qui atteignent à l'approche de la transition A-C des valeurs similaires en amplitude aux modes mous classiques SA [50]. Nous expliquons ces résultats par des valeurs de pas d'hélice en  $Sc^*$  de ses composés qui sont au moins deux fois plus faibles que les nôtres. Les modes mous classiques associés sont par conséquent divisés par quatre et deviennent donc comparables à ceux en TGBA.

### Ancrage aux joints de grains

Il est possible d'estimer l'ancrage  $\beta$  par les parois de dislocations en TGBA près de la transition A-C, pour le composé  $10F_2$ . D'après les expressions, (10) et (11), nous avons la relation

$$\beta^{10F_2}(T \rightarrow Tc) = \left\{ \frac{k_{33}}{K_{22}} \times \frac{(\chi C)_{10F_2}^2}{(\chi C)_{9F_2}^2} \right\} \times \frac{\pi^2}{12} \times \frac{\hat{\epsilon}_{SA} / \hat{\epsilon}_{TGBA}}{(p/2)^2 / \ell_b^2} \quad (12)$$

Compte tenu du rapport 16 des quantités  $(p/2)^2$  et  $\ell_b^2$ , et 5,1 pour celui des quantités  $\hat{\epsilon}_{SA}(T \rightarrow Tc)$  et  $\hat{\epsilon}_{TGBA}(T \rightarrow Tc)$  et assimilant à 1 le préfacteur  $\left\{ \frac{k_{33}}{K_{22}} \times \frac{(\chi C)_{10F_2}^2}{(\chi C)_{9F_2}^2} \right\}$ ,  $\beta$  est de l'ordre de 0,3. L'ancrage serait donc relativement faible. Ce résultat doit être considéré avec beaucoup de prudence étant donné le nombre de facteurs inconnus dans ce problème.

Nous pouvons, par ailleurs, comparer dans le cas du composé  $9F_2$  les variations thermiques de  $\hat{\epsilon}^{-1}$  et  $f_c$  à celle de l'inverse du pas au carré en phase TGBA (*figures III.2-2 et III.2-3 comparée à la figure III.2-6*). Comme nous l'avons déjà constaté pour le composé  $10F_2$



(cf § III.1.1.2), les premières sont linéaires contrairement à celle de  $\left(\frac{1}{p}\right)^2$ . Il est possible d'y voir le relâchement de l'ancrage au niveau des joints de grains à température croissante.

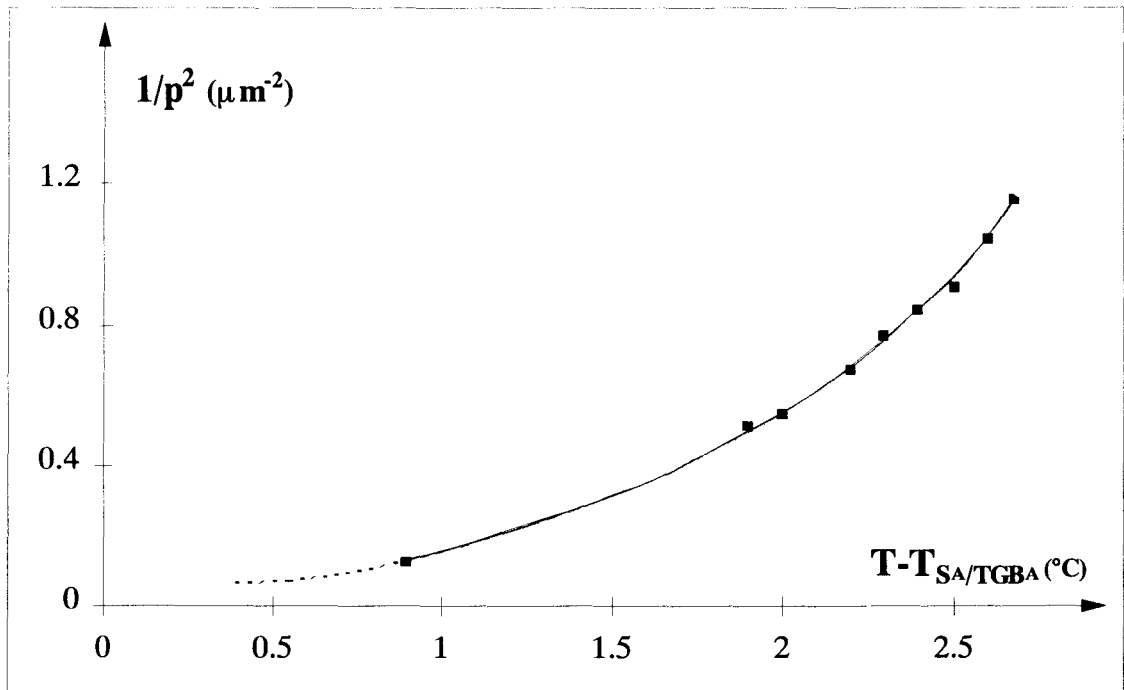


Figure III.2-6: Variation de l'inverse du pas au carré en fonction de l'écart à la transition TGBA-SA pour le composé 9F2

Nous proposons ci-dessous une estimation plus précise des variations relatives de  $\beta$ . Partant des expressions (13) et (14) où nous soustrayons la contribution thermique pour obtenir la seule contribution élastique  $H_2$  :

$$\Delta\hat{\epsilon}^{-1} = \hat{\epsilon}_{\text{TGBA}}^{-1}(T) - \frac{\alpha}{\epsilon_0(\chi C)^2} \times (T - T_c) = \frac{H_2(T)}{\epsilon_0(\chi C)^2} \quad (13)$$

$$\Delta f_c = f_{c\text{TGBA}}(T) - \frac{\alpha}{2\pi\gamma_s} \times (T - T_c) = \frac{H_2(T)}{2\pi\gamma_s} \quad (14)$$

et multipliant par le carré du pas , nous obtenons les quantités (15) et (16) qui sont proportionnelles à  $\beta$  :

$$\frac{H_2}{\epsilon_0(\chi C)^2} \times p^2 = \beta \times \frac{12K_{22}n_b^2}{\epsilon_0(\chi C)^2} \quad (15)$$

$$\frac{H_2}{2\pi\gamma_s} \times p^2 = \beta \times \frac{12K_{22}n_b^2}{2\pi\gamma_s} \quad (16)$$

Les résultats présentés sur les *figures III.2-7* (composé 9F<sub>2</sub>) et *III.2-8* (composé 10F<sub>2</sub>) ont été obtenus en utilisant les valeurs mesurées du pas  $p(T)$  en TGBA (cf Partie 1, § II.3.2.2 pour 9F<sub>2</sub> et § II.3.3.2 pour 10F<sub>2</sub>) et les valeurs calculées des pentes  $\frac{\alpha}{\epsilon_0(\chi C)^2}$  et  $\frac{\alpha}{2\pi\gamma_s}$  des courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$  dans la phase SA du composé 9F<sub>2</sub> (*tableau III.2-1*).

Nous constatons que l'ancrage  $\beta$  décroît de façon importante avec la température d'au moins un facteur 3 (9F<sub>2</sub>) ou 5 (10F<sub>2</sub>) dans la phase TGBA. Il serait difficile d'en conclure que l'ancrage devient beaucoup moins influent à haute température étant donné que le paramètre  $H_2$  dépend également de la taille des blocs qui diminue avec la température ( $H_2 \approx \beta/\ell_b^2$ ).

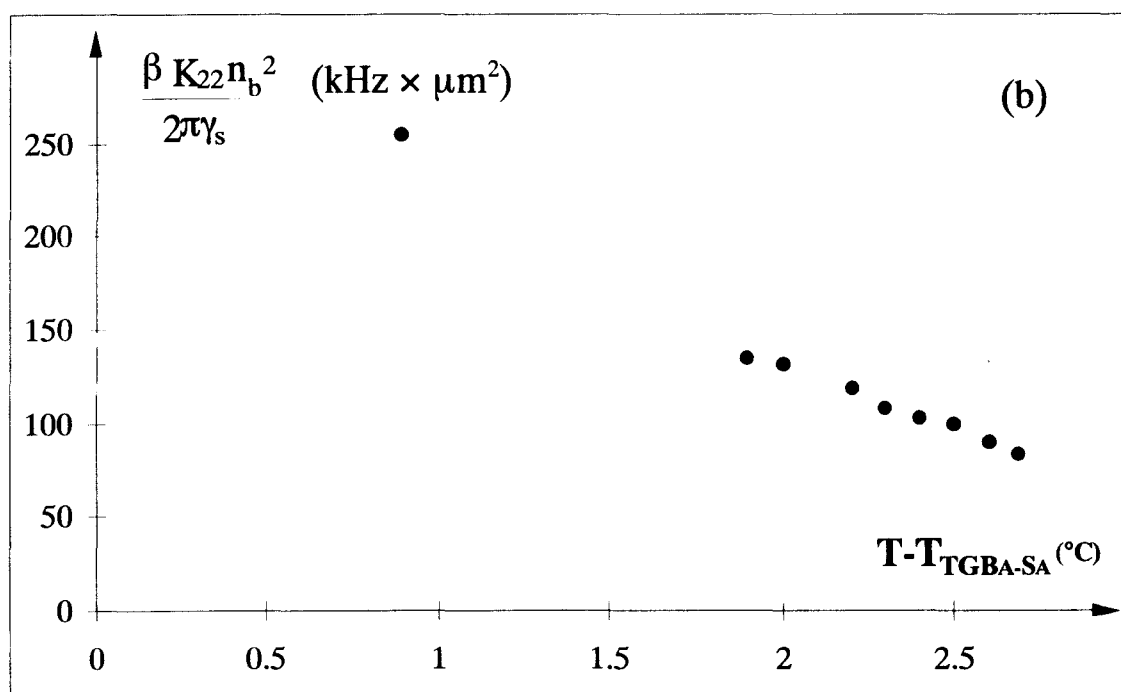
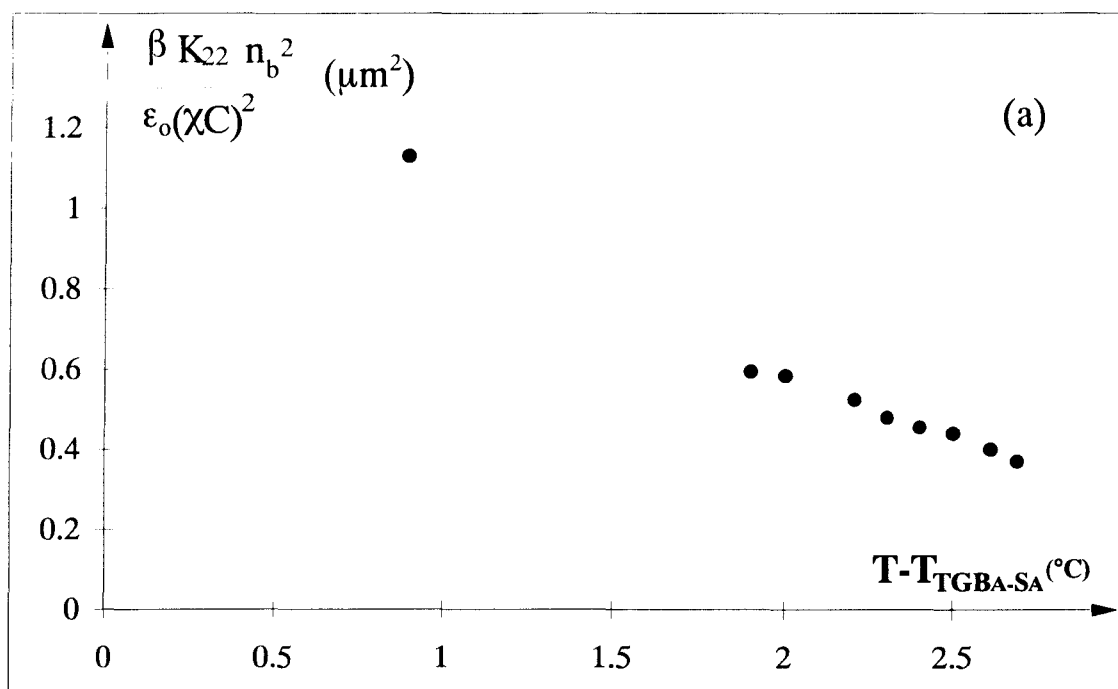


Figure III.2-7 : Estimation de la variation en fonction de l'écart à la transition TGBA-SA de l'ancrage  $\beta$  dans le cas du composé 9F2 :

(a) à partir de  $\hat{\epsilon}(T)$

(b) à partir de  $j_c(T)$

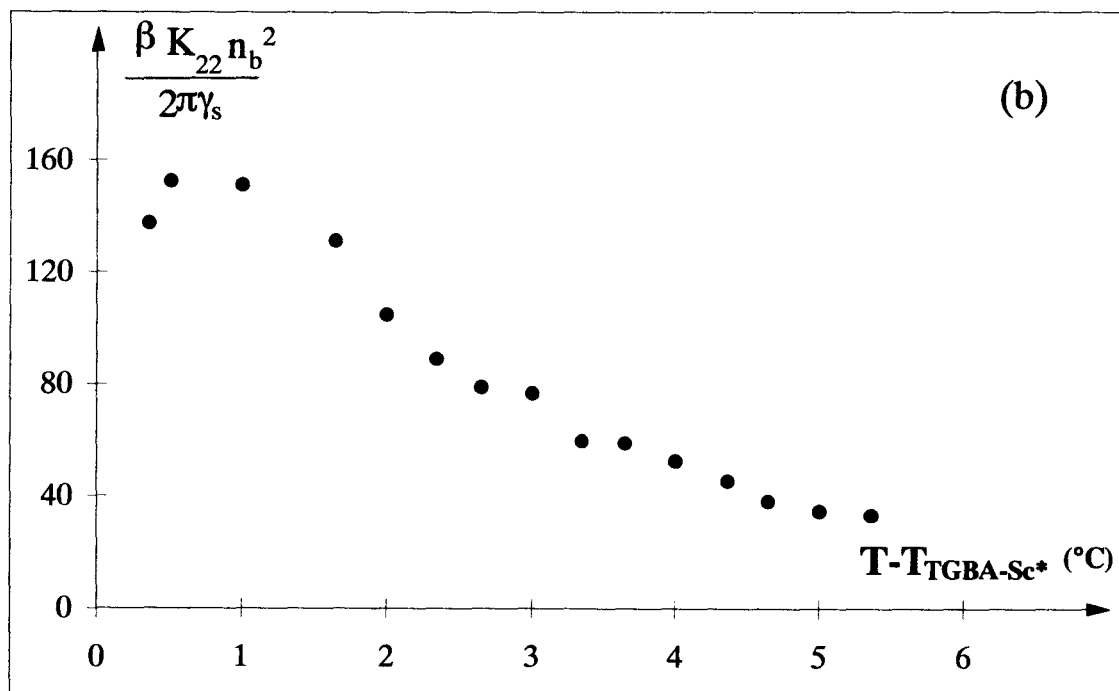
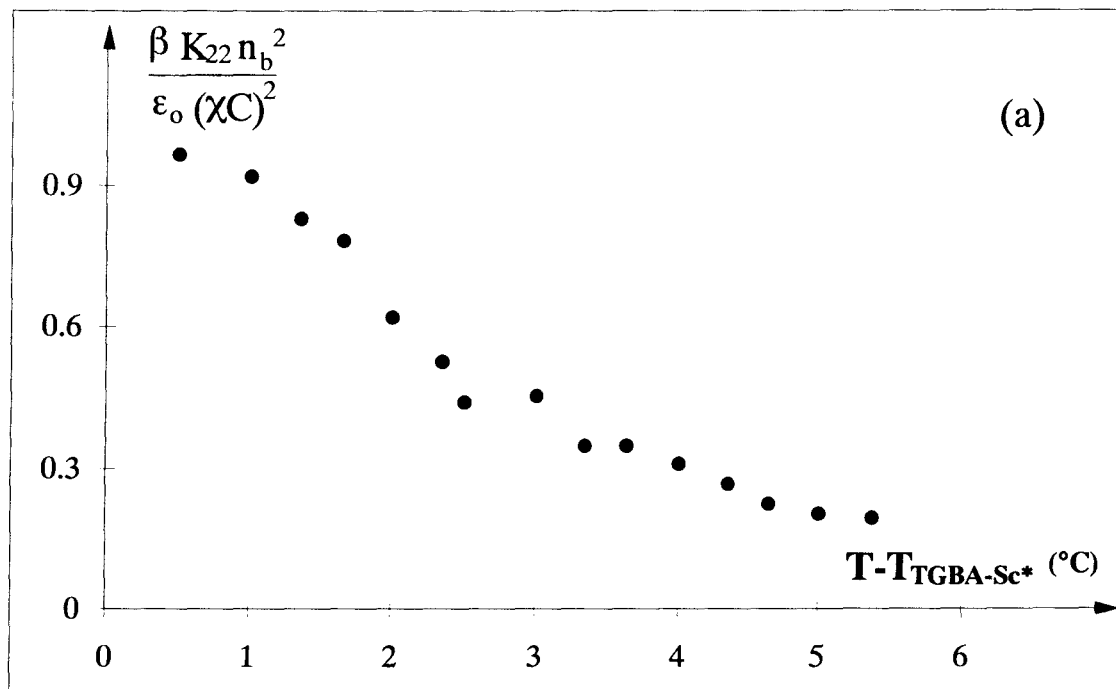


Figure III.2-8 : Estimation de la variation en fonction de l'écart à la transition TGBA-Sc\* de l'ancrage  $\beta$  dans le cas du composé 10F2 :

(a) à partir de  $\hat{E}(T)$

(b) à partir de  $f_c(T)$

### III.3. Mélange 9-10F<sub>2</sub>

Le mélange 9-10F<sub>2</sub> a la particularité de posséder à température croissante la séquence de phases :

$$Sc^* - SA - TGBA - N^*,$$

qui se trouve réduite à température décroissante à :

$$Sc^* - TGBA - N^*.$$

La présence ou l'absence de la phase SA influence fortement les résultats de relaxation diélectrique : amplitude et fréquence critique ont alors des comportements thermiques qui diffèrent dans le domaine en température des mésophases A.

#### III.3.1. Résultats obtenus en refroidissant

Sur les figures III.3-1, 2, et 3 sont respectivement reportées les courbes des grandeurs diélectriques  $\hat{\epsilon}(T)$ ,  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$ .

##### III.3.1.1. Phase TGBA

Un mode mou s'initie à haute température dans la phase N\*. Il reste cependant trop faible et trop décalé vers les hautes températures pour être quantifiable. Ce n'est qu'en pleine phase TGBA qu'il devient assez important pour être exploité. En continuant à refroidir, ce mode s'amplifie tout en se déplaçant vers les basses fréquences. À 104,7 °C, son amplitude est de 0.9 et sa fréquence critique de 229 kHz ; près de la transition TGBA - Sc\* (T = 98,9 °C), son amplitude augmente jusqu'à une valeur de 24,7 et sa fréquence diminue à une valeur de 8,5 kHz.

A la transition TGBA - Sc\*, le mode mou du mélange 9-10F<sub>2</sub> est deux fois plus important que celui du composé 10F<sub>2</sub> (amplitude limite de près de 25 pour le premier contre une amplitude de 11 pour le second). Ce résultat est cohérent avec les valeurs limites de pas de torsion atteintes par les deux composés ( $\hat{\epsilon} \sim p_{TGBA}^2$ ) :

$$\text{quand } T \rightarrow T_c, p_{TGBA} > 6 \mu\text{m pour le mélange 9-10F}_2,$$

$$\text{et } p_{TGBA} \geq 3 \mu\text{m pour le composé 10F}_2.$$

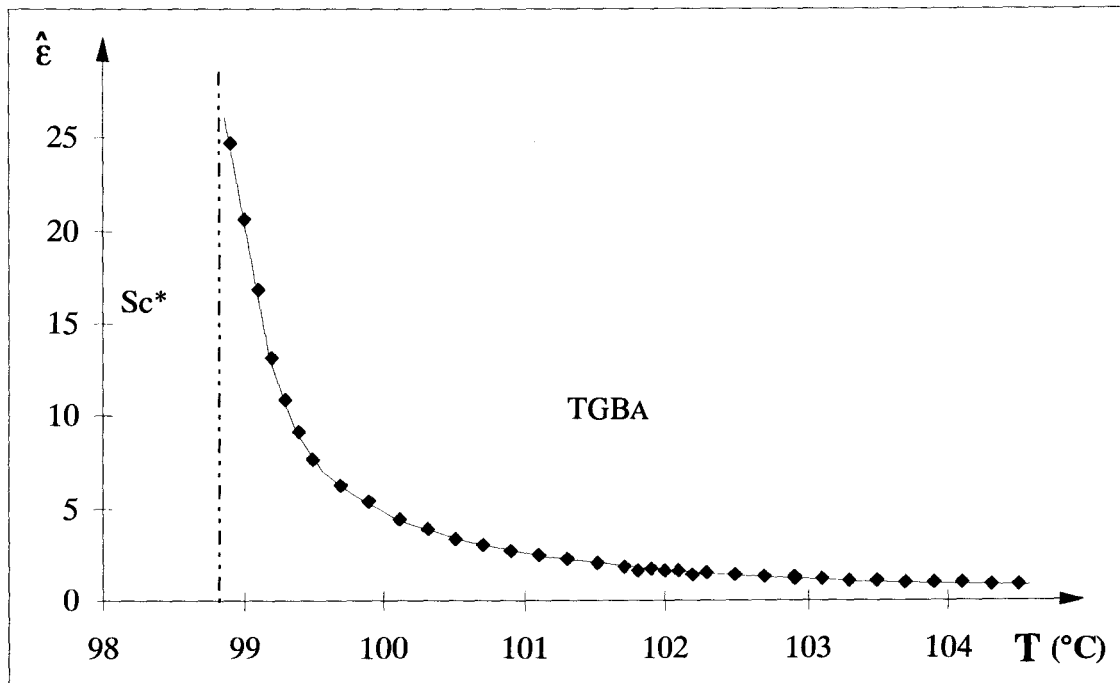


Figure III.3-1: Variation thermique de l'amplitude  $\hat{\epsilon}(T)$  du mélange 9-10F<sub>2</sub> (température décroissante)

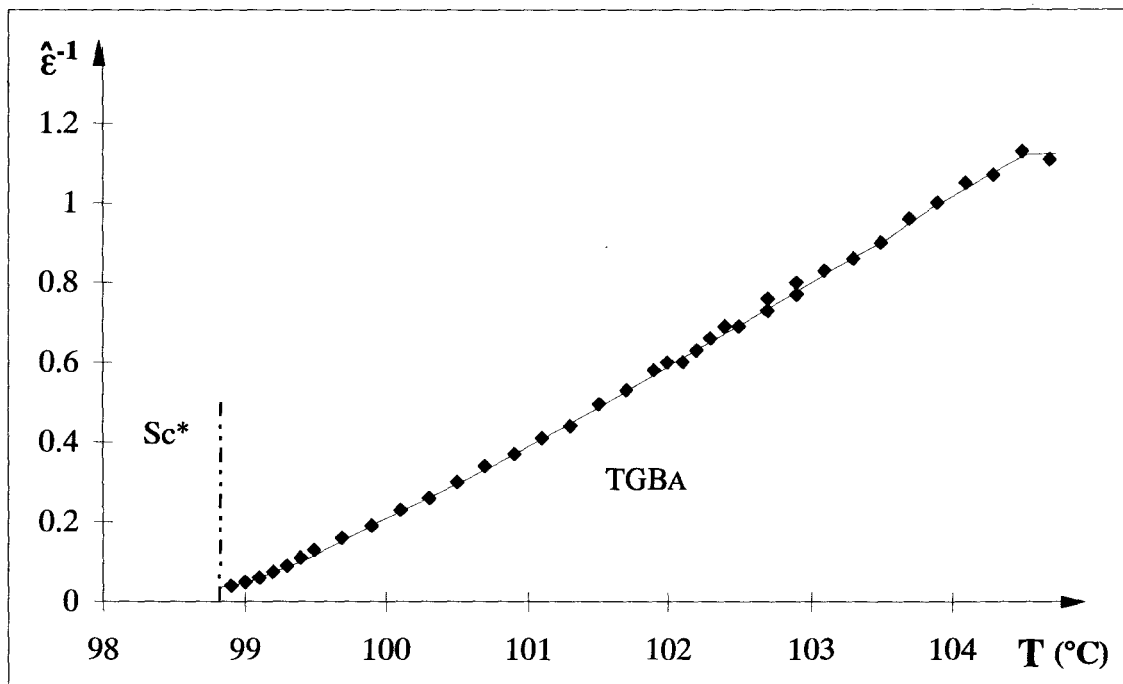


Figure III.3-2: Variation thermique de l'inverse de l'amplitude  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  du mélange 9-10F<sub>2</sub> (température décroissante)

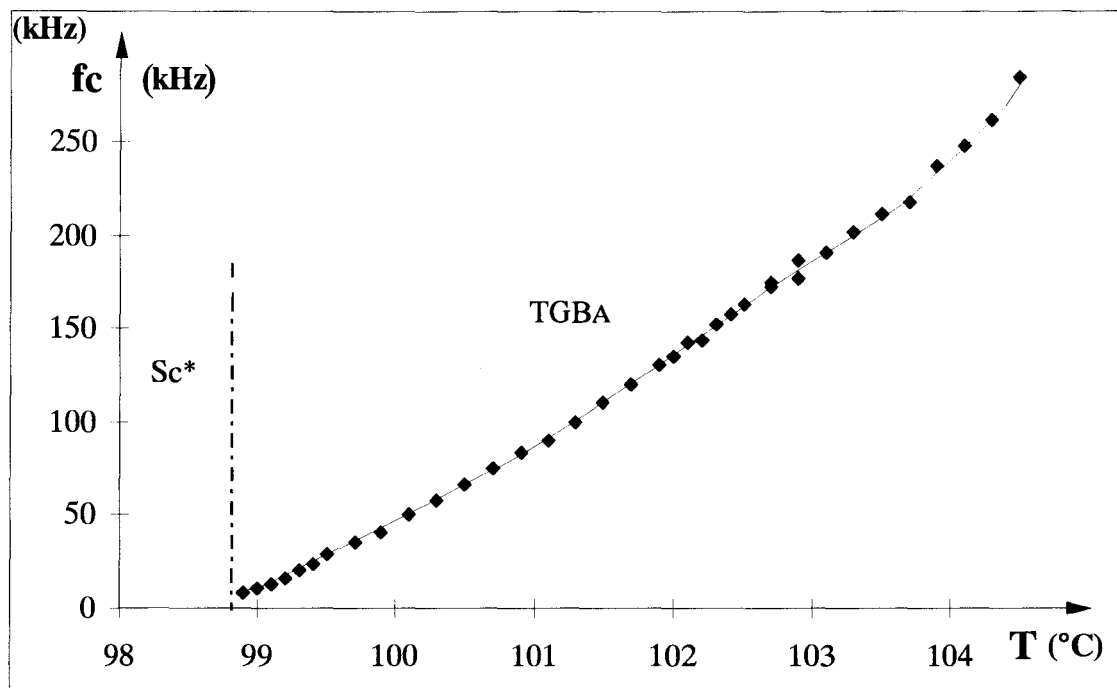


Figure III.3-3 : Variation thermique de la fréquence critique  $f_c(T)$  du mélange 9-10F<sub>2</sub> (température décroissante)

### III.3.1.2. Phase Sc\*

Un effet parasite basse fréquence apparaît dans la phase Sc\* comme dans le cas du composé 9F<sub>2</sub>. Il vient s'ajouter au mode de Goldstone de la phase C et devient prépondérant quand la température continue à être baissée (figure III.3-4). Un nouveau passage vers la phase A, par refroidissement, coïncide systématiquement avec sa disparition. Le comportement du mode de Goldstone ne peut pas être étudié convenablement dans de telles conditions. Les ordres de grandeurs que l'on peut tirer malgré tout du mode de rotation en phase Sc\* est une amplitude de 80 à 100 et une fréquence critique de près de 1,6 kHz.

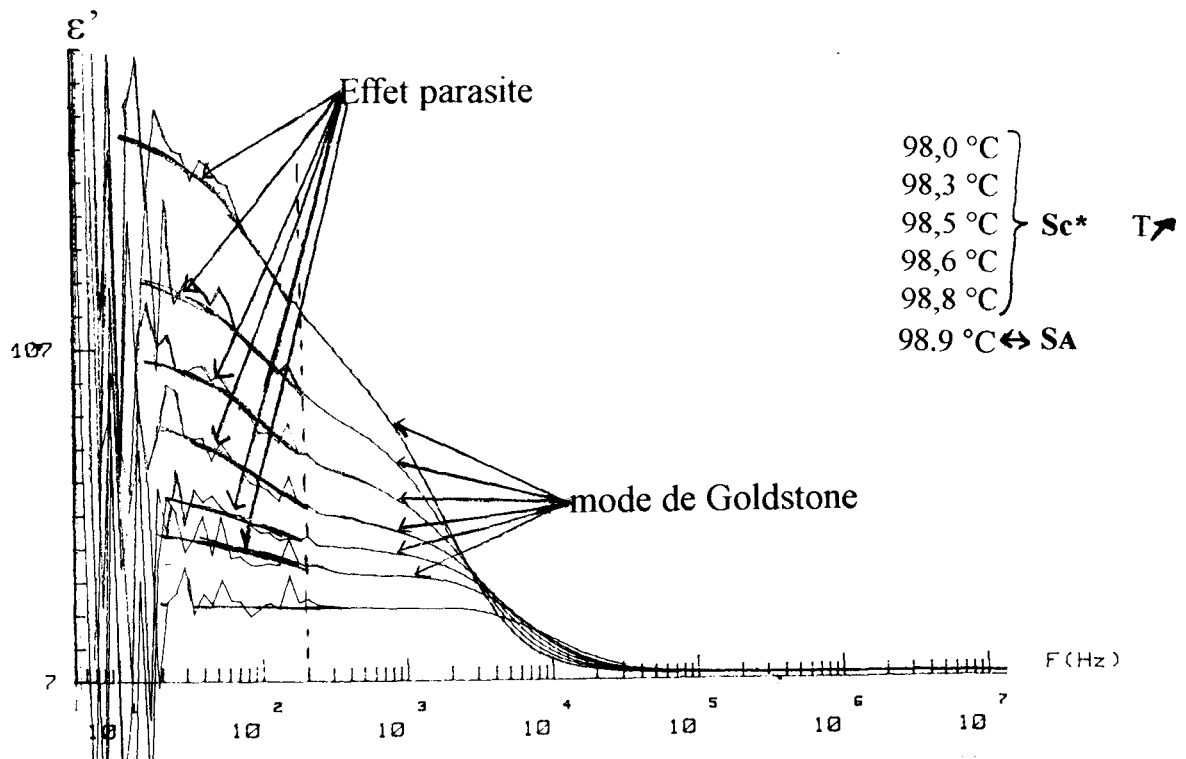


Figure III.3-4 : Effet parasite se superposant au mode de Goldstone dans la phase  $Sc^*$  du mélange (9-10) $F_2$  (température décroissante)

### III.3.2. Résultats obtenus en chauffant

#### III.3.2.1. Descriptions des phénomènes

Les résultats obtenus à température croissante sont reportés sur les courbes III.3-5, III.3-6 et III.3-7 où ils sont superposés à ceux obtenus à température décroissante.

En chauffant, l'effet parasite superposé au mode de Goldstone  $Sc^*$  s'estompe à l'approche de la transition C-A et disparaît au passage dans la phase A ( $T \geq 99^\circ\text{C}$ ). Nous constatons un décalage négligeable entre les transitions à températures croissante et décroissante (écart de seulement un dixième de degré).

La mésophase succédant à la phase  $Sc^*$  est la phase smectique classique SA. Cette phase, qui n'apparaît pas en refroidissant, existe de  $99^\circ\text{C}$  (avec  $\hat{\epsilon}_{SA} = 56,2$  et  $f_{c_{SA}} = 4\text{kHz}$ ) à  $100,2^\circ\text{C}$  (avec  $\hat{\epsilon}_{SA} = 11,8$  et  $f_{c_{SA}} = 21\text{kHz}$ ). Le mode mou associé possède des amplitudes plus élevées et des fréquences plus faibles que celles du mode mou obtenu à température



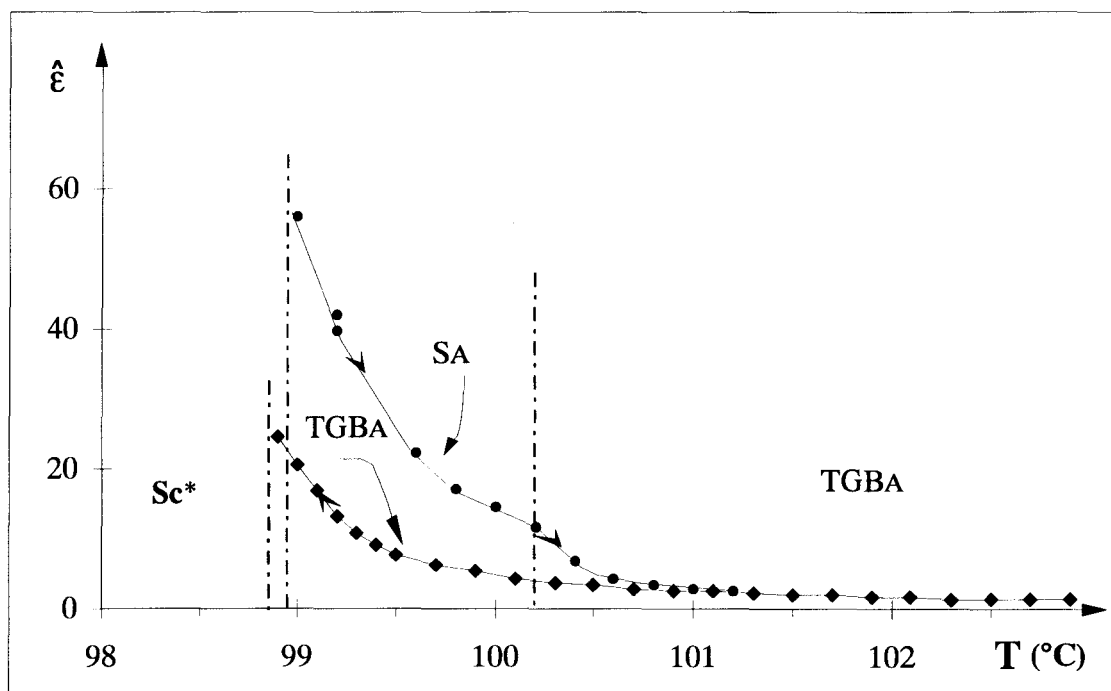


Figure III.3-5 : Variations de  $\hat{\epsilon}(T)$  à température décroissante (◆) TGBA- Sc\* et à température croissante (•) Sc\* - SA - TGBA

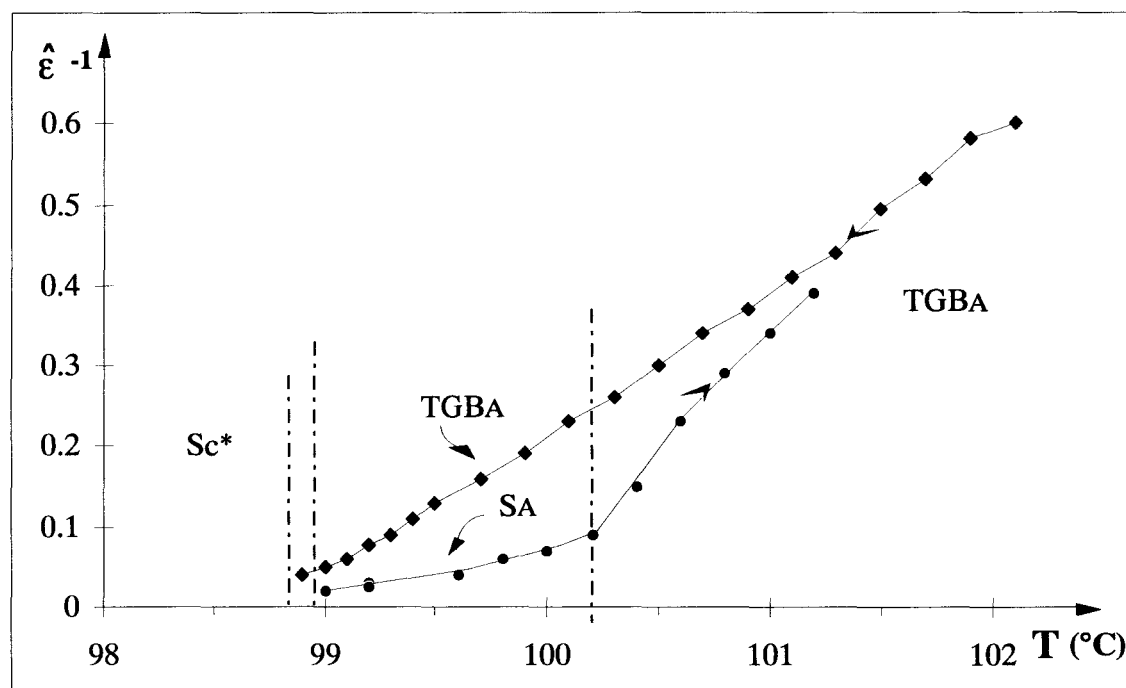


Figure III.3-6 : Variations de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  à température décroissante (◆) TGBA - Sc\* et à température croissante (•) Sc\* - SA - TGBA

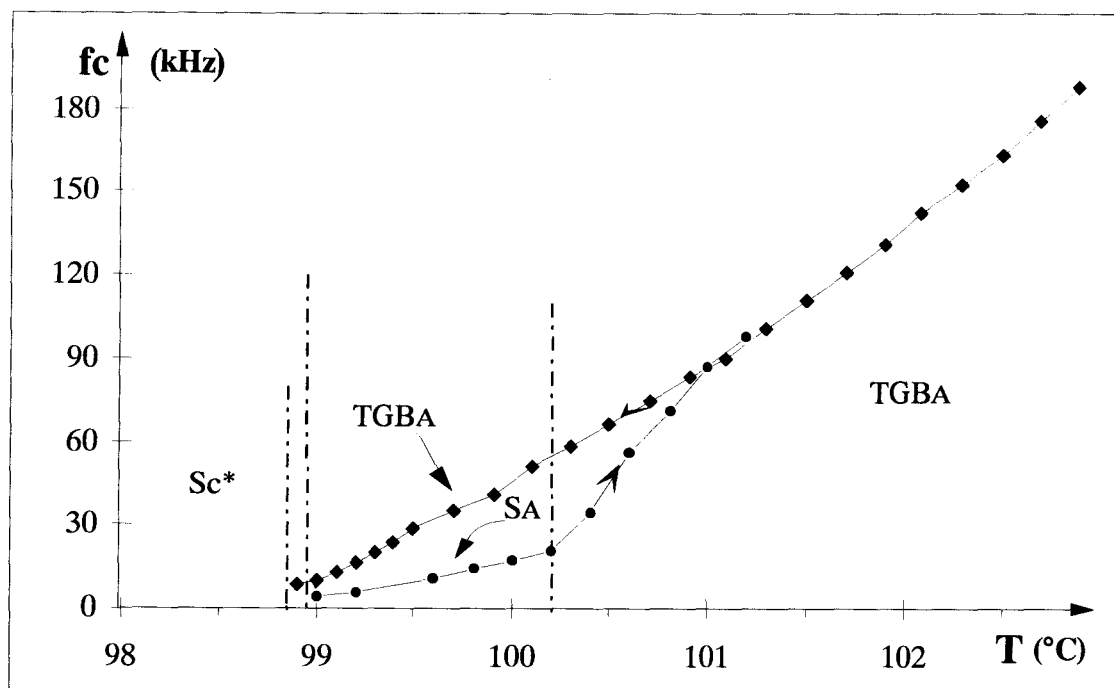


Figure III.3-7 : Variation thermique de  $f_c(T)$  à température décroissante (◆) TGBA - Sc\* et à température croissante (●) Sc\* - SA - TGBA

décroissante dans la même plage de température (phase TGBA, § III.3.1.1). Cet écart est sans aucun doute lié à l'absence de torsion en SA (paramètre  $H_2$  inexistant en SA).

### III.3.2.2. Transition SA-TGBA

La transition SA-TGBA (100,2 °C) est signée sur les courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$  par une rupture de pentes. Cette particularité a déjà été constatée pour le composé  $9F_2$  qui possède également la succession SA-TGBA (cf § III.2). Le tableau III.3-1 donne les valeurs des pentes  $\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}$  et  $\frac{df_c}{dT}$  de part et d'autre de la transition SA-TGBA ainsi que le rapport entre pentes en TGBA et SA.

D'après le tableau III.3-1, les pentes des grandeurs diélectriques  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$  sont six fois plus importantes en TGBA qu'en SA. Nous pouvons encore une fois relier ce résultat au paramètre élastique  $H_2$  intervenant dans le mode mou de la phase TGBA ( $\hat{\epsilon}_{TGBA}^{-1} \approx \alpha(T - T_c) + H_2$  alors que  $\hat{\epsilon}_{SA}^{-1} \approx \alpha(T - T_c)$ ).

$T \nearrow$	$d\hat{\epsilon}^{-1}/dT$	$dfc/dT$
SA	0,05 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	12,7 (kHz/ $^{\circ}\text{C}$ )
TGBA	0,30 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	79,4 (kHz/ $^{\circ}\text{C}$ )
TGBA/SA	6,3	6,0

Tableau III.3-1 : Pentas de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$  en SA et TGBA à température croissante

Le tableau III.3-2 fournit les pentes des courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$  obtenues à température décroissante en TGBA (absence de SA).

$T \searrow$	$d\hat{\epsilon}^{-1}/dT$	$dfc/dT$
TGBA	0,18 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	39,7 (kHz/ $^{\circ}\text{C}$ )
$(T \nearrow / T \searrow)$ TGBA	1,6	2,0

Tableau III.3-2 : Pentas de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$  en TGBA à température décroissante, rapport entre pentes à températures croissante et décroissante

Nous constatons que les pentes obtenues dans la phase TGBA en chauffant (tableau III.3-1) sont plus élevées que celles obtenues en refroidissant (tableau III.3-2).

Le scénario que nous pouvons proposer pour expliquer ces différences est que la structure TGBA se déroulerait difficilement lors de son refroidissement ; cette difficulté expliquerait pourquoi le mélange 9-10F<sub>2</sub> ne transite pas par la phase SA avant sa transformation en Sc\*. Par contre, la transition de Sc\* vers SA (température croissante) se ferait sans difficulté puisqu'elle relève essentiellement de l'annulation de l'inclinaison dans les couches smectiques (transition C-A du second ordre :  $\theta_s \rightarrow 0$ ). La structure SA resterait ensuite stable sur près de un degré puis se réenroulerait assez rapidement (transition *smectique classique* - TGB dans le domaine A) pour redonner la structure TGBA favorisée énergétiquement dans le domaine en température en question.

Nous avons étudié les évolutions avec la température du produit  $\hat{\epsilon} \times fc(T)$  en SA et en TGBA à température croissante, et en TGBA à température décroissante (figure III.3-8). Celui-ci est pratiquement constant dans les phases SA et TGBA. Ses valeurs sont voisines pour les deux analyses ( $T \nearrow$  et  $T \searrow$ ). Les effets observés ne sont donc imputables qu'aux seules variations

de la largeur des blocs et du pas et peut être aussi de la force de l'ancrage (par le biais du paramètre  $H_2$ ).

Nous faisons enfin remarquer que la différence entre les courbes  $\hat{\epsilon}_{TGBA}^{-1}$  à température croissante et  $\hat{\epsilon}_{SA}^{-1}$  à température décroissante donne directement accès à la variation de  $H_2(T)$  (à  $\frac{1}{\epsilon_0(\chi C)^2}$  près), sans avoir besoin d'aucune extrapolation (ce qui a été le cas du composé  $9F_2$ ). Il en est de même pour la différence  $fc_{SA} - fc_{TGBA}$  (à  $\frac{1}{\gamma_s}$  près).

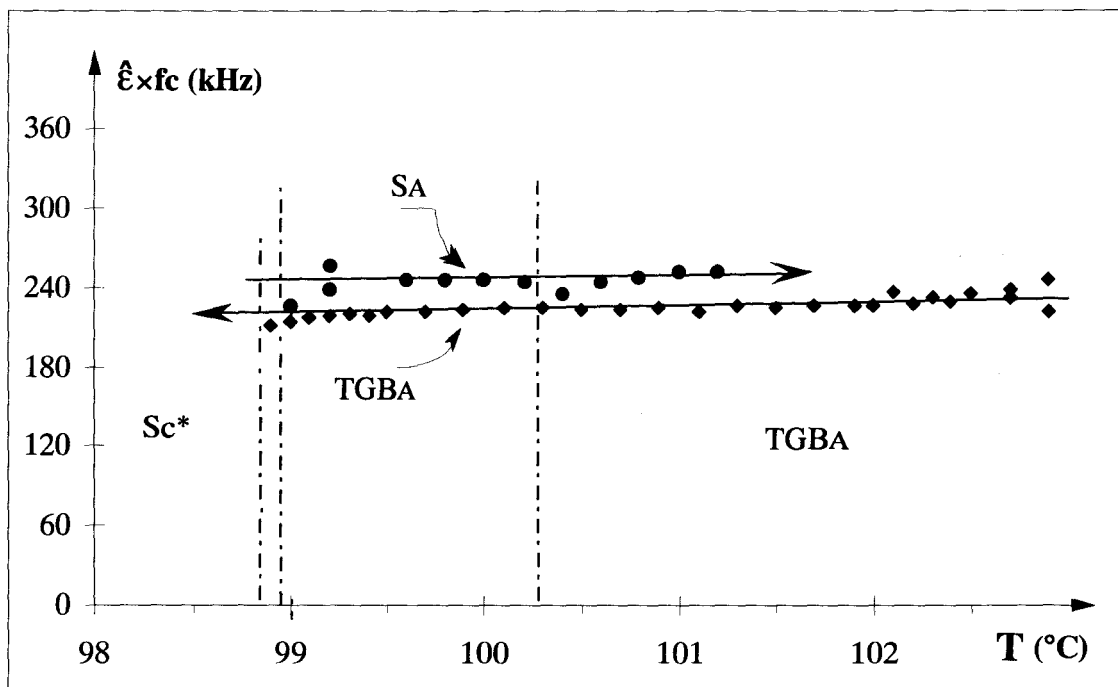


Figure III.3-8 : Produits  $\hat{\epsilon} \times fc(T)$  dans le domaine A, à températures croissante et décroissante

## IV. Résultats obtenus pour les séquences de mésophases incluant la phase TGBC

### IV.1. Homologue 11F<sub>2</sub>

Le composé 11F<sub>2</sub> possède dans sa succession de mésophases les deux phases TGB entre Sc\* et N\* : Sc\* - TGBC - TGBA - N\*.

C'est le candidat idéal pour confronter notre modèle théorique aux résultats expérimentaux à la transition TGBA - TGBC. Les mesures ont été menées à température décroissante, ce qui a permis de prolonger le domaine d'existence en température de la phase TGBC (plage de 0,9 °C).

Les figures IV.1-1, 2 et 3 fournissent respectivement l'amplitude  $\hat{\epsilon}(T)$ , son inverse  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et la fréquence critique  $f_c(T)$  pour les phases hautes températures N\*, TGBA et TGBC.

Les figures IV.1-4 et 5 donnent quant à elles les variations de  $\hat{\epsilon}(T)$  et  $f_c(T)$  pour les phases TGBC et Sc\*.

#### IV.1.1. Description des phénomènes

Le traitement des données expérimentales a pu être initié dès la phase N\*, à partir de 105,0 °C (réflexion sélective dans le vert), où les spectres deviennent exploitables (amplitudes suffisantes et signaux assez éloignés de l'artéfact haute fréquence lié à l'ITO).

Le mode mou naissant dans cette phase haute température a le comportement déjà décrit pour les composés précédents (cf chapitre III). L'amplitude au départ faible ( $\hat{\epsilon}_{N^*} \sim 0,6$  à 105,0 °C) se met à croître ; la fréquence de la relaxation au début élevée ( $f_{c_{N^*}} \sim 150$  kHz à 105,0 °C) décroît simultanément. À proximité de la limite basse température de la phase TGBA (à 103,0 °C), l'amplitude atteinte est de  $\hat{\epsilon}_{TGBA} \sim 1,8$  avec une fréquence de  $f_{c_{TGBA}} \sim 60,5$  kHz. Nous pouvons noter que l'inverse de l'amplitude  $\hat{\epsilon}^{-1}$  et la fréquence critique  $f_c$  ont des évolutions linéaires en phases N\* et TGBA.

Nous attribuons les changements de pentes intervenant à 104,5 °C sur les courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$  (figures IV.1-2 et 3) à la transition N\*-TGBA ( $\hat{\epsilon}_{N^*-TGBA} \sim 0,78$  et  $f_{c_{N^*-TGBA}} \sim 119$  kHz).

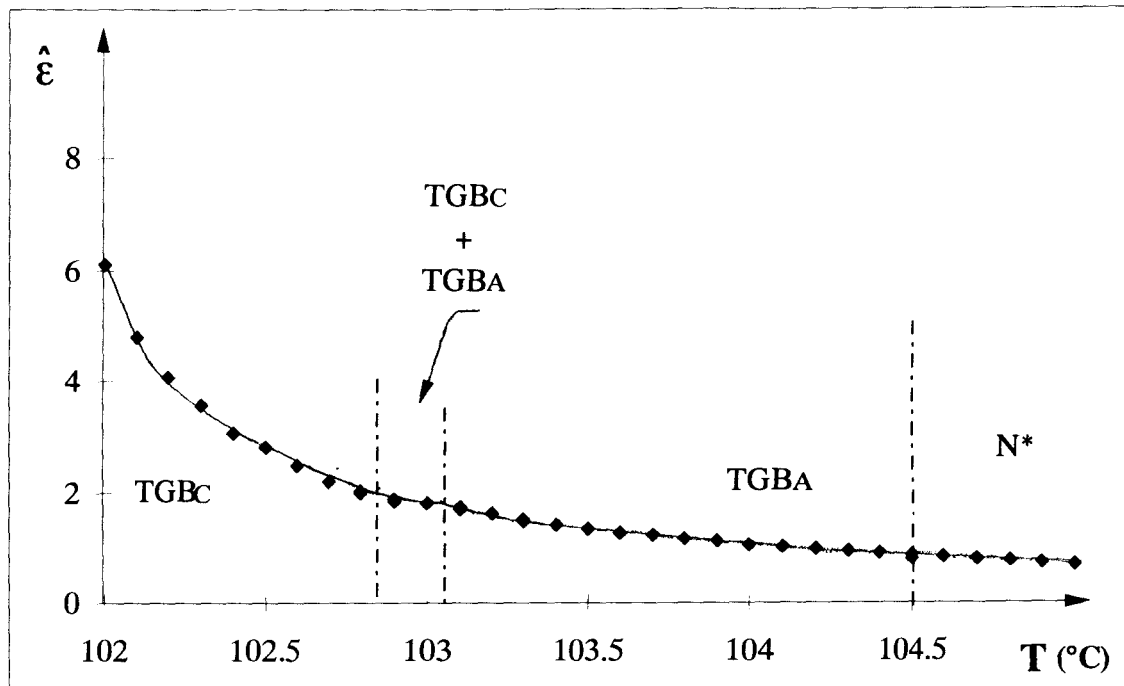


Figure IV.1-1 : Variation thermique de l'amplitude pour le composé  $11\text{F}_2$  (phases TGBC, TGBA et  $\text{N}^*$ )

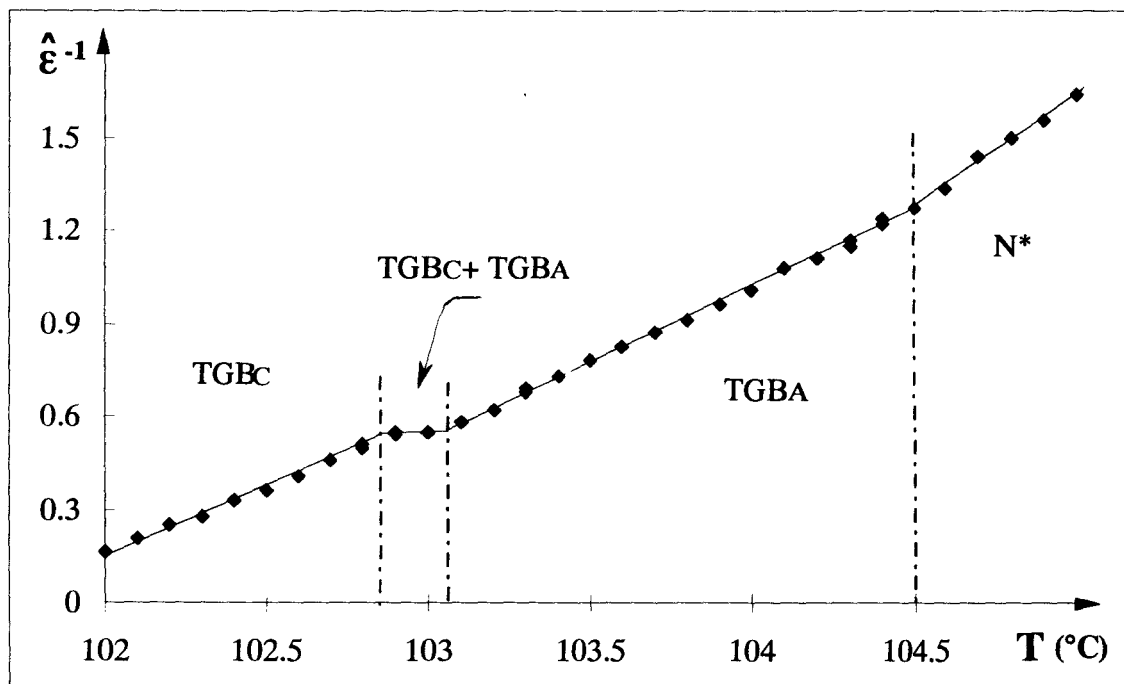


Figure IV.1-2 : Variation thermique de l'inverse de l'amplitude pour le composé  $11\text{F}_2$  (phases TGBC, TGBA et  $\text{N}^*$ )

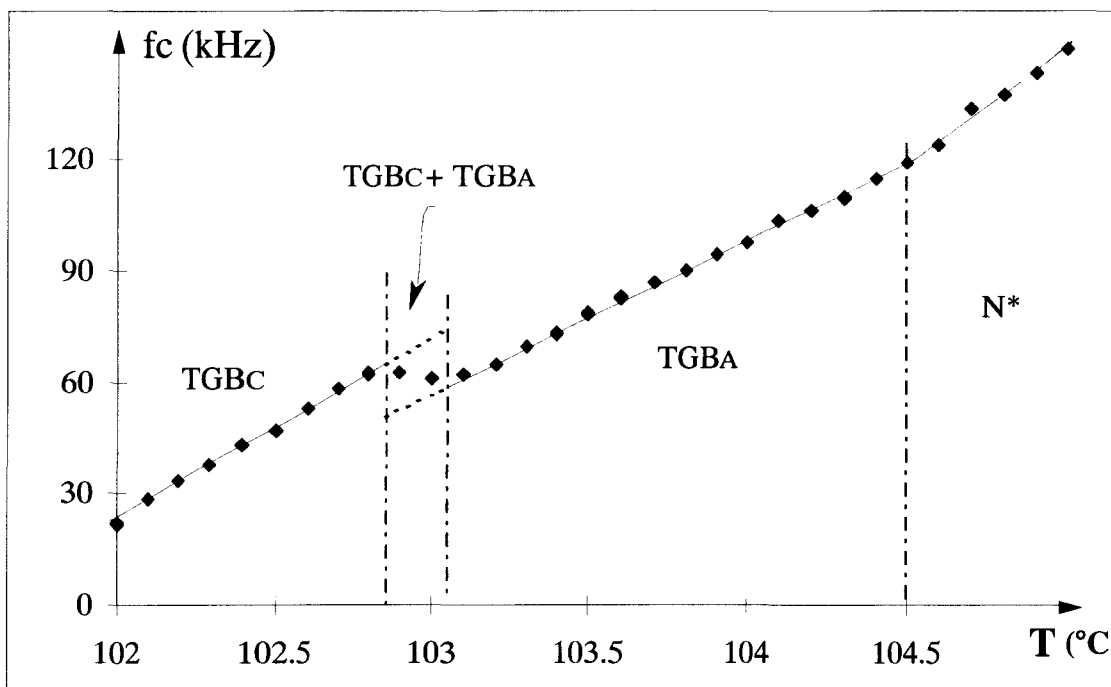


Figure IV.1-3 : Variation thermique de la fréquence critique pour le composé  $11F_2$  (phases TGBC, TGBA et  $N^*$ )

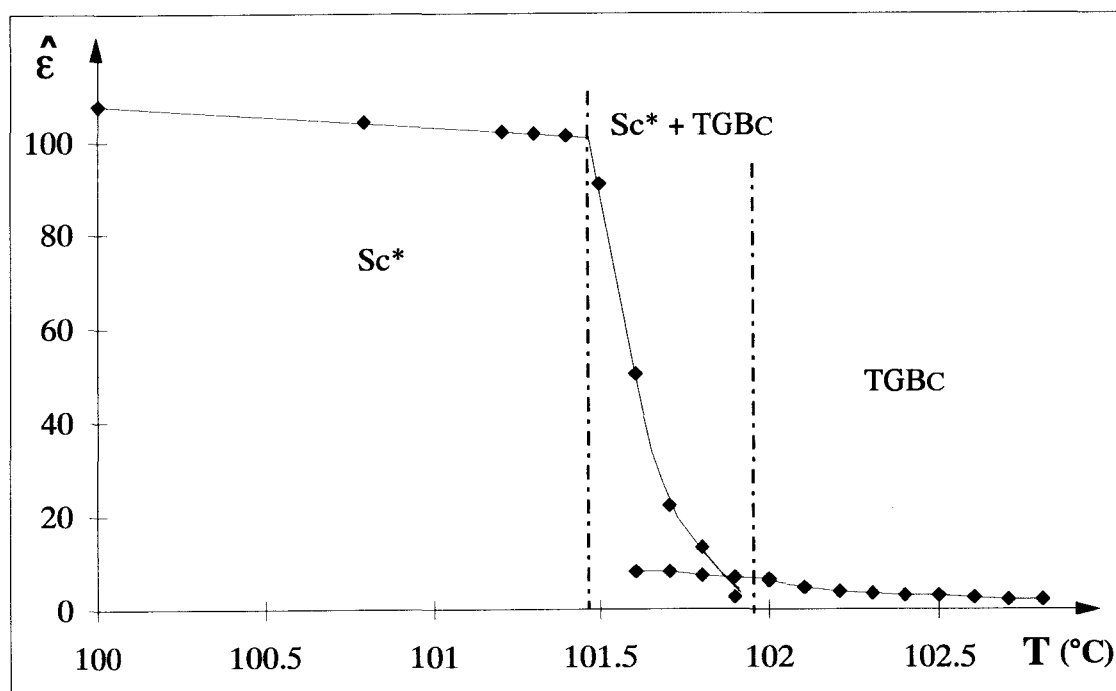


Figure IV.1-4 : Variation thermique de l'amplitude  $\hat{\epsilon}(T)$  en phases TGBC et  $Sc^*$  du composé  $11F_2$

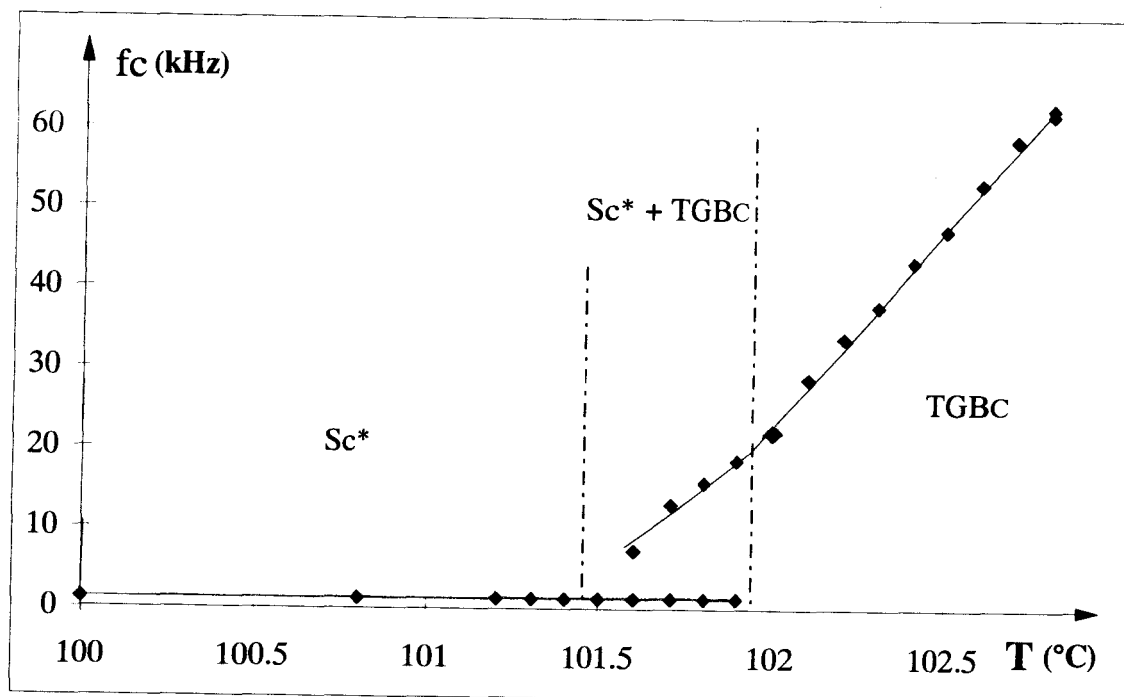


Figure IV.1-5 : Variation de la fréquence critique  $f_c(T)$  en phases TGBC et  $Sc^*$  du composé  $11F_2$

Les pentes en phase  $N^*$  sont une fois et demi plus importantes que celles en phase TGBCA (Tableau IV.1-1). Ces différences pourraient provenir d'un coefficient thermique  $\alpha$  régissant le mode mou en phase  $N^*$  beaucoup plus élevé qu'en phase TGBCA ; son origine serait le faible ordre en couches persistant dans la phase haute température  $N^*$  ( $\alpha' > \alpha$ , [60, 61, 62]).

	$d\hat{\epsilon}^{-1} / dT (^{\circ}C^{-1})$	$df_c/dT$ (kHz/ $^{\circ}C$ )
$N^*$	0,73	61,6
TGBCA	0,48	41,3

Tableau IV.1-1 : Pentas de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  en phases  $N^*$  et TGBCA



La phase TGBC existe seule sur une plage de température de  $\Delta T = 0,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . La transition TGBA-TGBC est nettement visible sur les courbes de variation de  $\hat{\epsilon}(T)$  et  $f_c(T)$  (figures IV.1-1 à 3). Comme en phases TGBA et  $N^*$ , les variations de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$  sont quasi-linéaires en phase TGBC. L'amplitude, croissante quand la température diminue, y varie de 2 (102,8  $^\circ\text{C}$ ) à 6,1 (102,0  $^\circ\text{C}$ ) et la fréquence de relaxation, décroissante, de 58,4 kHz (102,8  $^\circ\text{C}$ ) à 22,3 kHz (102,0  $^\circ\text{C}$ ). Nous montrerons, par la suite, que le mode de relaxation existant en phase TGBC est attribuable à un mode de type Goldstone.

Les deux phases de type C, TGBC et  $Sc^*$ , coexistent sur une plage de cinq dixièmes de degré (101,9  $^\circ\text{C}$  - 101,5  $^\circ\text{C}$ ). Cela se traduit sur les spectres diélectriques (figure IV.1-6) par la présence de deux mécanismes de fréquences voisines mais distincts l'un de l'autre. Le mécanisme de plus haute fréquence,  $(\hat{\epsilon}_2, f_{c2})$ , est le prolongement du mode de relaxation de la phase TGBC comme le confirme la courbe de la fréquence critique (figure IV.1-5). Le mécanisme de plus basse fréquence,  $(\hat{\epsilon}_1, f_{c1})$ , apparu au début de la transformation (dès 101,9  $^\circ\text{C}$ , figure IV.1-6), correspond au mode de Goldstone de la phase  $Sc^*$ . Sa fréquence est également le prolongement de celle existant dans le domaine monophasé  $Sc^*$  (figure IV.1-5).

Dans le domaine diphasé  $\{TGBC + Sc^*\}$ , l'amplitude du mécanisme de haute fréquence (relatif au mode de relaxation de la phase TGBC) continue à croître légèrement quand la température est abaissée (figure III.1-4). Le tracé de l'inverse de l'amplitude (figure IV.1-7)

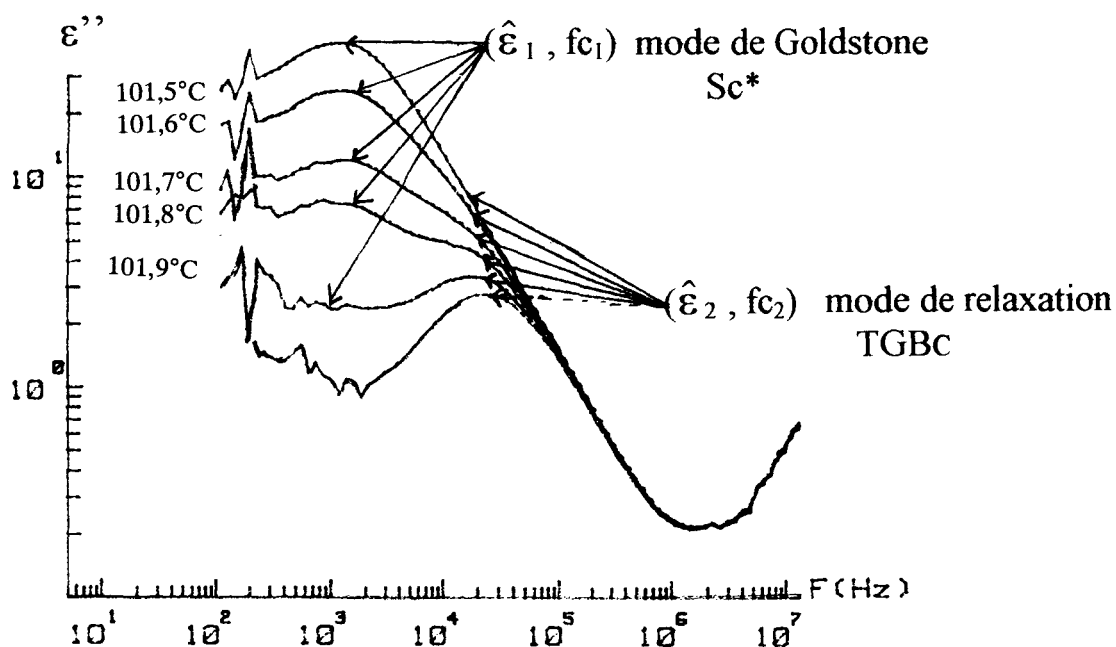


Figure IV.1-6 : Coexistence du mode de relaxation en phase TGBC et du mode de Goldstone en phase  $Sc^*$

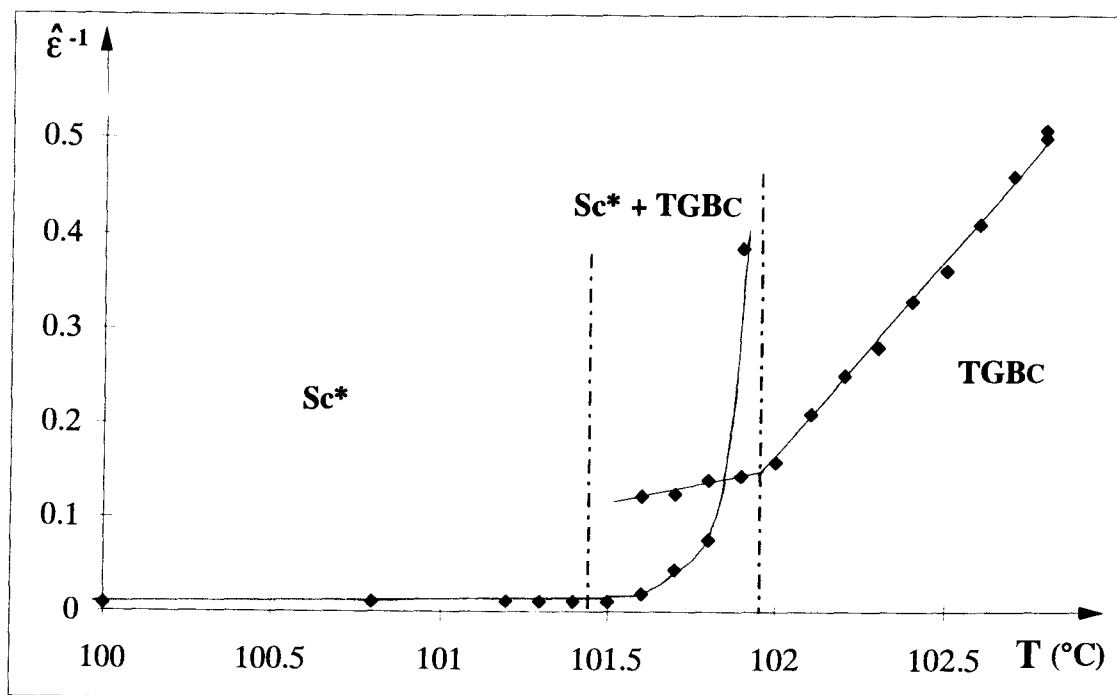


Figure IV.1-7 : Variation thermique de l'inverse de l'amplitude  $\hat{\epsilon}^{-1}$  pour la succession Sc\*-TGBC (composé  $11F_2$ )

précise que cette croissance est faible comparée à celle observée en phase TGBC pure, ce qui s'explique simplement par la diminution de la proportion de TGBC dans le mélange des deux phases C. L'amplitude du mécanisme basse fréquence (relatif au mode de Goldstone de la phase Sc\*), faible au début de la transformation (101,9 °C, *figure IV.1-4*) croît, quant à elle, avec l'augmentation de la proportion de phase Sc\* dans le mélange.

Le mode de Goldstone dans le domaine monophasé Sc\* sature immédiatement après la transformation, à 101,4 °C. Son amplitude conserve une valeur de l'ordre de 105 avec une fréquence de relaxation de 1,3 kHz.

#### IV.I.2. Changement de viscosité à la transition Sc\*-TGBC

Dans ce paragraphe, nous étudions le produit de l'amplitude et de la fréquence de relaxation dans les phases Sc\* et TGBC. Il correspond en Sc\* à :

$$\frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{2\pi\gamma_G} \quad (17)$$

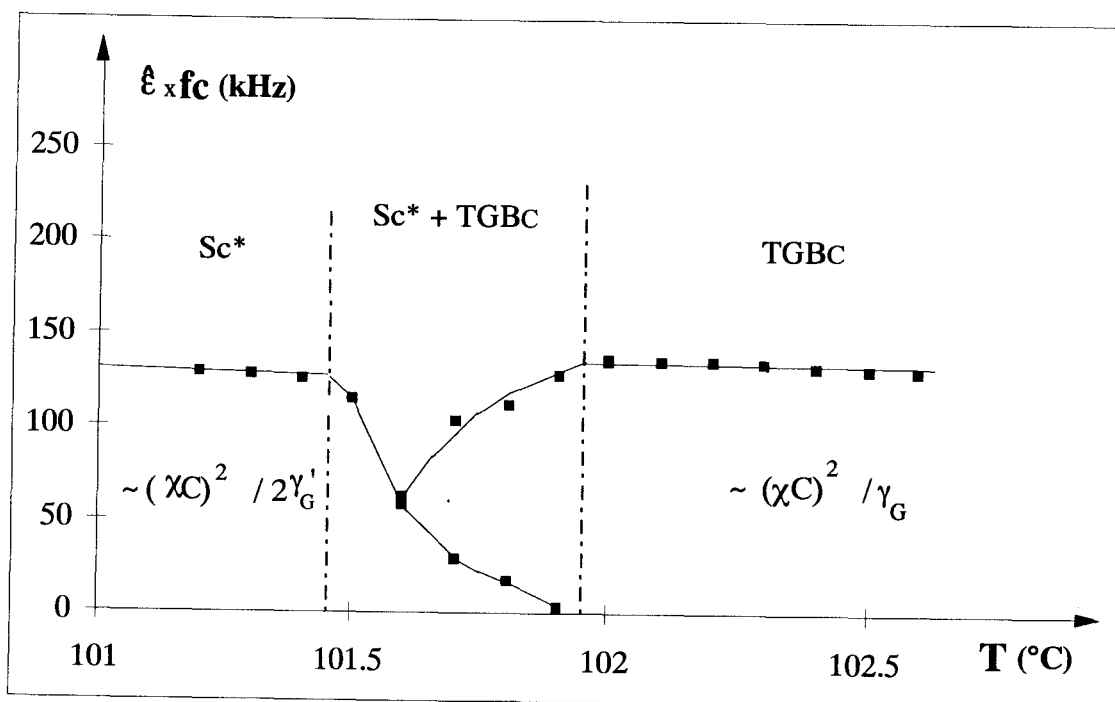
et en TGBC à :

$$\frac{\epsilon_0 (\chi C)^2}{2\pi\gamma_G} \cos^2 \theta_s \quad (18)$$

(où  $\cos^2 \theta_s$  est proche de l'unité)

La *figure IV.1-8* montre que ce produit est quasiment une constante de la température dans les deux phases C. Nous en déduisons que coefficient  $(\chi C)^2$  et viscosité rotationnelle  $\gamma$  sont probablement très peu dépendants de la température.

Par ailleurs, ces produits sont pratiquement égaux (130 en  $Sc^*$  comme en TGBC). La quantité  $\frac{(\chi C)^2}{\gamma'_G}$  en phase  $Sc^*$  équivaut donc au double de la quantité  $\frac{(\chi C)^2}{\gamma_G}$  en TGBC. Les deux phases étant toutes les deux de type C, le coefficient de couplage  $(\chi C)^2$  y est vraisemblablement le même. Nous sommes donc amenés à conclure à une anomalie de la viscosité, avec  $\gamma_G$  en phase TGBC proche du double de  $\gamma'_G$  en phase  $Sc^*$ .



*Figure IV.1-8 : Variation thermique du produit ( $\epsilon \times fc$ ) pour la séquence  $Sc^*$ -TGBC (composé  $11F_2$ )*

Cette anomalie est probablement liée au passage d'un mode de Golstone en  $Sc^*$  d'ordre de grandeur relativement élevé ( $\hat{\epsilon}_{Sc^*} \approx 100$ ) à un mode de Golstone en TGBC d'ordre de grandeur dix fois plus faible  $\hat{\epsilon} \approx 6$ . Nous avons déjà constaté une telle anomalie à la transition  $Sc^*$ -TGBC du composé  $10F_2$ . La cause en est sans doute identique : un changement dans l'ordre de grandeur des modes de relaxation en présence. Nous sommes donc amenés à

conclure que le changement de viscosité est davantage lié au changement d'amplitude des mouvements moléculaires induits (mouvements plus importants en smectique qu'en TGB) qu'au changement de leur nature (mouvement selon  $\theta$  en TGBA ou  $\varphi$  en TGBC). Ces interprétations mériteraient des études plus approfondies.

#### **IV.1.3. mode de Goldstone en phase TGBC**

Le mécanisme de relaxation en phase TGBC peut être interprété comme un mode de type Goldstone d'après notre modèle théorique.

##### **IV.1.3.1. transition TGBA - TGBC**

L'observation de la texture au microscope montre que la transformation de phases TGBA  $\rightarrow$  TGBC coïncide avec l'apparition dans l'échantillon  $11F_2$  d'un "amas bleuté" (*Photo IV.1-1*). Cet amas se maintient le temps de la transition (103,0°C et 102,9°C) et disparaît ensuite. Ce bouleversement de la texture TGB peut être relié à la brusque diminution de la torsion accompagnant la transition TGBA - TGBC (cf § II.4-2, Partie 1, existence d'une tangente verticale).



*Photo IV.1-1 : Transition TGBA-TGBC : un amas bleuté recouvre la totalité de l'échantillon, le temps de la transformation (composé  $11F_2$ )*

Revenons à présent à l'amplitude diélectrique. D'une part, nous ne constatons aucune augmentation brutale de  $\hat{\epsilon}(T)$  (resp. diminution de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$ ) accompagnant la brusque augmentation à la transformation TGBA - TGBC ; d'après les courbes des figures IV.1-1 et IV.1-2, l'amplitude est simplement continue à la transition. Etant donné la dépendance,  $\hat{\epsilon}_{\text{TGB}}(T \rightarrow T_c) \sim (p^2)_{\text{TGB}} / \beta$ , entre l'amplitude, le pas et l'ancrage, nous pouvons avancer l'hypothèse d'un durcissement brutal de l'ancrage au niveau des joints de grains venant contrebalancer la variation du pas.

L'effet est plus flagrant sur la courbe  $f_c(T)$  (figure IV.1-3). La fréquence ne diminue pas brusquement au passage de la phase TGBA à la phase TGBC comme le laisserait prévoir la rapide croissance du pas, elle augmente au contraire. Nous pouvons de nouveau y voir la conséquence du durcissement de l'ancrage (sachant que  $f_{c\text{TGB}}(T \rightarrow T_c) \sim \beta / (p^2)_{\text{TGB}}$ ).

D'autre part, nous constatons que le mode de relaxation de la phase TGBC n'est plus régi par la même loi de variation  $\hat{\epsilon}(T)$  (figure IV.1-1) que le mode mou de la phase TGBA (l'extrapolation en pointillé de  $\hat{\epsilon}_{\text{TGBA}}$  ne correspondant pas à la variation d'amplitude existant en TGBC) ; l'inverse de l'amplitude (figure IV.1-2) a une pente en phase TGBC plus faible qu'en phase TGBA (Tableau IV.1-1,  $\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}$ , écart entre pentes de 10 %).

	$(d\hat{\epsilon}^{-1}/dT) \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$	$(df_c/dT) \text{ kHz/}^\circ\text{C}$
TGBA	0,48	41,3
TGBC	0,43	49,8

tableau IV.1-1 : Pentes de  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $f_c(T)$  en TGBA et TGBC (composé  $11F_2$ )

Nous pouvons donc considérer que la nature du mode de relaxation a changé au passage de la phase TGBA à la phase TGBC, le mode mou de la première phase laissant la place à un mode de type Goldstone dans la seconde. Ainsi, l'écart entre pentes constatées pour  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  aurait pour cause principale l'absence de la contribution du coefficient thermique  $\alpha$  dans l'expression du mode de relaxation en TGBC :

$$\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT} \sim \frac{dH_2}{dT} \text{ en TGBC (mode de Goldstone)}$$

$$\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT} \sim \alpha + \frac{dH_2}{dT} \text{ en TGBA (mode mou).}$$

Le durcissement de l'ancrage au passage dans la phase TGBC, qui a pour effet d'augmenter  $\left(\frac{dH_2}{dT}\right)_{TGBC}$ , fournit d'ailleurs un argument supplémentaire en faveur de notre interprétation (présence ou absence du coefficient  $\alpha$ ).

Enfin si nous considérons l'évolution avec la température de la fréquence critique (*figure IV.1-3*), la transition TGBA-TGBC correspond à une discontinuité avec changement de pentes, la pente en TGBC étant plus élevée que celle en TGBA (*Tableau IV.1-1*,  $\frac{dfc}{dT}$ , écart entre pentes de 20%). Cette discontinuité peut être expliquée par un changement de viscosité rotationnelle ( $\gamma_s$  en TGBA et  $\gamma_G$  en TGBC) relatif à un changement de mode. L'augmentation de la pente en TGBC indiquerait alors que la viscosité  $\gamma$  est plus faible qu'en TGBA. Le fait est confirmé par l'étude du produit  $\hat{E} \times fc$  en phases TGBA et TGBC. La courbe de la *figure IV.1-8* montre effectivement un plateau en TGBA ( $(\hat{E} \times fc)_{TGBA} \sim 1/\gamma_s$ ) plus bas qu'en TGBC ( $(\hat{E} \times fc)_{TGBC} \sim 1/\gamma_G$  et  $\gamma_G < \gamma_s$ ).

Nous pouvons accéder par deux méthodes à la valeur numérique du rapport entre les deux viscosités. D'abord, d'après le tableau IV.1-1, nous avons les égalités :

$$\left(\frac{d\hat{E}^{-1}}{dT}\right)_{TGBC} = 0,9 \left(\frac{d\hat{E}^{-1}}{dT}\right)_{TGBA} \quad (19)$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{dfc}{dT}\right)_{TGBC} = 1,2 \left(\frac{dfc}{dT}\right)_{TGBA} \quad (20)$$

dont nous tirons les relations :

$$\frac{1}{(\chi C)^2} \left(\frac{dH_2}{dT}\right)_{TGBC} = \frac{0,9}{(\chi C)^2} \left[ \left(\frac{dH_2}{dT}\right)_{TGBA} + \alpha \right] \quad (21)$$

$$\frac{1}{\gamma_G} \left(\frac{dH_2}{dT}\right)_{TGBC} = \frac{1,2}{\gamma_s} \left[ \left(\frac{dH_2}{dT}\right)_{TGBA} + \alpha \right] \quad (22)$$

La combinaison des équations (21) et (22) nous permet d'accéder au rapport  $\frac{\gamma_G}{\gamma_s}$  :

$$\frac{\gamma_G}{\gamma_s} = 0,75 \quad (23)$$

Ensuite, nous retrouvons pratiquement la relation (23) à partir de l'étude de la courbe  $(\hat{E} \times fc)_{TGB}$  (*figure IV.1-8*) ; étant donné que :

$$\begin{aligned} & (\hat{E} \times fc)_{TGBC} \sim 1,38 (\hat{E} \times fc)_{TGBA} \\ \text{il vient,} \quad & \frac{(\chi C)^2}{\gamma_G} \sim 1,38 \frac{(\chi C)^2}{\gamma_s}, \quad \text{soit} \quad \frac{\gamma_G}{\gamma_s} = 0,72 \end{aligned}$$

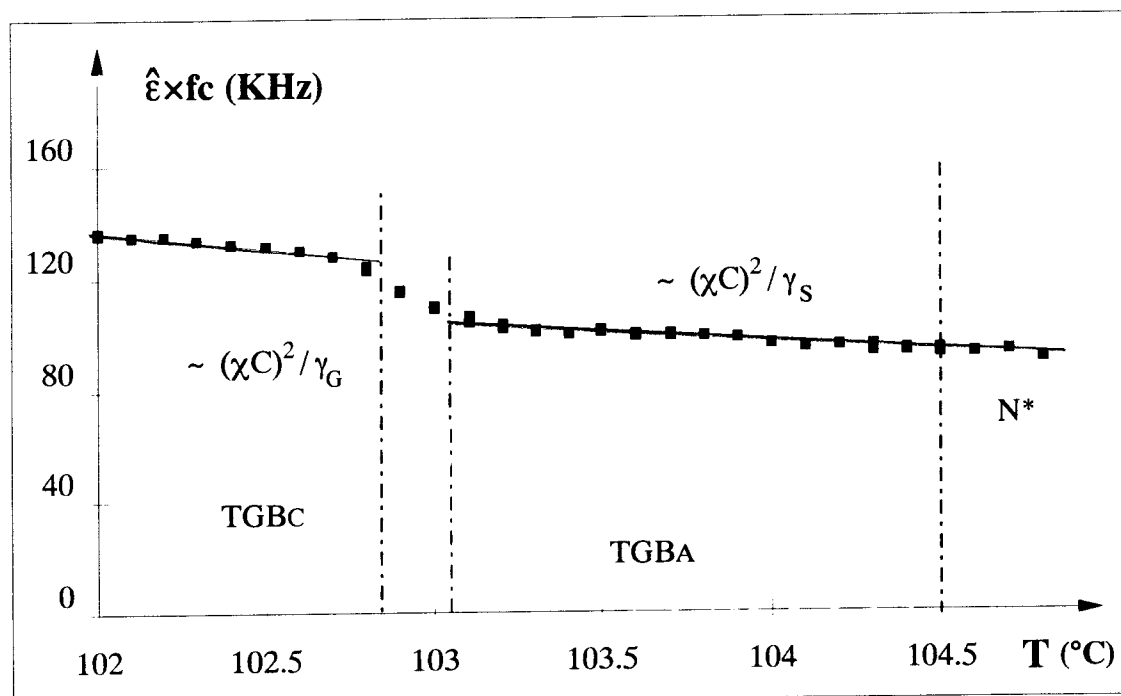


Figure IV.1-8 : Variation avec la température du produit  $\hat{\epsilon} \times f_c$  en phases TGBC et TGBA (composé 11F<sub>2</sub>)

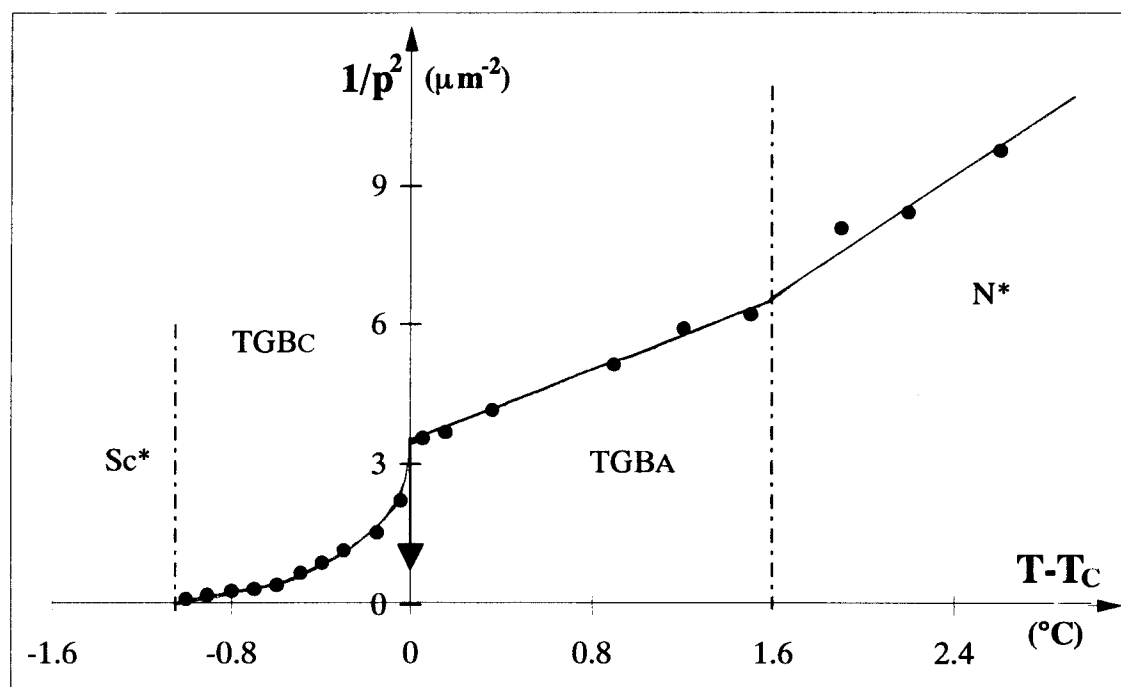


Figure IV.1-9 : Variation thermique de  $\left(\frac{l}{p}\right)^2$  en phases TGBC et TGBA (composé 11F<sub>2</sub>)

### IV.1.3.2. Influences de la largeur des blocs et de l'ancrage en phases TGBC et TGBA

Le paramètre élastique  $H_2$  dépend à la fois de la torsion hélicoïdale  $\left(\sim \frac{1}{p^2}\right)$  et de l'ancrage au niveau des parois de dislocations  $(\sim \beta)$  :

$$H_2 \sim \beta \times \frac{1}{p^2}$$

Si comme l'autorisent les conclusions des paragraphes précédents, les grandeurs  $(\chi C)^2$ ,  $\gamma_s$  et  $\gamma_G$  peuvent être supposées indépendantes de la température dans chaque phase, les variations de  $\hat{\epsilon}^{-1} \left(\sim \frac{H_2}{(\chi C)^2}\right)$  et  $fc \left(\sim \frac{H_2}{\gamma}\right)$  y reflètent celle du paramètre  $H_2$ . Ce dernier a une variation linéaire d'après les courbes  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$  (*figures IV.1-2 et IV.1-3*) ; nous constatons que cette linéarité se retrouve dans la variation de la torsion en TGBA mais pas dans celle en TGBC (*figure IV.1-9*). Nous pouvons expliquer cette différence par un ancrage faible et sensiblement constant en TGBA et qui durcirait fortement en TGBC ( $\beta_{TGBC}$  augmentant quand la température diminue).

Intéressons nous d'abord au voisinage immédiat de la transition TGBA - TGBC ; nous avons déjà émis l'hypothèse que l'ancrage s'y durcit brutalement. Plus précisément,  $\hat{\epsilon}$  reste constant tandis que la quantité  $\left(\frac{1}{p}\right)^2$  diminue d'un facteur 1,6 entre  $T_c$  et  $T_c - 0,05$  °C. Le coefficient d'ancrage augmente donc d'un facteur 1,6 au voisinage immédiat de la transition TGBA  $\rightarrow$  TGBC.

Une estimation semblable peut être ensuite faite pour le reste de la phase TGBC. Entre  $T_c - 0,05$  °C et  $T_c - 1$  °C (température du début de la transition TGBC -  $Sc^*$ ), l'amplitude varie de 2 à 6 et le pas d'hélice de 0,6  $\mu\text{m}$  à 2,7  $\mu\text{m}$ . Le rapport des coefficients d'ancrage vaut :

$$\frac{\beta_{T_c-1^\circ\text{C}}}{\beta_{T_c-0,05^\circ\text{C}}} = \left( \frac{\hat{\epsilon}_{TGBC} \times \cos^2 \theta_s}{\frac{p_{TGBC}^2}{n_b^2}} \right)_{T_c-0,05^\circ\text{C}} \times \left( \frac{\frac{p_{TGBC}^2}{n_b^2}}{\hat{\epsilon}_{TGBC} \times \cos^2 \theta_s} \right)_{T_c-1^\circ\text{C}} = 5,6$$

( $\theta_s$  variant de 0° à 14,8° et  $n_b$  étant égal à 24 blocs par pas [39])

Le durcissement se poursuit donc avec un rapport supplémentaire de 5,6 ; ce qui donne au total un facteur 9 sur toute la gamme de température de la phase TGBC.



Il serait évidemment intéressant d'évaluer la valeur absolue du coefficient d'ancrage à partir des amplitudes en phases Sc\* et TGBC qui valent respectivement :

$$\frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{k_{33} \left( \frac{2\pi}{p} \right)^2} \text{ et } \frac{\ell_b^2}{\beta} \frac{\epsilon_0 \chi^2 C^2}{K_{22}} \cos^2 \theta_s$$

Nous en déduisons l'ordre de grandeur de  $\beta$  à la transition TGBC-Sc\* :

$$\beta_{T \rightarrow (T_c - 1^\circ C)} \sim 0,5$$

(le coefficient de couplage  $\epsilon_0 (\chi C)^2$  étant le même dans les deux phases C et le pas en Sc\* étant de 0,9  $\mu\text{m}$  près de la transition).

Nous pouvons alors estimer l'ancrage à la transition TGBA- TGBC qui s'avère très faible :

$$\beta_{T_c} = \frac{\beta_{T_c - 1^\circ C}}{9} \sim 0,06$$

Nous en déduisons l'existence d'un ancrage très mou en phase TGBA. Ceci ne réduit pas pour autant l'importance du paramètre élastique  $H_2$  car la taille des blocs est elle aussi très petite ( $H_2 \sim \frac{\beta}{\ell_b^2}$ ).

## IV.2. Homologue 12F<sub>2</sub>

La séquence de mésophases du composé 12F<sub>2</sub> est réduite par rapport à celle du composé 11F<sub>2</sub> avec la disparition de la phase de type "A", TGBA :

$$Sc^* - TGBC - N^*$$

Les mesures de relaxation diélectrique sur ce dernier composé de la série bifluorée ont été faites à température décroissante ; la plage d'existence de la phase TGBC, seule, est alors de 0,5 °C.

Les figures IV.2-1, 2 et 3 représentent respectivement les variations avec la température de l'amplitude  $\hat{\epsilon}(T)$ , son inverse  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$ , et de la fréquence de relaxation  $f_c(T)$  pour la succession N\* - TGBC.

Les figures IV.2-4 , 5 et 6 donnent les variations de  $\hat{\epsilon}(T)$ ,  $f_c(T)$  et  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  dans la phase Sc\* et à la transition TGBC - Sc\*.

La figure IV.2-7 fournit la courbe  $\hat{\epsilon} \times f_c(T)$  pour la séquence entière.

### IV.2.1. Mode mou en phase N\*

En comparant les modes mous dans les phases N\* respectifs des composés 11F<sub>2</sub> et 12F<sub>2</sub>, nous constatons que le mode mou du second composé a une amplitude  $\hat{\epsilon}_{N^*}$  deux fois plus élevée et une fréquence critique  $f_{c_{N^*}}$  plus faible que celui du premier.  $\hat{\epsilon}_{N^*}$  varie de 1 à 1,5 et  $f_{c_{N^*}}$  de 127 à 60,7 kHz, quand la température est diminuée de 104,8 °C à 104,2 °C (figures IV.2-1 et IV.2-3).

Amplitude et fréquence critique du mode mou suivent une loi de Curie - Weiss :

$$\hat{\epsilon}_{N^*} \sim \frac{1}{\alpha'(T - T_c)} \text{ et } f_{c_{N^*}} \sim \alpha'(T - T_c)$$

ces deux grandeurs atteignent leurs extrema à la transition A-C (un maximum pour  $\hat{\epsilon}$  et un minimum pour  $f_c$ ).

Or, la phase N\* du composé 11F<sub>2</sub> est à 1,5 °C de la transition A-C ( $T \geq T_c + 1,5$  °C, présence de la phase TGBA entre N\* et TGBC) ; cet écart explique les valeurs relativement faibles de l'amplitude  $\hat{\epsilon}_{N^*}$  et celles relativement élevées de la fréquence  $f_{c_{N^*}}$  pour ce composé (cf § IV.1.1).

Le composé 12F<sub>2</sub>, qui quant à lui ne possède pas à pression atmosphérique de transition A-C (étant donné l'absence de phase A dans sa séquence), a malgré tout un mode mou en phase N\* dont l'amplitude reste élevée et la fréquence faible. Cette particularité laisse supposer que la transition A-C est proche. Ce point a été précisé lors de l'étude thermodynamique sous pression menée par A. Anakkar qui suggère que le point multicritique N-A-C sur le diagramme Pression - Température du composé 12F<sub>2</sub> se trouve à proximité de la

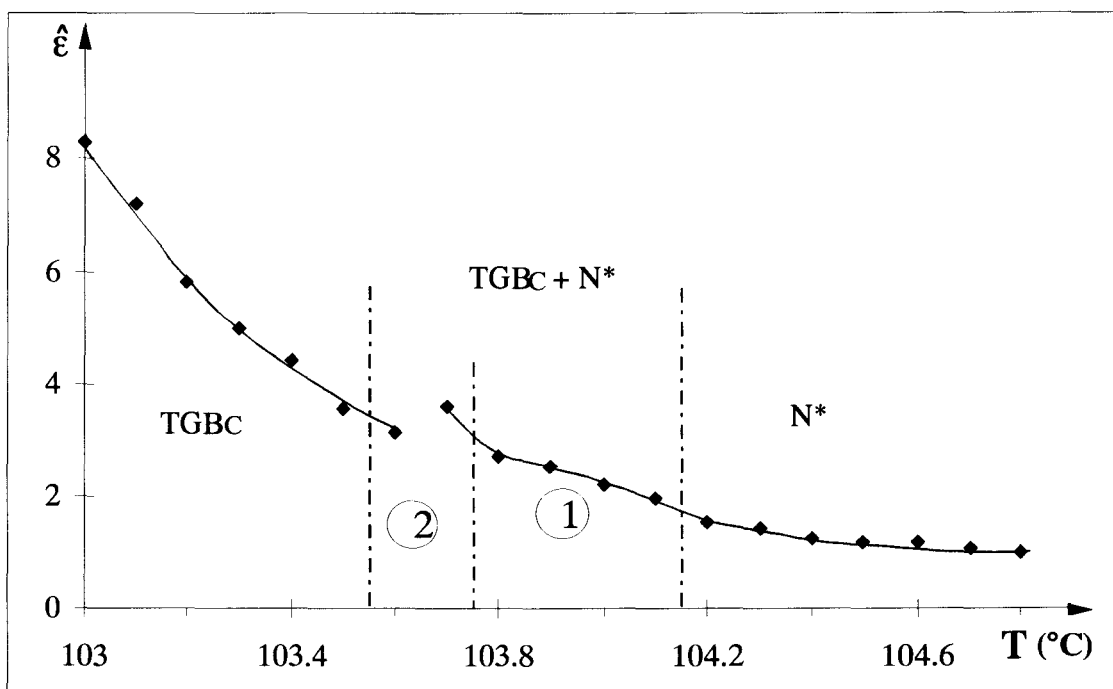


Figure IV.2-1 : Variation thermique de  $\hat{\epsilon}$  en phases N\* et TGBC (composé 12F<sub>2</sub>)

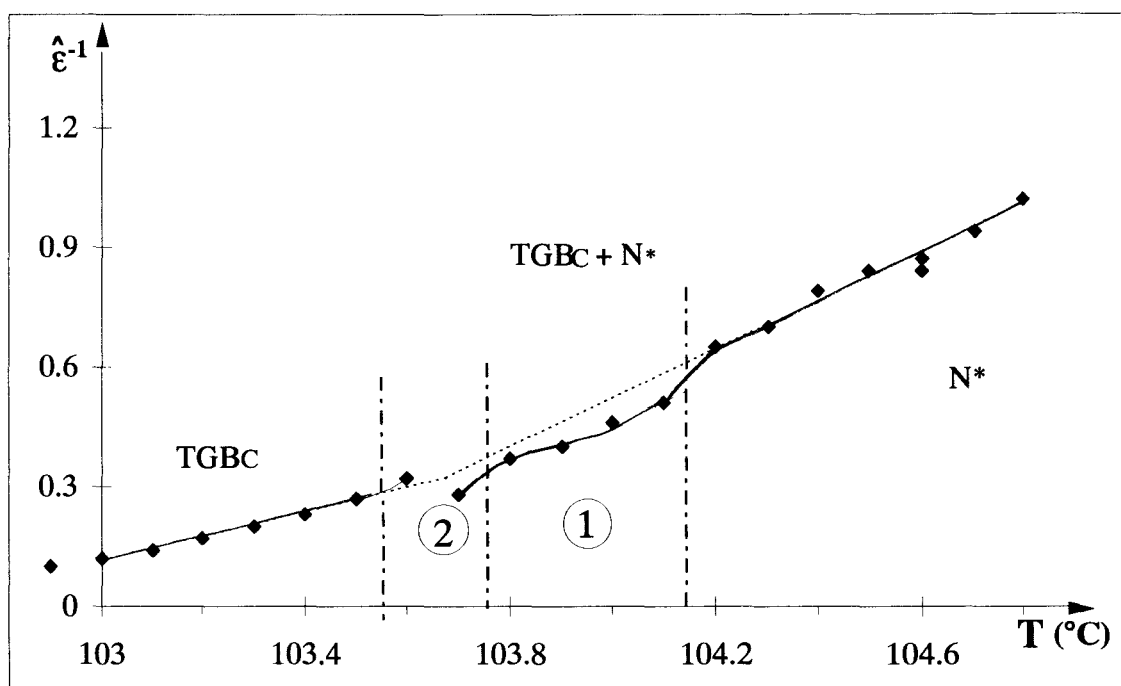


Figure IV.2.2 : Variation thermique de  $\hat{\epsilon}^{-1}$  en phases N\* et TGBC (composé 12F<sub>2</sub>)

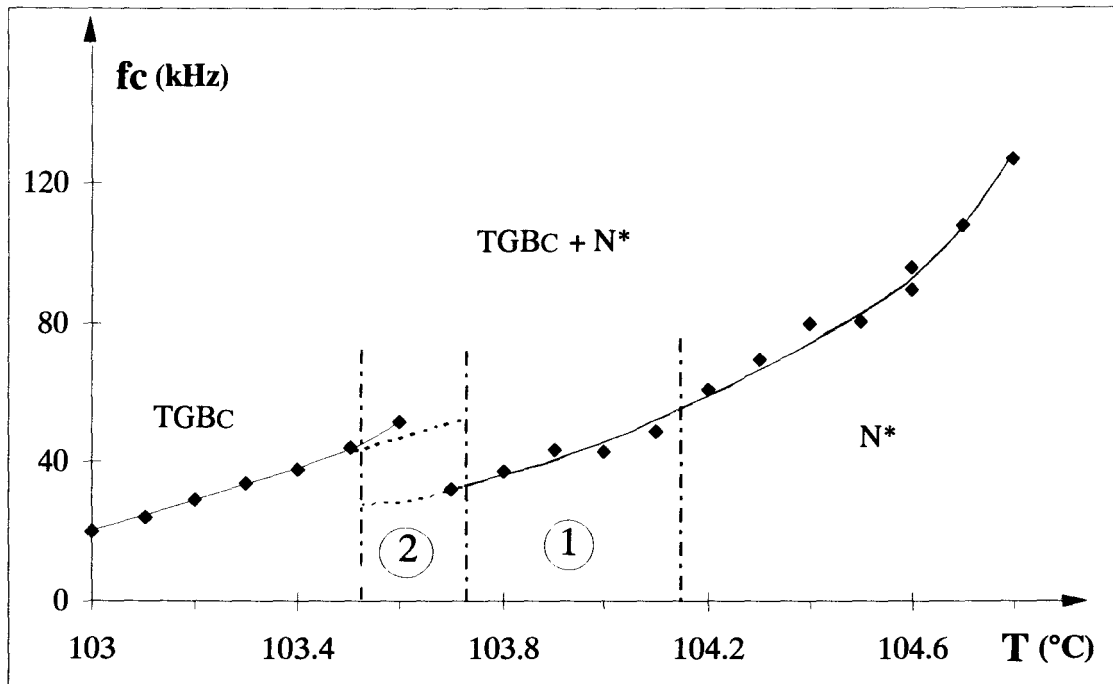


Figure IV.2-3 : Variation thermique de  $f_c$  en phases  $N^*$  et TGBC (composé  $12F_2$ )

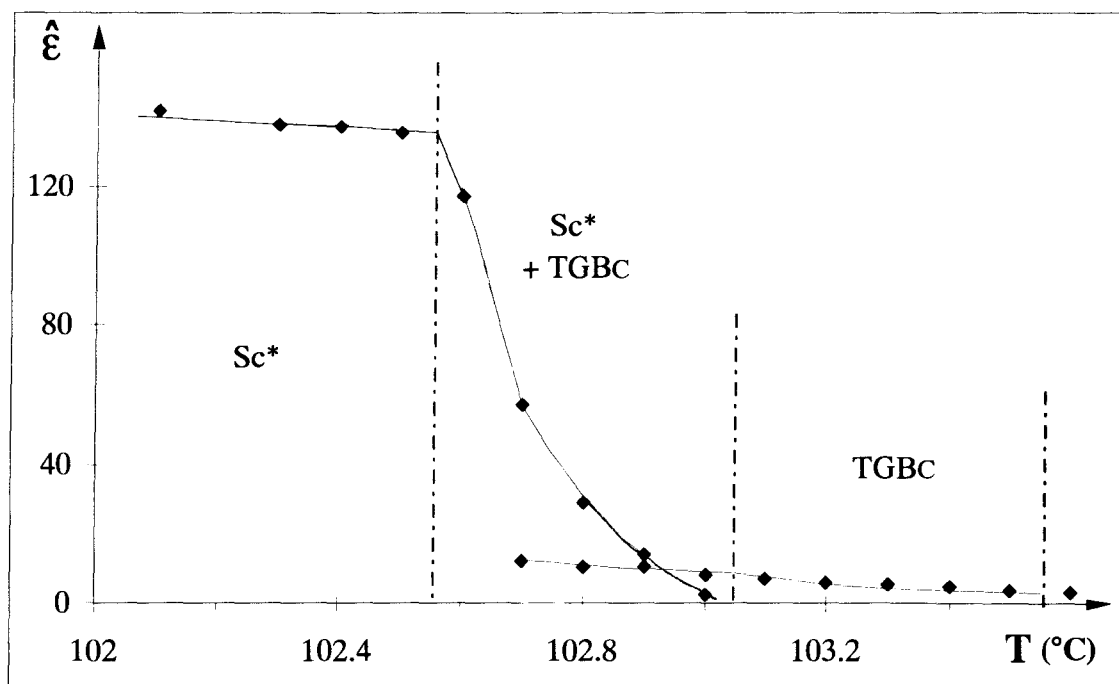


Figure IV.2-4 : Variation thermique de  $\hat{\epsilon}$  pour la séquence TGBC -  $Sc^*$  (composé  $12F_2$ )

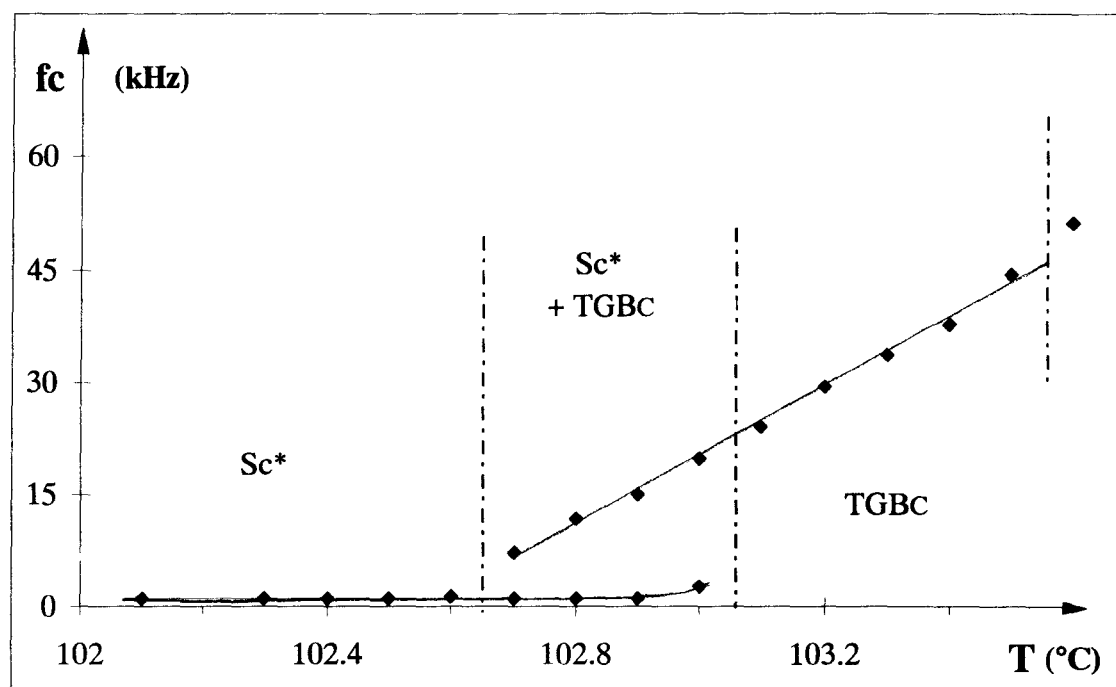


Figure IV.2-5 : Variation thermique de  $f_c$  pour la séquence TGBC -  $Sc^*$  (composé  $12F_2$ )

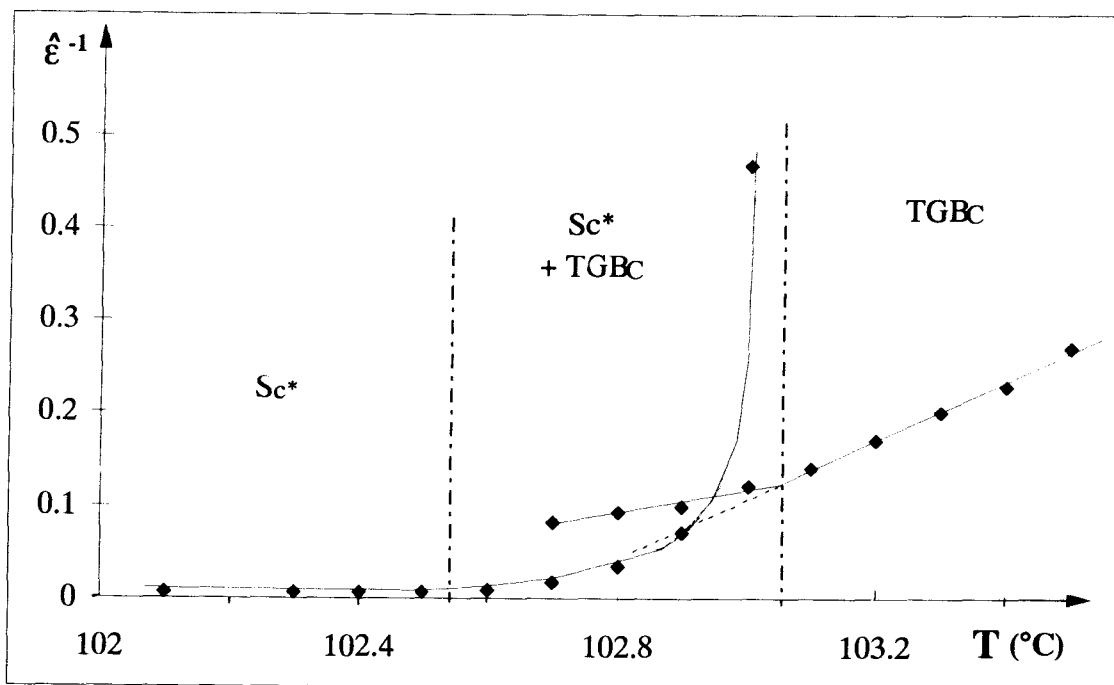


Figure IV.2-6 : Variation thermique de l'inverse de l'amplitude à la transition TGBC -  $Sc^*$  (composé  $12F_2$ )

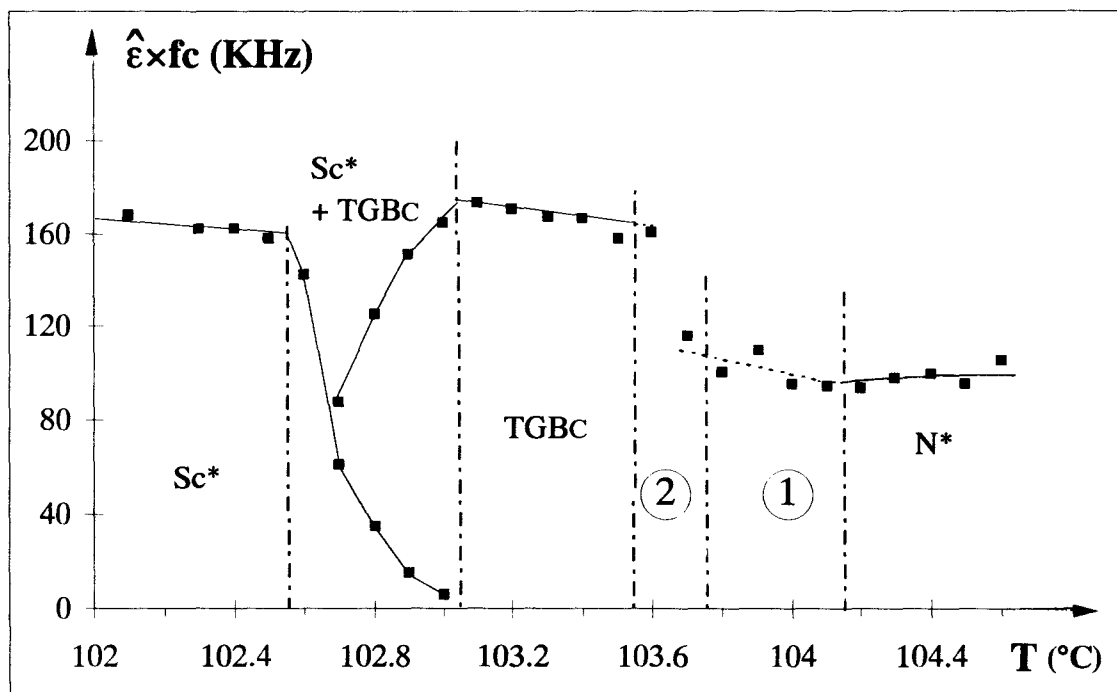


Figure IV.2-7 : produit ( $\hat{\epsilon} \times fc$ ) pour la séquence  $Sc^* - TGBC - N^*$  (composé  $12F_2$ )

pression atmosphérique [63]. Cette hypothèse est confirmée par l'étude d'un autre composé de la série bifluorée, l'homologue  $14F_2$ , dont la séquence ne présente pas également de phase "A" (séquence  $Sc^* - N^*$ ). Sur son diagramme Pression - Température, le point N - A - C est placé à une pression largement supérieure à la pression atmosphérique ce qui est cohérent avec le mode mou de sa phase  $N^*$  qui présente une amplitude très faible avec une fréquence critique importante [63].

#### IV.2.2. Transition $N^*$ -TGBC

La transformation  $N^*$ -TGBC intervient en deux étapes à partir de  $104,1^\circ C$  (**domaines (1) et (2)**),  $\Delta T = 0,6^\circ C$ , *figures IV.2-1 à IV.2-3*). Le caractère premier ordre de la transition  $N^* - TGBC$  pourrait expliquer pourquoi la transformation s'étale sur plusieurs dixièmes de degré malgré le faible gradient de température existant dans la cellule à température fixée (l'échantillon en  $N^*$  présente en effet une couleur de réflexion sélective homogène).

Dans le **domaine diphasé (1)** ( $104,1^\circ C$  à  $103,8^\circ C$ ), l'échantillon a commencé à transiter en TGBC mais la proportion en  $N^*$  reste majoritaire. L'amplitude mesurée dans ce domaine correspond à la somme des contributions des deux modes y coexistant : la contribution du mode mou du  $N^*$  qui est prépondérante et celle, minime, du mode de Goldstone du TGBC qui est en voie d'apparition (*figure IV.2-1*). La fréquence critique mesurée (**domaine (2)**) représente essentiellement le mode mou de la phase  $N^*$  (*figure IV.2-3*). Nous constatons qu'elle n'est pas linéaire.

Dans le **domaine diphasé (2)** ( $103,7^\circ C$  et  $103,6^\circ C$ ), l'échantillon dans sa totalité subit la transformation. Les spectres distribués obtenus ne permettent pas une séparation des mécanismes. L'amplitude est apparemment continue au passage du  $N^*$  au TGBC (*figures IV.2-1 et 2*) ; s'il y a discontinuité, elle n'est pas évidente à établir. La transition se caractérise par une diminution importante de la pente de l'inverse de l'amplitude (*Tableau IV.2-1*).

$$\text{Le rapport entre pentes en } N^* \text{ et TGBC : } \left( \frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT} \right)_{N^*} / \left( \frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT} \right)_{TGBC} = 1,7$$

est pratiquement le même que celui relatif au composé  $11F_2$  :

$$\left( \frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT} \right)_{N^*} / \left( \frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT} \right)_{TGBC} = 1,9$$

	$d\hat{\varepsilon}^{-1}/dT$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$dfc/dT$ (kHz/ $^{\circ}\text{C}$ )
N*	0,60	
TGBC	0,32	48,8

Tableau IV.2-1 : Pentas des courbes  $\hat{\varepsilon}^{-1}(T)$  et  $fc(T)$  dans les phases N\* et TGBC  
(composé 12F<sub>2</sub>)

La fréquence critique est discontinue à la transition N\* - TGBC ( $fc_{N^*} < fc_{TGBC}$ , écart d'une vingtaine de kilohertz dans le **domaine diphasé (2)**, figure IV.2-3). Cette discontinuité relève peut être du changement de viscosité ( $\gamma_s$  en N\* supérieure à  $\gamma_G$  en TGBC) intervenant lors du changement de mode (modes d'inclinaison en N\* et mode de rotation en TGBC). D'après la courbe  $\hat{\varepsilon} \times fc(T)$  (figure IV.2-7), le produit  $(\hat{\varepsilon} \times fc)_{N^*}$  est bien inférieur au produit  $(\hat{\varepsilon} \times fc)_{TGBC}$  (d'où une viscosité du mode mou,  $\gamma_s$ , qui serait supérieure à celle du mode de Goldstone,  $\gamma_G$ ). Nous devons cependant rester prudent, les dépendances du mode mou en N\* avec la viscosité n'ayant jamais été modélisées.

### IV.2.3. Modes de Goldstone en phases TGBC et Sc\*

#### IV.2.3.1. Phase TGBC

La plage d'existence de la phase TGBC, seule, est beaucoup plus courte que celle du composé 11F<sub>2</sub> : 0.5  $^{\circ}\text{C}$  contre auparavant 0.9  $^{\circ}\text{C}$ .

La courbe de la fréquence critique du composé 12F<sub>2</sub> présente la même pente,  $\left(\frac{dfc}{dT}\right)_{TGBC}$ , que celle du composé 11F<sub>2</sub>, mais la courbe de l'inverse de l'amplitude associée possède une pente  $\left(\frac{d\hat{\varepsilon}^{-1}}{dT}\right)_{TGBC}$  plus faible (comparaison des *tableaux IV.1-1* et *IV.2-1*).

La valeur du produit  $(\hat{\varepsilon} \times fc)_{12F_2}$  en TGBC est, de plus, plus importante que celle du 11F<sub>2</sub>.



Etant donné les relations suivantes :

$$\hat{\epsilon}_{\text{TGBC}}^{-1} \sim \frac{H_2}{(\chi C)^2}, \quad fc_{\text{TGBC}} \sim \frac{H_2}{\gamma_G} \quad \text{et} \quad (\hat{\epsilon} \times fc_{\text{TGBC}}) \sim \frac{(\chi C)^2}{\gamma_G}$$

et en considérant le fait que les deux composés ont les mêmes variations de torsions et donc des paramètres  $H_2$  très proches, nous pouvons déduire des analogies et différences évoquées, que le composé  $12F_2$  a une viscosité rotationnelle  $\gamma_G$  analogue à celle du  $11F_2$  mais un coefficient  $\epsilon_0(\chi C)^2$  plus élevé. L'amplitude du mode de Goldstone en  $Sc^*$ , plus élevée dans le cas du  $12F_2$ , confirme cette interprétation (voir § IV.2.3.3.).

Nous ne pouvons pas donner d'estimation de l'ancrage  $\beta$  en phase TGBC pour le composé  $12F_2$  étant donné sa plage d'existence en température trop courte.

#### IV.2.3.2. Transition TGBC - $Sc^*$

L'analyse de la transition TGBC -  $Sc^*$  est identique à celle faite pour le composé  $11F_2$  ( $\Delta T_{\text{transition}} = 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Dans le domaine diphasé  $\{\text{TGBC} + Sc^*\}$ , la diminution de la proportion en TGBC dans l'échantillon à température décroissante s'accompagne d'une atténuation de l'amplitude, la croissance de l'amplitude  $\hat{\epsilon}_{\text{TGBC}}$  s'en trouve alors freinée. Sur la courbe  $\hat{\epsilon}^{-1}(T)$  (*figure IV.2-6*), cela s'exprime par une pente  $\left(\frac{d\hat{\epsilon}^{-1}}{dT}\right)_{\text{TGBC}}$  plus faible dans le domaine diphasé par rapport à celle du domaine monophasé  $\{\text{TGBC}\}$ . L'augmentation simultanée de la proportion en  $Sc^*$  dans le domaine  $\{\text{TGBC} + Sc^*\}$  est à l'origine de la croissance rapide constatée pour l'amplitude  $\hat{\epsilon}_{Sc^*}$ .

#### IV.2.3.3. Phase $Sc^*$

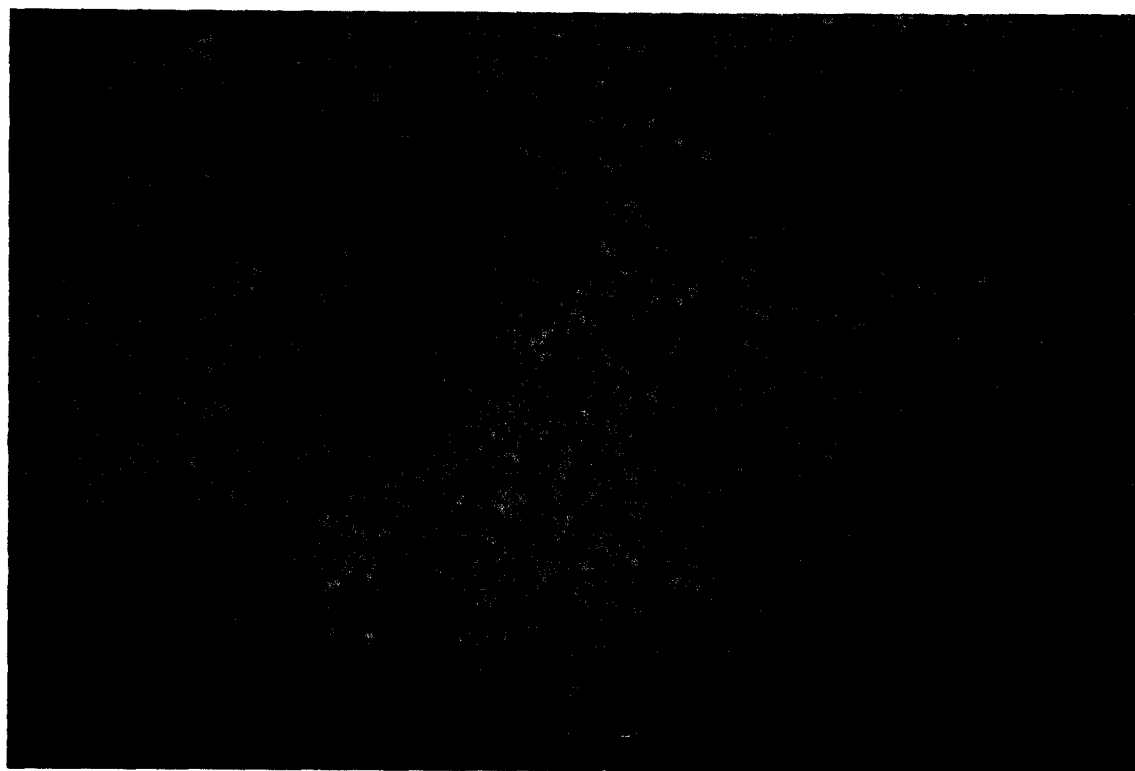
Le composé  $12F_2$  a un mode Goldstone en  $Sc^*$  dont la fréquence critique est très voisine de celle du composé  $11F_2$  ( $(fc_{Sc^*})^{12F_2} \sim 1,2 \text{ kHz}$  et  $(fc_{Sc^*})^{11F_2} \sim 1,3 \text{ kHz}$ ) mais dont l'amplitude est plus élevée ( $(\hat{\epsilon}_{Sc^*})^{12F_2} \sim 140$  contre  $(\hat{\epsilon}_{Sc^*})^{11F_2} \sim 105$ , soit un écart de 25 %) ceci, malgré des pas d'hélices similaires en phase  $Sc^*$ . La raison en est sans doute un coefficient  $\epsilon_0(\chi C)^2$  plus important dans le cas du composé  $12F_2$ . La comparaison des produits  $(\hat{\epsilon} \times fc)_{Sc^*}$  révèle effectivement l'existence d'un écart de 20% en faveur de  $12F_2$  ( $(\hat{\epsilon} \times fc)_{Sc^*} \sim 163 \text{ kHz}$  pour  $12F_2$  contre  $(\hat{\epsilon} \times fc)_{Sc^*} \sim 130 \text{ kHz}$  pour  $11F_2$ ).

### IV.3. Effet d'un champ statique (superposé au champ de mesure) sur la phase TGBC

#### IV.3.1. Basculement de l'axe de torsion

L'application d'un champ électrique statique ( $E_s > 0.32\text{V}/\mu\text{m}$ ) sur un échantillon planaire en phase TGBC entraîne une modification complète de sa texture (*photo IV.3-1*). Cette influence du champ électrique n'existe pas en phase TGBA.

Nous pensons que le bouleversement de la texture en TGBC est relatif au basculement de l'axe de torsion (initialement perpendiculaire aux électrodes) dans le plan de la cellule. Dans les deux paragraphes qui suivent, nous décrivons les expériences qui nous ont permis d'aboutir à cette conclusion.



*Photo IV.3-1 : Texture de la phase TGBC sous l'effet d'un champ statique (vue par réflexion , homologue  $11F_2$ )*

#### IV.3.1.1. Effet d'un champ statique à la transition TGBA-TGBC (homologue 11F<sub>2</sub>)

Dans la phase TGBA, le champ statique  $\vec{E}_s$  n'a aucun effet sur la texture ; l'échantillon reste planaire. À la transition TGBA-TGBC, des stries huileuses se développent dans la préparation. Les stries se rencontrent dans les échantillons N\* homéotropes pour lesquels l'axe de torsion OX est également parallèle aux surfaces [64]. Ces lignes de défaut qui s'épaississent et s'enguirlandent quand la température est abaissée sont typiques du réenroulement parallèlement aux électrodes d'une structure torse. Elles se multiplient et donnent une texture striée en phase TGBC. Nous avons la première preuve d'un axe d'hélice TGBC se couchant dans le plan de la préparation sous l'effet d'un champ  $\vec{E}_s$  d'intensité suffisante.

#### IV.3.1.2. Effet d'un champ statique à la transition TGBC-Sc\* (homologues 11 et 12F<sub>2</sub>)

Nous nous plaçons à la transition Sc\*-TGBC, où l'échantillon est constitué d'un mélange des deux phases C (*figure IV.3-1a*). L'observation au microscope de la texture, à champ statique nul, montre un domaine Sc\* planaire (dont l'axe de torsion Oz est parallèle aux électrodes, **Domaine (1)**) coexistant avec un domaine TGBC planaire (dont l'axe de torsion OX est perpendiculaire aux électrodes, **Domaine (2)**).

##### Manipulation 1 (*figure IV.3-1b et c*)

L'application d'une tension  $\vec{E}_s$  de 0.36 V/ $\mu\text{m}$  (*schéma IV.3-1b*) entraîne dans le **Domaine (1)** le déroulement de l'hélice de la structure Sc\* : les lignes de déchilarisation caractéristiques de la torsion Sc\* [65], en diminuant en nombre, deviennent visibles et finissent par disparaître. La direction perpendiculaire à ces lignes donne la direction de l'axe hélicoïdal Oz (qui correspond également à la normale aux couches smectiques).

Dans le **Domaine (2)**, le champ  $\vec{E}_s$  provoque le changement de texture de la phase TGBC caractéristique du basculement de l'axe de torsion OX' dans le plan des électrodes.

Lorsque la tension appliquée devient importante ( $\vec{E}_s = 1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ , (*schéma IV.3-1c*), le **Domaine (2)** (constitué d'une phase TGBC dont l'axe a basculé) se déroule à son tour pour donner du Sc\* déroulé planaire ; le champ statique est devenu, en effet, assez important pour annihiler la torsion par joints de grains.

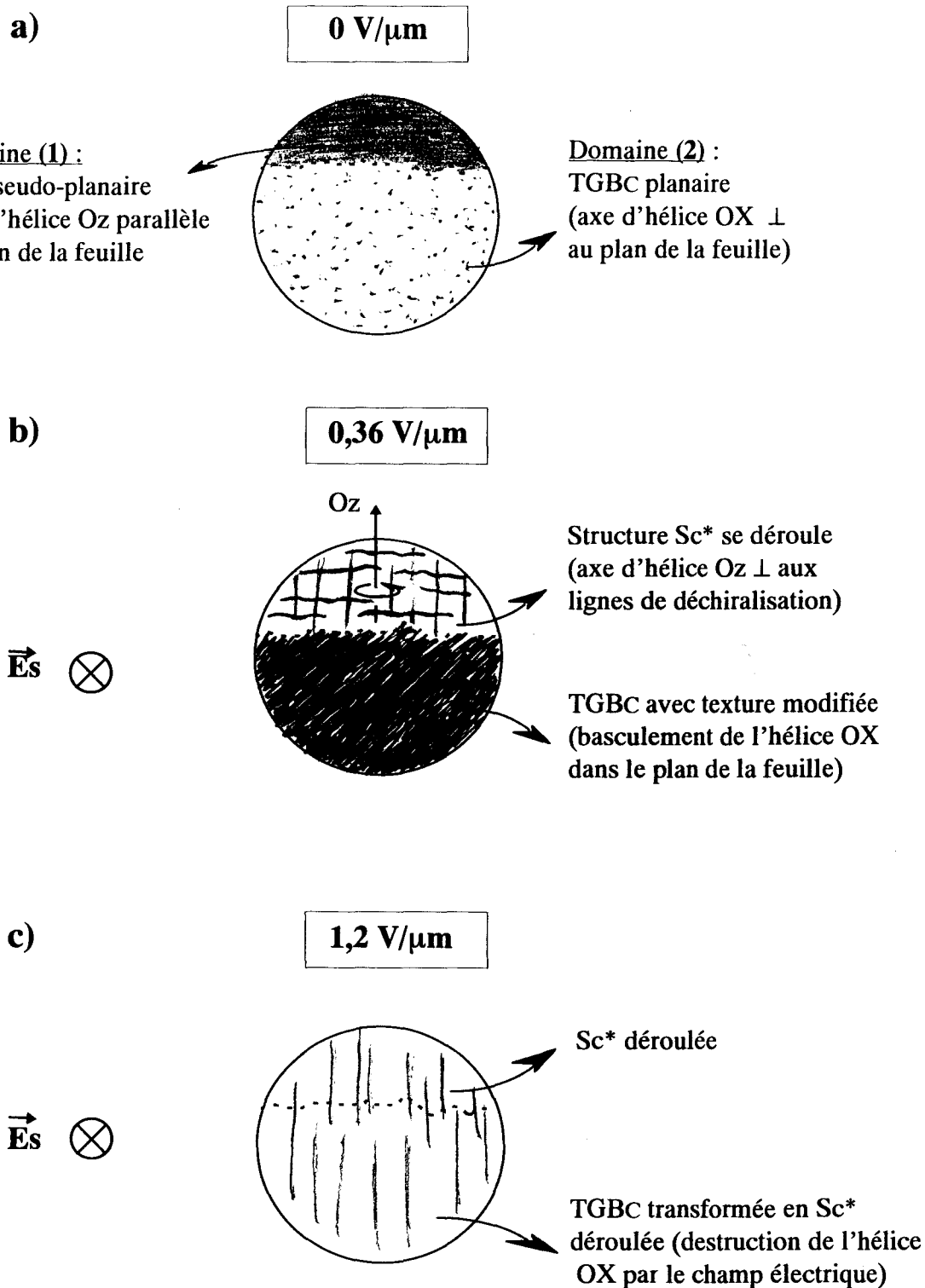


Figure IV.3-1 : Vue schématique au microscope (par réflexion) des modifications de la texture d'un mélange diphasé {TGBC + Sc\*} sous l'action d'un champ de plus en plus intense :

(a)  $0 \text{ V}/\mu\text{m}$  , (b)  $0,36 \text{ V}/\mu\text{m}$  , (c)  $1,2 \text{ V}/\mu\text{m}$

### Manipulation 2 (figure IV.3-2)

En abaissant  $\vec{E}_s$  à  $0,36 \text{ V}/\mu\text{m}$  (schéma IV.3-2a), la structure  $Sc^*$  dans le **Domaine (1)** reste déroulée ( $\vec{E}_s$  étant supérieure au champ seuil permettant de dérouler la structure smectique classique). Par contre, dans le **Domaine (2)**, la structure TGBC s'enroule pour adopter de nouveau la géométrie contrainte avec un axe de torsion  $OX'$  parallèle aux électrodes. Cela s'exprime par des "lignes de réenroulement" parallèles entre elles qui croissent et se propagent dans le **Domaine (2)**. Leur direction de propagation permet la mise en évidence de la direction de l'axe de torsion  $OX'$  qui leur est perpendiculaire. Celui-ci fait un angle  $+\omega$  avec la normale aux couches  $Oz$ .

Si le champ électrique est abaissé jusqu'à une valeur de même intensité mais cette fois négative,  $E_s = -0,36 \text{ V}/\mu\text{m}$  (schéma IV.3-2b), les lignes de réenroulement TGBC se déploient alors dans une direction symétrique de la précédente par rapport à l'axe  $Oz$  (avec un angle égale à  $-\omega$ ). L'axe de torsion est  $OX''$ .

Ainsi, des champs électriques de mêmes intensités mais de signes opposés ( $+\vec{E}_s$  et  $-\vec{E}_s$ ) entraînent un rétablissement de la structure TGBC avec des torsions dans des directions symétriques par rapport à la normale aux couches smectiques (les axes  $OX'$  et  $OX''$  faisant un angle  $2\omega$  entre eux).

Nous proposons dans ce qui suit une interprétation des observations de la manipulation 2. Les schémas IV.3-2.c et 2d précisent les structures des deux phases C sous l'effet des champs  $+\vec{E}_s$  et  $-\vec{E}_s$ .

#### *Effet du champ statique $+\vec{E}_s$ (schéma IV.3-2c)*

la structure  $Sc^*$  déroulée dans ce cas de figure correspond à des molécules qui sont toutes inclinées dans le plan perpendiculaire au champ appliqué (plan de la feuille), le directeur  $\vec{n}$  faisant un angle  $+\theta$  avec la normale aux couches  $Oz$ .

Le déploiement des lignes de réenroulement TGBC dans le **Domaine (2)** correspond quant à lui à la mise en place des joints de grains. Les parois de dislocations (parallèles au directeur  $\vec{n}$ ) sont donc inclinées de  $+\theta$  par rapport à l'axe  $Oz$  et de  $\frac{\pi}{2} - \theta$  (égale à  $+\omega$ ) par rapport aux couches smectiques.

#### *Effet du champ statique $-\vec{E}_s$ (schéma IV.3-2d)*

Le champ étant cette fois négatif, la structure  $Sc^*$  déroulée correspond à des molécules qui se retrouvent toutes inclinées dans le sens opposé au précédent, le directeur faisant un angle  $-\theta$  avec l'axe  $Oz$ . Dans le **Domaine (2)**, la mise en place des joints grains s'effectue alors dans la direction symétrique à la précédente comme l'indique les lignes de réenroulement TGBC qui en représentent la trace.

Nous avons la seconde preuve que l'axe de torsion est parallèle aux électrodes et nous retrouvons expérimentalement le fait que les couches smectiques sont inclinées dans les blocs TGBC.

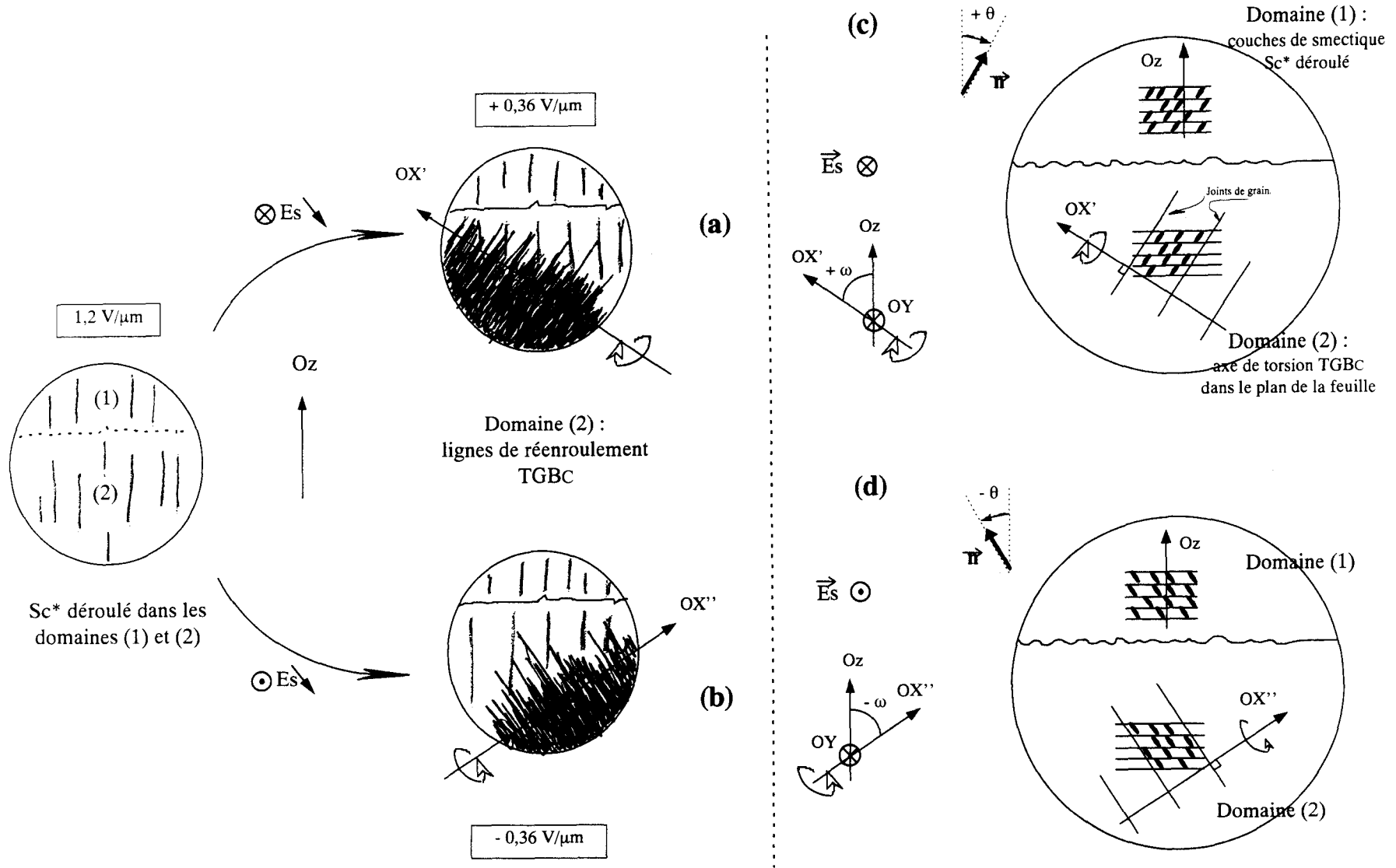


Figure IV.3-2 : Réenroulement de la structure TGBC dans le plan de l'échantillon : (a) suivant  $OX'$  ( $+E_s$ ), (b) suivant  $OX''$  ( $-E_s$ ) ; (c) interprétation du cas  $+E_s$ , (d) interprétation du cas  $-E_s$

### Manipulation 3

Lorsque le champ statique de  $\pm 0.36 \text{ V}/\mu\text{m}$  est annulé, d'une part, les lignes de déchiralisations réapparaissent rapidement et se multiplient dans le **Domaine 1** ; la torsion de la structure  $\text{Sc}^*$  se remet rapidement en place. D'autre part, la structure TGBC plane se rétablit dans le **domaine (2)** avec un temps de réponse beaucoup plus long.

#### IV.3.2. Résultats expérimentaux avec superposition d'un champ statique (homologues 11 et 12F<sub>2</sub>)

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats relatifs aux mesures de relaxation diélectrique sous champ statique dans les phases TGBA et TGBC du composé 11F<sub>2</sub> et N\* et TGBC du composé 12F<sub>2</sub>. Ces mesures ont été effectuées à température décroissante.

##### IV.3.2.1. Homologue 11F<sub>2</sub> ( $\vec{E}_s = 0.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ )

Les figures IV.3-3 et IV.3-4 donnent les variations thermiques de l'amplitude  $\hat{E}$  et la fréquence de relaxation  $f_c$  dans le cas du composé 11F<sub>2</sub> soumis à un champ statique de  $0.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Dans la phase TGBA, toujours plane, nous retrouvons un mode mou d'amplitude et de fréquence critique du même ordre de grandeur que celles obtenues sans superposition de champ.

À la transition TGBA-TGBC, l'amplitude atteint son maximum et la fréquence son minimum ( $\hat{E}(T_c) \sim 2.3$  et  $f_c(T_c) \sim 56,6 \text{ kHz}$ ).

Dans la phase TGBC, nous constatons que le changement d'orientation de l'axe de torsion (qui se retrouve parallèle aux électrodes) s'accompagne d'un changement de mode diélectrique ; le mode observé a une amplitude qui décroît et une fréquence qui croît lorsque la température est abaissée. Ces comportements sont typiques de ceux d'un mode mou dans une phase C. Nous l'interprétons en tant que tel à l'aide de notre modèle théorique (géométrie où l'axe de torsion est perpendiculaire au champ de mesure, (cf Partie 2, formules (49) et (54)) :

$$\hat{E}'_1 = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{2\alpha(T_c - T) + H_1},$$

$$f'_{c1} = \frac{2\alpha(T_c - T) + H_1}{2\pi\gamma_G}$$

où ce n'est plus le paramètre élastique  $H_2$  qui intervient mais le paramètre  $H_1$ .

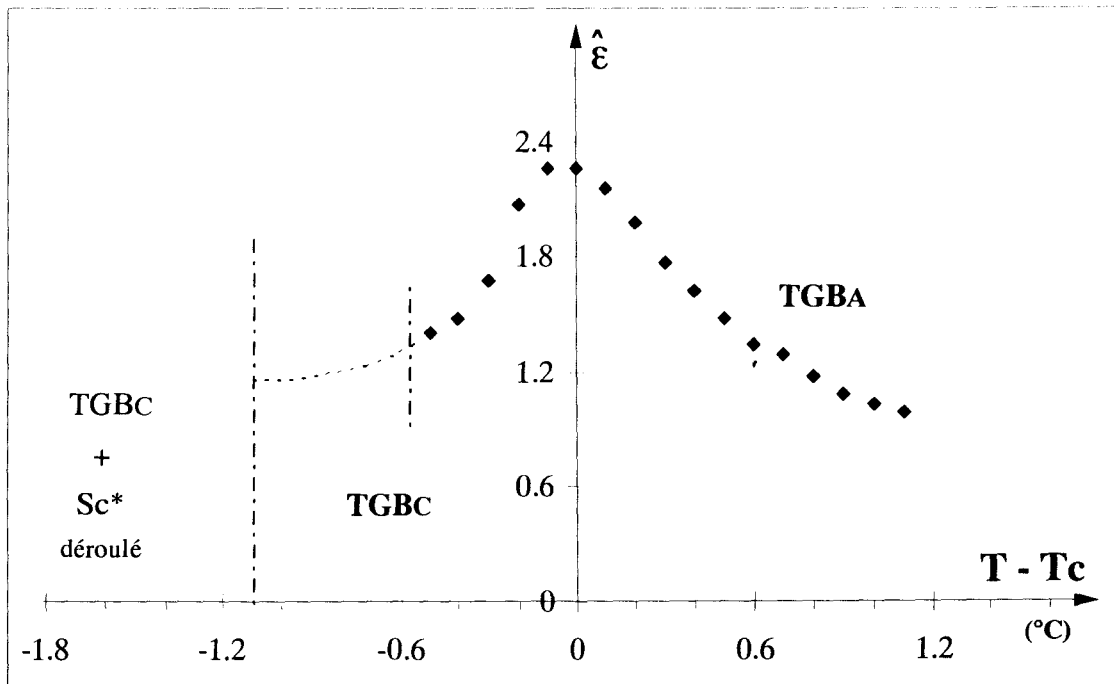


Figure IV.3-3 : Variation thermique de  $\hat{\epsilon}(T)$  en phases TGBA et TGBC  
( $E_s = 0,7 \text{ V}/\mu\text{m}$ , composé  $11\text{F}_2$ )

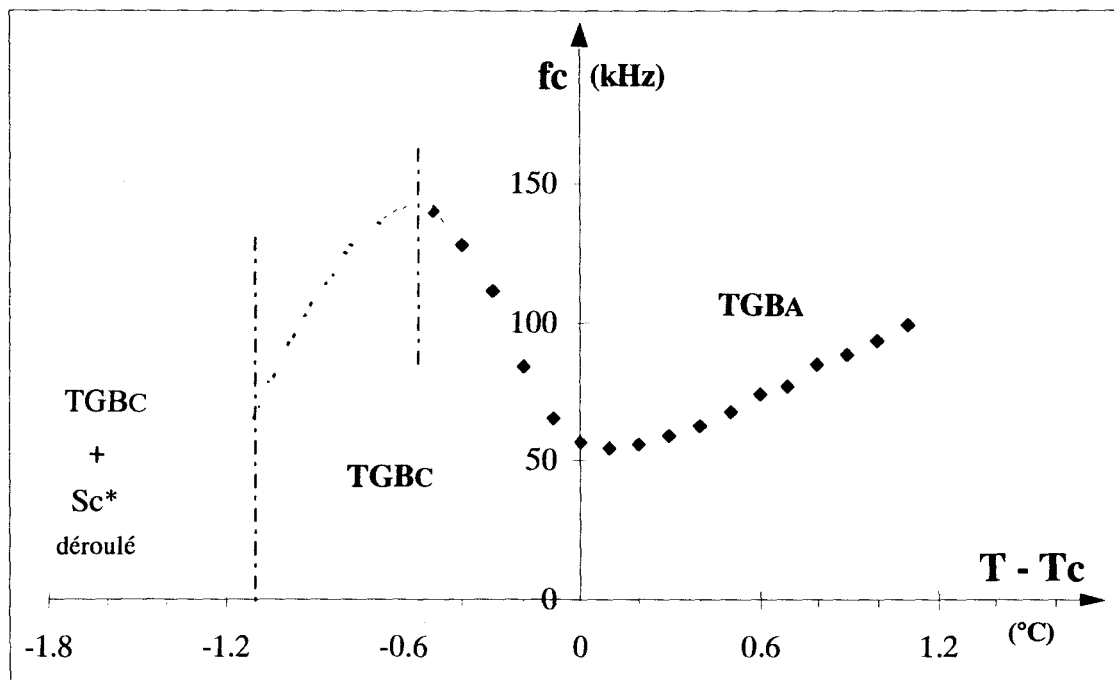


Figure IV.3-4 : Variation thermique de  $f_c(T)$  en phases TGBA et TGBC  
( $E_s = 0,7 \text{ V}/\mu\text{m}$ , composé  $11\text{F}_2$ )



En dessous de 100,4 °C, les spectres de relaxation diélectrique deviennent très distribués. Les variations d'amplitude et de fréquence critique associées sont reportées en pointillé (*figures IV.3-3 et 4*). Nous constatons que la décroissance de l'amplitude est fortement freinée et que la fréquence se remet à décroître. Nous pensons que l'origine de ces modifications est l'addition, au demi mode mou ( $\hat{\epsilon}'_1, fc'_1$ ) que nous venons d'évoquer, du second mécanisme existant dans la géométrie considérée (Partie 2, formules (48) et (52)) :

$$\hat{\epsilon}'_2 = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0(\chi C)^2}{H_2} \sin^2 \theta_s ,$$

$$fc'_2 = \frac{H_2}{2\pi\gamma_G}$$

(avec un paramètre  $H_2$  qui décroît quand la température décroît).

Ce mécanisme correspond à un résidu du mode de Goldstone rencontré en orientation planaire. Cette contribution est négligeable près de  $T_c$ , le facteur  $\sin^2 \theta_s$  y étant encore trop faible, et devient prépondérant loin de  $T_c$ .

Dans la phase  $Sc^*$ , le champ a complètement éteint le mode de Goldstone (les molécules ne pouvant plus tourner autour du cône) ; le mode mou de la phase  $Sc^*$  n'est cependant pas mis en évidence car il est très négligeable ; la transition A-C est déjà à plus de 1 °C au dessus.

#### IV.3.2.2. Homologue 12F<sub>2</sub> ( $E_s = 0.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ )

Les *figures IV.3-5 et IV.3-6* donnent les variations thermiques de  $\hat{\epsilon}$  et  $fc$  dans le cas du composé 12F<sub>2</sub> soumis à un champ statique de 0.6 V/ $\mu\text{m}$ .

La phase N\* reste planaire sous champ statique, nous y retrouvons un mode mou.

Dans la phase TGBC ( $T \leq 103.4 \text{ °C}$ ), le mode de Goldstone qui existait en orientation planaire est encore une fois éteint ou du moins fortement atténué. Près de la transition avec la phase N\*, il est remplacé par un mode de type mou que nous pouvons relier au mode ( $\epsilon'_1, fc'_1$ ) de notre théorie. Ce mode est d'emblée très atténué par rapport à celui du 11F<sub>2</sub>. Nous l'expliquons par l'absence de phase A à pression atmosphérique entraînant l'absence de montée vers un pic marquant une transition "C-A".

Aux températures plus basses, le mode mou est supplanté par un autre phénomène diélectrique. C'est sans doute le résidu du mode de Goldstone en  $\sin^2 \theta_s$ , ( $\hat{\epsilon}'_2, fc'_2$ ), qui n'est plus négligeable. En effet, si nous étudions la courbe  $fc(T)$  (*figure IV.3-6*), nous constatons que près de la transition, les fréquences sont relativement élevées et typiques d'un mode de type mou, tandis que loin de la transition, elles rejoignent celles du mode de Goldstone de la géométrie planaire.

Il est à noter que dans les paragraphes IV.3.2.1 et IV.3.2.2, nous nous sommes abstenus de faire des analyses quantitatives qui auraient été trop hasardeuses.

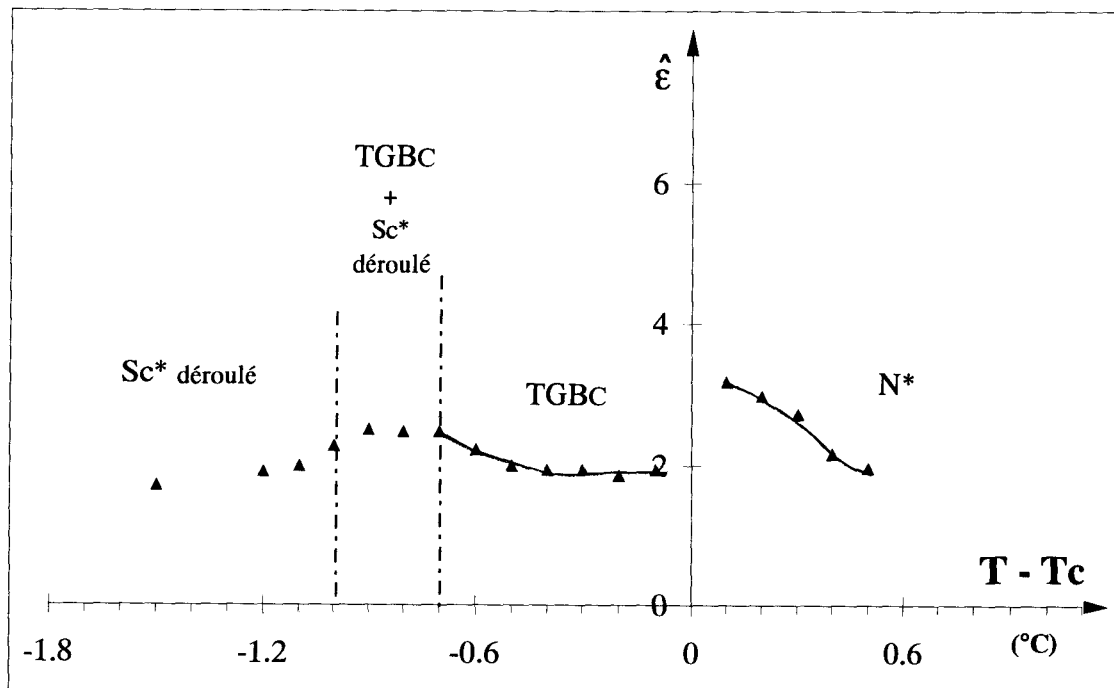


Figure IV.3-5 : Variation thermique de  $\hat{\epsilon}(T)$  en phases TGBC et  $N^*$   
 ( $E_s = 0,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ , composé  $12F_2$ )

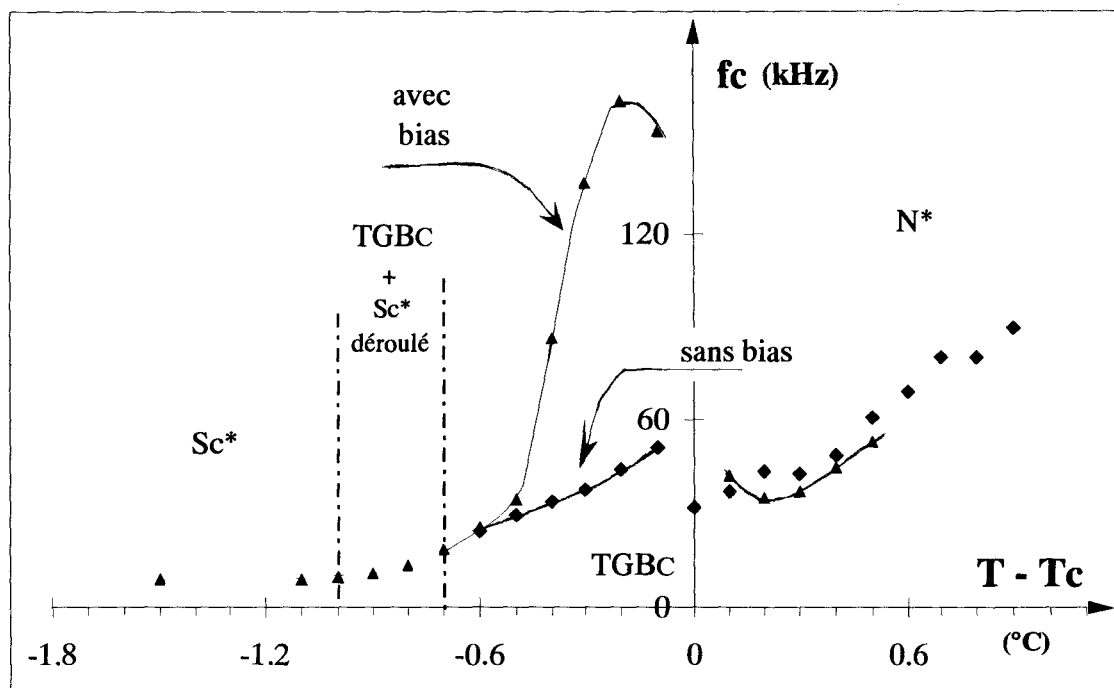


Figure IV.3-6 : Variation thermique de  $f_c(T)$  en phases TGBC et  $N^*$   
 ( $E_s = 0,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ , composé  $12F_2$ )

## V. Synthèse des résultats expérimentaux

Dans ce dernier paragraphe, nous faisons un récapitulatif de nos interprétations des études expérimentales sur la relaxation diélectrique dans les phases explorées Sc\*, SA, N\* et surtout TGBA et TGBC.

### Composé 9F<sub>2</sub>, séquence Sc\*-SA-TGBA-N\*

Les courbes de l'inverse de l'amplitude  $\hat{\epsilon}^{-1}$  et de la fréquence critique  $f_c$  présentent des variations thermiques quasi-linéaires et croissantes dans les deux phases A, la pente en phase TGBA étant nettement supérieure à la pente en phase SA. Les quantités  $\hat{\epsilon}^{-1}$  et  $f_c$  semblent suivre en phase SA une loi de Curie simple ( $\sim \alpha (T - T_c)$ ). En phase TGBA, un terme supplémentaire s'y ajoute sans aucun doute ( $\sim \alpha (T - T_c) + H_2$ ).

Ce terme  $H_2$  s'avère être une fonction croissante de la température, ce qui met en évidence l'influence de la taille des blocs  $\ell_b$ , d'autant plus importante que  $\ell_b$  diminue à haute température. Ceci est en accord avec notre modèle théorique selon lequel le mode mou en phase TGBA est fortement atténué par un coefficient élastique lié à l'existence d'un ancrage au niveau des joints de grains ( $H_2 = 12\beta K_{22}/\ell_b^2$ ). Nous observons une variation de  $H_2$  plus lente que celle de  $1/\ell_b^2$ , nous en avons conclu que la force de l'ancrage s'amollit à haute température :  $\beta$  diminue environ d'un facteur 3 sur un domaine de 3 °C de la phase TGBA.

En phase SA, l'amplitude atteint un maximum relativement élevé à la transition SA - Sc\* ( $\hat{\epsilon} \approx 56$ ).

Nous n'observons pas d'anomalie de la viscosité  $\gamma_s$  et du couplage polarisation-inclinaison  $(\chi_C)^2$  qui demeurent constants autour de la transition SA-TGBA.

### Mélange 9/10F<sub>2</sub>, séquence Sc\* - SA - TGBA - N\* au chauffage séquence Sc\* - TGBA - N\* au refroidissement

Les résultats obtenus au chauffage conduisent aux mêmes conclusions que pour le composé 9F<sub>2</sub>.

Au refroidissement, la phase TGBA persiste jusqu'à la transition avec la phase Sc\*, remplaçant ainsi la phase SA existant au chauffage. Cela nous a permis de comparer les propriétés diélectriques des deux phases A, cette fois aux mêmes températures. Nous concluons à l'ajout en phase TGBA d'un terme élastique  $H_2$  qui croît avec le rapprochement des joints de

grains. En particulier, à la transition  $Sc^*$ -SA, l'amplitude du mode mou est maximale avec une valeur proche de 56 (comme le composé  $9F_2$ ) ; tandis qu'à la transition  $Sc^*$  - TGBA, elle est réduite à 25 ; ce qui révèle l'existence des blocs et l'influence des joints de grains.

### **Composé $10F_2$ , séquence $Sc^*$ - TGBA - $N^*$**

Ce composé a un comportement semblable, au chauffage comme au refroidissement, à celui observé au refroidissement dans le cas du mélange précédent. En particulier, près de la transition TGBA -  $Sc^*$ , l'amplitude du mode mou est faible car fortement atténuée par la présence des joints de grains ( $\hat{\epsilon} \approx 11$ ). Près de la phase  $Sc^*$ , le mode mou d'une phase TGBA est limité par la largeur des blocs tandis que celui d'une phase SA est limité par le pas d'hélice de la phase basse température  $Sc^*$ , d'après nos modèles théoriques. Ces données nous ont permis d'estimer la valeur du coefficient d'ancrage  $\beta$  : celui-ci vaut 0,3 pour le composé  $10F_2$  près de la transition TGBA -  $Sc^*$  et s'amollit d'un facteur 5 sur l'étendue de la phase TGBA à plus haute température.

Nous avons de plus comparé les amplitudes et fréquences critiques des modes de Goldstone de la phase  $Sc^*$  et mou de la phase TGBA ; nous avons conclu à une anomalie de la viscosité dont la valeur double au voisinage de la transition  $Sc^*$ -TGBA. Il ne semble pas en effet qu'il y ait d'anomalie du couplage polarisation-inclinaison  $(\chi_C)^2$  qui reste le même dans les deux phases.

### **Composé $11F_2$ , séquence $Sc^*$ -TGBC-TGBA- $N^*$**

L'inverse de l'amplitude et la fréquence de relaxation présentent des variations linéaires en fonction de la température dans chaque phase. Les transitions TGBC-TGBA et TGBA- $N^*$  sont marquées par une discontinuité et/ou un changement de pente.

L'inverse de l'amplitude a une pente plus faible en phase TGBC qu'en phase TGBA, ce qui est cohérent avec notre modèle selon lequel seul le coefficient élastique  $H_2$  intervient dans l'expression du mode de la phase TGBC :

$$\hat{\epsilon}^{-1} \approx H_2 ; \frac{d}{dT} (\hat{\epsilon}^{-1}) = \frac{dH_2}{dT} \text{ en phase TGBC}$$

$$\hat{\epsilon}^{-1} \approx \alpha (T - T_c) + H_2 ; \frac{d}{dT} (\hat{\epsilon}^{-1}) = \alpha + \frac{dH_2}{dT} \text{ en phase TGBA}$$

La phase TGBA est sujette à un mode mou. Notre modèle prévoit, par contre, un mode de Goldstone en phase TGBC. Celui-ci diffère foncièrement du mode de Goldstone habituel ; il est régi par la taille des blocs ( $H_2 = 12\beta K_{22}/\ell_b^2$ ) alors qu'en phase Sc\*, il est régi par le pas d'hélice de cette phase ( $k_{33} (2\pi / p_{Sc^*})^2$ ). Les blocs étant de très petites tailles ( $< 0,12 \mu\text{m}$ ), le mode de Goldstone en phase TGBC est très atténué : ( $\hat{\epsilon}_{\text{max}} \approx 6$  en phase TGBC alors que  $\hat{\epsilon} \approx 105$  en Sc\*).

Nous avons estimé le coefficient d'ancrage  $\beta$  aux parois de blocs : il est de l'ordre de 0,5 près de la transition TGBC-Sc\*, il s'affaiblit progressivement le long de la phase TGBC, chute brusquement à la transition TGBC-TGBA et devient très faible en phase TGBA ( $\approx 0,06$ ).

Nous avons également étudié le comportement des diverses viscosités : la viscosité  $\gamma_G$  du mode de Goldstone de la phase TGBC est proche de celle  $\gamma_S$  du mode mou de la phase TGBA ( $\gamma_G \approx 0,75 \gamma_S$ ). La viscosité du mode de Goldstone de la phase Sc\* est sensiblement égale à la moitié de celle de la phase TGBC. Ce second résultat peut étonner, car les mouvements impliqués sont dans les deux cas des rotations moléculaires sur le cône ; il pourrait prouver que la diminution de la viscosité est plutôt liée à l'amplification de ces mouvements au passage dans la phase Sc\* (étant donné que  $\hat{\epsilon}$  est au moins 17 fois supérieure en phase Sc\* qu'en phase TGBC). De même, la forte diminution de la viscosité apparaissant entre les phases TGBA et Sc\* du composé 10F<sub>2</sub> serait due non pas au changement du type de mouvements moléculaires (selon  $\theta$  avec  $\gamma_S$  en phase TGBA, selon  $\varphi$  avec  $\gamma_G$  en phase Sc\*), mais à l'augmentation de l'amplitude de ces mouvements au passage de la phase TGBA à la phase Sc\*.

### Composé 12F<sub>2</sub> - Séquence Sc\*-TGBC-N\*

Les résultats en phases Sc\* et TGBC rejoignent ceux du composé 11F<sub>2</sub> : un mode de Goldstone très élevé en phase Sc\* ( $\hat{\epsilon} \approx 140$ ) remplace un mode de Goldstone fortement atténué en phase TGBC ( $\hat{\epsilon}_{\text{max}} \approx 8$ ), toujours du fait de l'influence de l'ancrage aux joints de grains. Nous retrouvons de plus une anomalie de la viscosité à la transition Sc\*-TGBC :

$$(\gamma_G)_{Sc^*} = \frac{1}{2} (\gamma_G)_{TGBC}.$$

Il est en outre intéressant de remarquer que le mode mou détecté en phase N\* a une amplitude élevée et une fréquence de relaxation faible comparées au même mode dans la phase N\* du composé 11F<sub>2</sub>. L'origine de cet état de fait est probablement la proximité du point multicritique N\*/TGBA/TGBC, la phase TGBA apparaissant dans la séquence de mésophase du composé 12 F<sub>2</sub> à une pression supérieure mais voisine de la pression atmosphérique.

## Superposition d'un champ statique en phase TGBC

Un champ électrique statique  $E_s$  d'intensité suffisante ( $> 0,32 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) que l'on applique à un échantillon planaire en phase TGBC y provoque aussi bien des bouleversements au niveau de son orientation que de ses propriétés diélectriques.

Le champ  $E_s$  entraîne un basculement de l'axe de torsion de la phase TGBC qui se retrouve parallèle aux électrodes, donnant une géométrie pseudo-homéotrope. La nouvelle texture TGBC présente des lignes de réenroulements qui font un angle aigu avec la trace des plans smectiques. Cette disposition constitue une preuve expérimentale de la présence d'une inclinaison des couches smectiques par rapport à l'axe de torsion dans la phase TGBC.

Le mode de relaxation observé en phase TGBC planaire, que nous avons interprété comme un mode de Goldstone, est pratiquement éteint dans la nouvelle géométrie. Un mode de relaxation présentant des variations décroissantes de l'inverse de l'amplitude et de la fréquence critique a pris sa place. Le comportement de ce nouveau mode ressemble fort à celui d'un mode de type mou dans une phase C.

Ces résultats en phase TGBC soumise à un champ statique concordent avec notre modèle théorique qui prévoit effectivement un résidu de mode de Goldstone auquel s'ajoute un demi mode mou dans le cas d'une géométrie pseudo-homéotrope. Elles montrent également que le mode de relaxation de la phase TGBC planaire, qui prolonge le mode mou de la phase TGBA et qui est très atténué par rapport au mode de Goldstone de la phase  $Sc^*$ , ne peut pas à son tour être confondu avec un mode mou.

## ***CONCLUSION GENERALE***

# Conclusion Générale

Ce travail de thèse concerne l'étude de cristaux liquides chiraux présentant les nouvelles phases smectiques avec torsion par joints de grains TGBA et TGBC. Ces cristaux liquides appartiennent à la toute première famille de composés mésogènes (synthétisée par H.T. Nguyen à Bordeaux) à posséder la rare phase TGBC : séries fluorées nFBTFO<sub>1</sub>M7 et nF<sub>2</sub>BTFO<sub>1</sub>M7.

Une première partie du travail a consisté à étudier de façon précise la structure hélicoïdale des diverses phases torsées rencontrées : Sc\*, TGBC, TGBA, et N\*. Nous avons ainsi mis en évidence des comportements thermiques caractéristiques.

Dans la phase basse température Sc\*, le pas hélicoïdal varie peu ( $p \approx 1 \mu\text{m}$ ), excepté à l'approche des transitions Sc\*-SA et Sc\*-TGBA du 2<sup>nd</sup> ordre ou faiblement du 1<sup>er</sup> ordre où il décroît rapidement en chauffant. Cette chute n'apparaît pas à proximité de la transition Sc\*-TGBA quand celle-ci est du 1<sup>er</sup> ordre. Il en est de même pour la transition Sc\*-TGBC ; l'absence de chute dans ce dernier cas constitue d'ailleurs l'un des indices qui nous a permis de pressentir l'existence d'une phase TGBC dans la séquence de mésophases de trois composés de la série monofluorée nFBTO<sub>1</sub>M7.

Dans la phase haute température N\*, en refroidissant, le pas reste faible jusqu'au voisinage des transitions N\*-TGBA ou N\*-TGBC ( $p \leq 0,4 \mu\text{m}$ ). La variation de  $p$  est continue à la première transition et ne révèle aucun accident apparent. Cette variation est au contraire franchement discontinue à la seconde transition (saut discret et positif de la valeur de  $p$  en refroidissant).

Dans les phases TGB, le pas a tendance à diverger au voisinage des trois transitions : TGBA-SA et TGBA-Sc\* du 2<sup>nd</sup> ordre (ou faiblement du 1<sup>er</sup> ordre), et TGBC-Sc\* ( $p > 2,7$  à  $5,5 \mu\text{m}$ ). Sa valeur demeure cependant faible en phase TGBA quand la limite basse température de cette phase est constituée de la transition TGBA-TGBC. Cette dernière est associée à un pas continu. Toutefois, une importante accélération dans la variation de  $p$  est constatée au passage dans la phase TGBC (la pente de la courbe du pas d'hélice  $y$  devenant quasiment infinie).

A partir des variations du pas hélicoïdal dans les phases TGB, nous sommes remontés aux variations thermiques de la largeur des blocs smectiques  $\ell_b$ . Le nombre de blocs par pas varie en effet très peu avec la température d'après des études faites en optique et par rayons X.



Nous en déduisons que  $\ell_b$  est fonction décroissante de la température et peut évoluer de manière importante dans le cas d'une séquence de mésophases comportant soit une transition TGBA-Sc\* qui est du 2<sup>nd</sup> ordre (ou faiblement du 1<sup>er</sup> ordre), soit la transition TGBC-Sc\*.

La deuxième partie du travail, la plus importante, a été consacrée à l'étude théorique et expérimentale des propriétés de relaxation diélectrique des phases TGBA et TGBC (dans le cas de la série bifluorée nF<sub>2</sub>BTFO<sub>1</sub>M<sub>7</sub>). En géométrie planaire (axe de torsion parallèle au champ électrique de mesure), nous avons montré qu'elles se distinguent parfaitement de celles des phases smectiques classiques SA et Sc\*. Les différences constatées proviennent de la présence dans la structure des deux phases TGB de parois de dislocations vis séparant les blocs de largeur  $\ell_b$  finie.

Les phases non inclinées SA et TGBA ont comme point commun d'être soumises toutes deux à un mode mou (effet d'inclinaison des molécules dans les couches smectiques sous l'action du champ électrique).

En phase SA, le mode mou suit une loi de Curie simple où n'intervient qu'un coefficient thermique (loi en  $1/\alpha(T-T_C)$ ).

En phase TGBA, les joints de grains exercent un certain ancrage ( $\beta \leq 1$ ) qui vient entraver les mouvements moléculaires. L'inclinaison induite du directeur se retrouve de ce fait plus faible au niveau des parois qu'au coeur des blocs ; une déformation du champ directeur au sein des blocs s'ensuit (déformation de twist,  $K_{22}$ ). Le mode mou de la phase TGBA est alors non seulement limité par un coefficient thermique mais aussi par un paramètre élastique tenant compte de l'ancrage et de ses effets (loi en  $1/[\alpha(T-T_C) + H_2]$ , avec  $H_2 = 12 K_{22}\beta/\ell_b^2$ ). Le mode de relaxation de la phase TGBA se retrouve ainsi nettement atténué par rapport à celui de la phase SA.

Nous avons mis en évidence l'influence de la largeur des blocs et de ses variations thermiques ; l'atténuation du mode mou en phase TGBA est d'autant plus importante que les blocs sont petits ( $H_2 \approx 1/\ell_b^2$ ). Nous avons également estimé les variations du degré d'ancrage  $\beta$  : il s'affaiblit dans la phase TGBA à mesure que la température augmente.

Les phases inclinées Sc\* et TGBC sont toutes deux sujettes à des modes de Goldstone (effet de rotation des molécules dans les plans smectiques sur un cône d'ouverture l'angle d'inclinaison).

Le mode en phase Sc\* est régi par les distorsions élastiques de l'hélicité de la phase (loi en  $1/[k_{33} (2\pi/p)^2]$ ).

Le mode de Goldstone en phase TGBC est quant à lui régi par les facteurs cités plus haut pour le mode mou en TGBA : la force de l'ancrage aux joints de grains ( $\beta$ ), les effets de déformation de twist qu'elle entraîne ( $K_{22}$ ) et la taille des blocs (loi en  $1/H_2$ ,  $H_2 = 12 K_{22} \beta / \ell_b^2$ ).

L'incidence de la largeur des blocs sur le mode de la phase TGBC se fait d'autant plus sentir que les joints de grains se rapprochent les uns des autres. La taille des blocs  $\ell_b$  est au moins vingt fois plus faible que le pas d'hélice en  $Sc^*$ . Cela explique pourquoi le mode de rotation de la phase TGBC est fortement atténué par rapport au mode de la phase  $Sc^*$ . En ce qui concerne l'ancrage, il a tendance à se relâcher à haute température.

En superposant au champ de mesure un champ statique d'intensité élevée, l'orientation de la phase TGBC est changée, l'axe de torsion devient perpendiculaire au champ de mesure. Ce changement de géométrie s'accompagne d'un changement de la réponse diélectrique de la phase TGBC, en accord avec les prédictions théoriques. Le mode de Goldstone de la géométrie planaire, pratiquement annihilé, est supplanté par un nouveau mode qui ressemble fort à un mode mou.

Nous avons également pu déduire de notre étude les variations de la viscosité rotationnelle  $\gamma$  intervenant aux diverses transitions.

Le passage du mode mou de la phase SA au mode mou de la phase TGBA se caractérise par une viscosité  $\gamma_s$  qui reste constante. Le passage du mode de Goldstone de la phase TGBC au mode mou de la phase TGBA est quant à lui associé à une viscosité qui augmente légèrement ( $\gamma_s \approx 1,33 \gamma_G$ ). Cette augmentation a sans doute pour origine le changement de nature des modes en présence (l'effet de rotation laissant la place à l'effet d'inclinaison).

Malgré le type identique (smectiques de type C) des phases  $Sc^*$  et TGBC et la nature similaire de leurs modes de relaxation (tous deux modes de rotation), la transition  $Sc^*$ -TGBC présente une discontinuité de la viscosité qui se retrouve deux fois plus élevée en phase TGBC ( $\gamma_G = 2\gamma'_G$ ). Nous pensons que l'anomalie dans ce troisième cas de figure provient de la forte variation en amplitude des mouvements de rotation intervenant à la transition, l'amplitude du mode en  $Sc^*$  étant beaucoup plus importante que celle en TGBC. Nous en déduisons que l'anomalie de viscosité qui est également constatée à la transition  $Sc^*$ -TGBA ( $\gamma_s = 2\gamma'_G$ ), où le mode de Goldstone  $Sc^*$  laisse la place au mode mou TGBA, est davantage liée aux variations d'amplitudes existant entre les deux modes (mode de rotation important, mode mou faible) qu'au changement de leur nature.

Il serait intéressant d'approfondir cette étude sur les anomalies de la viscosité en comparant nos résultats obtenus en relaxation diélectrique à ceux issus d'autres méthodes (telles que les mesures électrooptiques).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Bouchta, H.T. Nguyen, L. Navailles, P. Barois, C. Destrade, F. Bougrioua et N. Isaert  
J. Mater. Chem., 1995, 5 (12), 2079
- [2] J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pindak et J.S. Pastel  
J. Am., Chem. Soc, 1989, 111, 8119
- [3] J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pindak et J.S. Pastel  
Nature (London), 1989, 337, 187
- [4] R. Blinck et B. Zeks  
Phys. Rev. A, 1978, 18, 2
- [5] P. Martinot-Lagarde et G. Durand  
J. Phys., 1981, 42, 269
- [6] C. Legrand et J.P. Parneix  
J. Phys. France, 1990, 51, 787
- [7] C. Girold, C. Legrand, N. Isaert, P. Pochat, J.P. Parneix, H.T. Nguyen et C. Destrade  
Ferroelectrics, 1993, 147, 171
- [8] H.T. Nguyen, C. Destrade, J.P. Parneix, P. Pochat, N. Isaert et C. Girold  
Ferroelectrics, 1993, 147, 181
- [9] F. Bougrioua, N. Isaert, C. Legrand, A. Bouchta, P. Barois et H.T. Nguyen  
Ferroelectrics, 1996, 180, 35
- [10] H.R. Brand, P.E. Cladis et P.L. Flinn  
Phys. Rev. A, 1985, 31, 361
- [11] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki et P. Keller  
J. Phys. Lett., 1975, 36, 69
- [12] Ph. Martinot-Lagarde  
Thèse d'Etat, Paris Sud, 1982
- [13] P. Keller, L. Liebert et L. Strzelecki  
J. Phys. Coll., 1976, 37, C3, 27
- [14] P. Keller  
Thèse de troisième cycle, Paris Sud, 1977
- [15] T. Geelhaur  
Ferroelectrics 1988, 85, 329
- [16] N. Clark et S.T. Lagerwal  
Ferroelectrics 1984, 59, 25

- [ 17 ] P.G. De Gennes  
Solid State Commun., 1972, **10**, 753
- [ 18 ] S.R. Renn et T.C. Lubensky  
Phys. Rev. A, 1988, **38**, 3132
- [ 19 ] H.T. Nguyen, R.J. Twieg, M.F. Nabor, N. Isaert et C. Destrade  
Ferroelectrics, 1991, **121**
- [ 20 ] A. Bouchta, H.T. Nguyen, M.F. Achard, F. Hardouin et C. Destrade  
Liquid Crystals, 1992, **12**, (4), 575
- [ 21 ] H.T. Nguyen, A. Bouchta, L. Navailles, P. Barois, N. Isaert, R.J. Twieg,  
A. Maaroufi et C. Destrade  
J. Phys. II France 2, 1992, 1889
- [ 22 ] L. Navailles, H.T. Nguyen, P. Barois, C. Destrade et N. Isaert  
Liquid Crystals, 1993, **15** (4), 479
- [ 23 ] S.R. Renn et T.C. Lubensky  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, **209**, 349
- [ 24 ] S.R. Renn  
Phys. Rev. A, 1992, **45**, 953
- [ 25 ] L. Navailles, R. Pindak, P. Barois et H.T. Nguyen  
Phys. Rev. Lett., 1995, **74** (26), 5224
- [ 26 ] M. Petit, P. Barois et H.T. Nguyen  
Europhys. Lett., 1996, **36** (3), 185
- [ 27 ] F. Granjean  
C.R. Acad. Sci. Paris, 1991, **172**, 71
- [ 28 ] R. Cano  
Bull. Soc. Fr. Min. Cryst., 1968, **91**, 20
- [ 29 ] M. Brunet et N. Isaert  
Ferroelectrics, 1988, **84**, 25
- [ 30 ] H.T. Nguyen, J.C. Rouillon, P. Cuzeau, G. Sigauud, C. Destrade et N. Isaert  
Liq. Cryst., 1994, **17**, 571
- [ 31 ] M.H. Li, V. Laux, H.T. Nguyen, G. Sigaud, P. Barois et et N. Isaert  
Liq. Cryst., sous presse
- [ 32 ] V. Laux  
Thèse d'Université, Lille I, 1997
- [ 33 ] H.T. Nguyen, A. Babeau, J.C. Rouillon, G. Sigaud, N. Isaert et F. Bougrioua  
Ferroelectrics, 1996, **179** , 33

- [34] M. Werth, H.T. Nguyen, C. Destrade et N. Isaert  
Liquid Crystals, 1994, 17 (6), 863
- [35] L. Navailles, H.T. Nguyen, P. Barois, N. Isaert et P. Delord  
Liquid Crystals, 1996, 20 (5), 653
- [36] L. Navailles, C. Destrade, H.T. Nguyen, N. Isaert  
Tetrahedron, 1995, 51 (27), 7373
- [37] N. Isaert, L. Navailles, P. Barois et H.T. Nguyen  
J. Phys. II France, 1994, 4, 1501
- [38] L. Navailles, P. Barois et H.T. Nguyen  
Phys. Rev. Lett. 1993, 71 (4), 545
- [39] L. Navailles  
Thèse d'Université, Bordeaux I, 1994
- [40] Y. Dvorak  
Ferroelectrics, 1984, 58, 9
- [41] F.C. Frank  
Discuss. Faraday Soc., 1958, 25, 19
- [42] P.G. De Gennes et J. Prost  
The Physics of Liquid Crystals (2<sup>nd</sup> édition), Clarendon Press (Oxford), 1995
- [43] W.H. de Jeu  
Physical Properties of Liquid Crystalline material (volume 1),  
Gordon and Breach (Paris), 1980
- [44] M. Petit  
Thèse d'Université, Bordeaux I, 1997
- [45] P. Debye  
Polar. Molec., Chemical Catalog co., (New York), 1929
- [46] K.S. Kole et R.H. Cole  
J. Chem. Phys. 1941, 9, 341
- [47] D.W. Davidson et R.H. Cole  
J. Chem. Phys., 1950, 18, 1417  
Can. J. Chem., 1961, 39, 571
- [48] S. Havriliak, S. Negami  
J. Polymer Sci., 1966, C 14, 99  
Polymer, 1967, 8, 61
- [49] C. Legrand  
Habilitation, Lille I, 1994

- [50] P. Pochat  
Thèse d'Université, Bordeaux I, 1996
- [51] S. Wrobel, S. Hiller, M. Pfeiffer, M. Marzec, W. Haase, R. Twieg et K. Betterton  
Liq. Cryst., 1995, **18**, (1), 21
- [52] H. Xu, Yu. P. Panarin, J.K. vij, A.J. Seed, M. Hird et J.W. Goodby  
J. Phys. Condens. Matter, 1995, **7**, 7443
- [53] T. Carlsson, B. Zeks, A. Levstik, C. Filipic, I. Levstik et R. Blink  
Phys. Rev. A, 1987, **36**, 3, 1484
- [54] C. Filipic, A. Levstik, I. Levstik, B. Zeks et T. Carlsson  
Ferroelectrics, 1987, **73**, 295
- [55] B. Zeks, T. Carlsson, C. Filipic et B. Urbanc  
Ferroelectrics, 1988, **84**, 3
- [56] F. Gouda, K. Skarps, G. Andersson, H. Kresse et S.T. Lagerwal  
Jap. J. Appl. Phys, 1989, **28** (10), 1887
- [57] A. Levstik, Z. Kutnjak, J. Levstik et B. Zecks  
Phys. Rev. A, 1990, **42** (4), 2204
- [58] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, J. Levstik, B. Zeks et T. Carlsson  
Ferroelectrics, 1991, **113**, 207
- [59] F. Gouda, K. Skarp et S.T. Lagerwall  
Ferroelectrics, 1991, **113**, 165
- [60] J. Hmine  
Thèse d'Université, Lille I, 1991
- [61] C. Legrand, N. Isaert, J. Hmine, J.M. Buisine, J.P. Parneix, H.T. Nguyen  
et C. Destrade  
J. Phys II France, 1992, **2**, 1545
- [62] Z. Li, G. A. Di Lisi, R. G. Petschek, C. Rosenblatt  
Phys. Rev. A, 1990, **41**, 1997
- [63] Communication privée de A. Anakkar, 1997
- [64] M. Brunet et C. Williams  
Ann. phys. 1978, **3**, 237
- [65] D. Demus, L. Richter  
Textures of Liquid Crystals (1ère édition), VEB Deutscher Verlag Für  
Geunds off industrie Leipzig, 1978

# RESUME

Le travail concerne les structures et propriétés électriques de nouvelles phases liquides cristallines, TGBA et TGBC. Ce sont des smectiques chiraux dont la torsion est due à des joints de grain constitués de parois de dislocations vis.

Les variations thermiques de l'hélicité ont été mesurées optiquement dans toutes les phases hélicoïdales : TGBA et TGBC, N\* (cholestérique), ainsi que Sc\* (smectique incliné). L'étude met en évidence des comportements en relation directe avec la nature des phases ou des transitions de phases. Dans les phases TGB, il apparaît que, comme le pas hélicoïdal, la distance séparant les joints de grain subit d'importantes variations.

Les propriétés diélectriques des phases TGB ont été étudiées. Un modèle théorique d'analyse a été développé dans deux configurations : champ électrique parallèle à l'axe hélicoïdal, puis perpendiculaire à celui-ci. La première géométrie a été atteinte expérimentalement dans les deux phases TGB. Un mode mou (effet d'inclinaison moléculaire dans les couches smectiques) agit en phase TGBA, tandis qu'un mode de Goldstone (effet de rotation azimutale) existe en phase TGBC. La seconde géométrie a été atteinte uniquement en phase TGBC ; les résultats obtenus, en accord avec la modélisation, s'interprètent comme une combinaison d'un mode mou et d'un mode de Goldstone résiduel.

Les modes de relaxation des phases TGB sont fortement atténués par rapport à ceux des phases smectiques chirales classiques SA et Sc\*. Ces différences résultent d'ancrage des molécules aux joints de grain. L'atténuation est d'autant plus forte que le pas hélicoïdal est faible. Les variations thermiques des modes en phases TGB s'expliquent ainsi par celles de la distance entre joints de grain. La force de l'ancrage a pu également être estimée.

En outre, l'étude des fréquences de relaxation a permis l'analyse du comportement en toutes phases de la viscosité rotationnelle.

