

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE LILLE I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE SCIENCES DES MATERIAUX

par **Laurent DETRE**

**Etudes spectroscopique et optique de phases
liquides cristallines récentes en vue de leur
caractérisation structurale**

Soutenue le : 20 Janvier 1999

Après avis de : M. P. BAROIS
M. I. DOZOV

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	H.T. NGUYEN	Directeur de Recherches CNRS - Président
	I. DOZOV	Directeur de Recherches CNRS
	P. BAROIS	Directeur de Recherches CNRS
	V. LORMAN	HDR - Université de Picardie
	N. ISAERT	Professeur à l'Université de Lille I
	G. JOLY	Professeur à l'Université de Lille I

Ce travail a été effectué dans le groupe des Cristaux Liquides, au sein du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (URA 801).

Je remercie Monsieur Jacques Lefebvre et Monsieur Marc Descamps, Directeurs successifs du LDSMM, de m'y avoir accueilli.

Je tiens en particulier à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Gilles Joly qui a dirigé mon travail de DEA, puis de thèse. Sa grande disponibilité, ses conseils et l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail m'ont aidé à le mener à bien.

Merci à Monsieur Noël Isaert, Directeur du groupe des Cristaux Liquides, de m'avoir accueilli dans son équipe. Ses connaissances et ses compétences ont rendu ces trois années particulièrement enrichissantes.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Philippe Barois et Ivan Dozov pour l'examen attentif auquel ils ont soumis mon manuscrit en tant que rapporteurs. Merci aussi pour leurs précieux conseils concernant les phases TGB.

Ce travail n'aurait pu être effectué sans les nombreux composés synthétisés par les physico-chimistes du CRPP. Merci en particulier à Monsieur Huu Tinh Nguyen, "père" de la plupart de ces composés et qui a accepté de juger ce travail et de présider mon jury de thèse.

Merci aussi à Monsieur Vladimir Lorman qui m'a fait l'honneur de participer à mon jury. Je lui suis reconnaissant de l'intérêt qu'il a ainsi porté à mon travail.

Merci à Sylvie Buisine qui a réalisé la frappe de ce manuscrit. Ses performances, notamment en matière de rapidité n'ont pas fini de m'impressionner.

Merci aux membres du groupe Cristaux Liquides : Mimoun Ismaïli, Abdelkader Anakkar, Philippe Cluzeau, Michel Domon qui chacun à sa manière a contribué au bon déroulement de la thèse.

Merci en particulier à Fatiha Bougrioua et Valérie Laux, parties toutes deux sous d'autres cieux, avec lesquelles j'ai partagé les joies et les difficultés de ce travail de thèse.

Merci enfin à Jean Marc Deslandes qui m'a accompagné durant ces trois années. Je lui adresse toute ma gratitude pour sa disponibilité et l'aide qu'il m'a apporté pour la mise au point du dispositif spectroscopique ainsi que pour la réalisation de quelques figures de la thèse.

Merci à tous ceux que je ne cite pas.

Merci à moi (sans qui ce travail n'aurait pu être réalisé).

Merci à MP....

Table des Matières

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I : Spectroscopie des phases TGB : prévisions	9
1 - Similitudes entre phases TGB et piles de Reusch.....	11
1 - 1 - Les phases TGB.....	11
1 - 2 - Piles de Reusch.....	14
2 - Propagation de la lumière dans la direction de l'axe de torsion.	16
2 - 1 - Le formalisme des piles de Reusch.....	16
2 - 2 - Propagation optique selon l'axe de torsion.....	24
2 - 2 - 1 - Existence théorique des bandes de réflexion sélective.....	24
2 - 2 - 2 - Application aux phases TGB.....	28
2 - 2 - 3 - Problèmes liés à l'activité optique	32
Conclusion	32
CHAPITRE II : Analyse spectrale des phases TGB	35
1 - Description du montage expérimental	37
1 - 1 - Principe	37
1 - 2 - Analyse spectrale	38
1 - 3 - La réalisation des échantillons.....	40
2 - Bandes de réflexion sélective.....	42
2 - 1 - Composés étudiés et mesure du pas de torsion.....	43
2 - 2 - Essais expérimentaux.....	47
2 - 3 - Les causes possibles d'échec expérimental et leurs conséquences	51
3 - Biréfringence elliptique dans les phases TGB	57
3 - 1 - Phénomènes expérimentaux.....	58
3 - 2 - Justifications théoriques	60
3 - 2 - 1 - Calcul théorique - Itératives	60
3 - 2 - 2 - Détermination de la dispersion de biréfringence des blocs smectiques.....	67
3 - 3 - Comparaison des courbes expérimentales et théoriques.....	70

3 - 4 - Une approche pratique : la méthode de la sphère de Poincaré...	72
3 - 4 - 1 - Cas où la vibration incidente est polarisée selon la direction de frottement ($\xi = 0$).....	72
3 - 4 - 2 - D'autres situations expérimentales.....	76
4 - Conclusions	78

CHAPITRE III : Contribution à l'étude structurale de la phase $S_C^* \alpha$

81

1 - Mise en évidence d'une périodicité optique	84
1 - 1 - Les phénomènes de périodicité optique	84
1 - 2 - Protocole expérimental utilisé	86
2 - Explication du phénomène de périodicité optique grâce au formalisme des piles de lames biréfringentes	87
2 - 1 - Vibrations itératives : origine d'une périodicité	88
2 - 2 - Variation de la périodicité optique avec l'angle d'empilement.	93
2 - 2 - 1 - Première approche	93
2 - 2 - 2 - La super-période optique	95
2 - 2 - 3 - Les différents domaines de périodicité optique	98
3 - Structure de la phase $S_C^* \alpha$	116
3 - 1 - Variations de la rotation azimutale avec la température.....	116
3 - 2 - Variations du pas de torsion avec la température	119
4 - Discussion et conclusions	121
4 - 1 - Bilan	121
4 - 2 - Confrontation à un modèle de structure : la réorientation azimutale.....	123

CHAPITRE IV : Etude spectroscopique et observations optiques de deux séries chimiques originales.....

125

A - Molécules trimères en forme de diapason

127

1 - Présentation des composés	127
2 - Mesure des pas de torsion et observations microscopiques	130
2 - 1 - Composé HF	130
2 - 2 - Composé FH	135

B - Série nCTBB9* à phases antiferroélectriques et isotropes anormales	138
1 - Présentation de la série.....	138
2 - Mesure du pas de torsion en phase S_C^*A.....	140
3 - Description des phases isotropes anormales.....	142
4 - Discussion.....	145
CONCLUSION GENERALE.....	147
BIBLIOGRAPHIE.....	153

INTRODUCTION

Il y a déjà plus d'un siècle (1888) que fut observé pour la première fois un nouvel état de la matière, à la fois biréfringent comme certains cristaux et fluide comme un liquide d'où l'appellation cristal-liquide proposée à l'époque par le physicien O. Lehmann [Lehmann, 1889].

L'élaboration des techniques de synthèse de composés présentant des phases cristal-liquide (très peu existent à l'état naturel) et la pluridisciplinarité des connaissances nécessaires à leur étude (optique, thermodynamique...) expliquent l'avancement lent des recherches : les applications technologiques potentielles de ces cristaux-liquides (électrooptique, thermographie) n'ont été perçues que tardivement et c'est seulement à partir des années 1960 qu'à vraiment commencé l'étude précise des nombreux états intermédiaires détectés entre les phases solide et liquide (états nommés "mésomorphes" [Friedel, 1922]).

Dès lors, la synthèse finalisée de composés présentant de nouvelles mésophases associée à l'étude systématique de leurs caractéristiques a permis l'émergence de propriétés ferroélectriques puis antiferroélectriques dans des phases smectiques inclinées constituées de molécules chirales.

Dans ces composés à fort intérêt technologique (affichage, vidéo, ...) existent des phases aux propriétés intermédiaires aux précédentes et dont les structures sont difficiles à élucider par les méthodes d'analyse structurale habituelles.

Ces phases récentes, toutes issues de composés chiraux, ont en commun un caractère torsadé discret en couches ou en blocs. C'est cette caractéristique, que nous mettons à profit dans ce travail pour fournir de nouveaux éléments de caractérisation : elle permet une modélisation basée sur l'étude théorique [Joly, 1982] des empilements hélicoïdaux de lames biréfringentes (piles de Reusch [Reusch, 1869]) et conduit à une approche expérimentale spectroscopique originale.

Les deux premiers chapitres de ce manuscrit sont consacrés à l'étude des phases à torsion par joint de grain (TGB) dont la description a été proposée par Renn et Lubensky [Renn, 1988] : elles sont constituées d'empilements hélicoïdaux de blocs smectiques biréfringents de même épaisseur.

Dans le chapitre I, une description détaillée des structures montre l'adaptabilité du modèle théorique des piles de Reusch aux phases TGB. Le formalisme utilisé et les phénomènes spectroscopiques prévus liés aux paramètres définissant la structure étudiée sont développés.

Le chapitre II décrit la recherche expérimentale des phénomènes prévus. Les résultats obtenus avec le montage mis en place sont discutés et interprétés par

deux méthodes d'analyse théorique originales : la première justifie de manière quantitative les phénomènes observés et permet notamment d'obtenir les pas de torsion des phases étudiées ; la seconde, utilisant la méthode géométrique de la sphère de Poincaré fournit l'explication qualitative des divers comportements optiques.

Le chapitre III est consacré à la phase $S_C^*\alpha$ qui apparaît entre les phases paraélectrique (S_A) et ferro ou antiferroélectrique. Détectée pour la première fois en 1988 sur le composé MHPOBC [Fukui, 1988] puis sur le MHPOCBC [Isozaki, 1991] avec un large domaine d'existence (6°C), elle reste mystérieuse. Des études ont montré l'inclinaison des molécules au sein des couches [Takanishi, 1991] et - selon les conditions - la possibilité de comportements ferro [Bahr, 1994, 1995], ferri [Takanishi, 1991] [Hiraoka, 1991] [Philip, 1994] et antiferroélectrique [Bahr, 1994].

Les travaux développés au laboratoire par Valérie Laux [Laux, 1996] ont de plus mis en évidence une périodicité optique qui prouve de manière qualitative la torsion des phases $S_C^*\alpha$. Nous nous appuyons sur ses résultats expérimentaux et sur des développements théoriques nouveaux basés sur le modèle des empilements hélicoïdaux de couches biréfringentes pour fournir une description quantitative de l'évolution du pas de torsion en fonction de la température. Cette interprétation nouvelle est ensuite confrontée à un modèle de structure précédemment proposé [Zeks, 1993] [Cepic, 1995].

Au cours de ce travail, nous avons rencontré des phases originales dans les diverses séries de composés étudiés. Les résultats obtenus - notamment grâce au dispositif d'analyse spectrale - font l'objet du chapitre IV :

il commence par l'étude de 2 composés similaires à molécules trimères en forme de diapasons. Les observations optiques sous microscope et les difficultés rencontrées sont décrites : elles ont mis en évidence de très faibles pas de torsion en phase antiferroélectrique et l'existence d'une sous-phase pouvant s'apparenter à une phase chirale modulée ($S_C^*\tilde{*}$) : son pas de torsion a été mesuré pour la première fois pour une telle phase.

Les performances du montage permettent l'étude de l'hélicité des phases antiferroélectriques d'une série de composés présentant par ailleurs des phases isotropes anormales. Les résultats obtenus - inaccessibles par les méthodes habituelles - font l'objet de la seconde partie du chapitre. Ils sont associés à une méthode nouvelle d'analyse de l'intensité transmise.

CHAPITRE I

Spectroscopie des phases TGB : prévisions

1 - Similitudes entre phases TGB et piles de Reusch

L'étude spectroscopique des phases TGB est basée sur une analyse antérieure [Joly, 1972, 1984] des propriétés optiques des piles de Reusch [Reusch, 1869], modèle proposé pour expliquer les phénomènes d'activité optique cristalline. Ce paragraphe résume l'état des connaissances sur la structure des phases TGB afin de justifier le choix des piles de Reusch comme modèle de ces phases.

1 - 1 - Les phases TGB

La possibilité d'existence de l'une de ces nouvelles phases cristal-liquides avait été prédite par De Gennes [De Gennes, 1972] par analogie avec les transitions rencontrées dans le cas de supraconducteurs.

La première modélisation structurale de ces mésophases a été proposée par Renn et Lubensky en 1988 [Renn, 1988] et c'est en 1989 que les premières séquences de phase contenant la phase TGB_A ont été obtenues expérimentalement par Goodby [Goodby, 1989].

Les chimistes du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux (CRPP) ont rapidement synthétisé des composés à propriétés comparables [Nguyen, 1991] [Bouchta, 1992] mais ont aussi obtenu expérimentalement et pour la première fois la phase TGB_C [Nguyen, 1992] dont l'existence avait été prévue par Renn et Lubensky [Renn, 1988, 1991].

Ces structures sont le fruit d'une compétition opposant la chiralité et la tendance des molécules à occuper l'espace sous forme smectique : elles sont dites "frustrées".

- La phase TGB_A

Dans la phase S_A , les molécules possèdent un ordre lamellaire smectique et le directeur moléculaire \vec{n} reste perpendiculaire au plan des couches : cette absence d'inclinaison des molécules ne permet pas à la chiralité de provoquer une torsion perpendiculaire aux couches. En phase TGB_A , la torsion apparaît autour d'un axe parallèle aux plans smectiques : des joints de grain (en anglais "Grain Boundary" d'où l'appellation "Twist Grain Boundary" proposée pour ces phases) constitués de réseaux de lignes de dislocations vis équidistantes permettent la rotation des molécules (Figure 1).

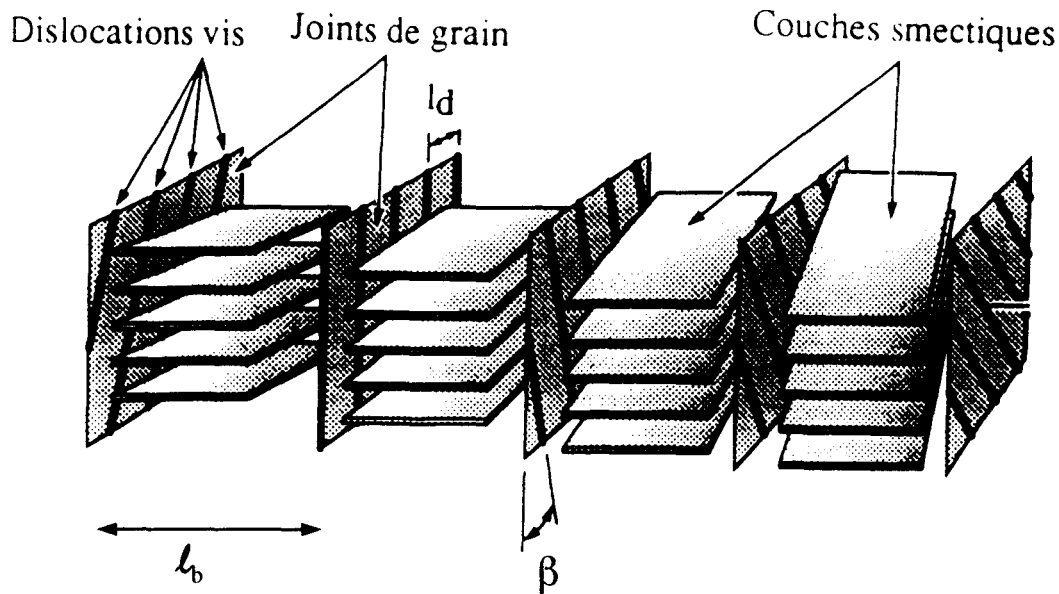


Figure 1 : Structure TGB d'après Renn et Lubensky [Renn, 1988, 1991]

La structure en couche subit des rotations discrètes et périodiques d'où le terme de blocs smectiques. La figure (1) symbolise 4 blocs smectiques : β est l'angle de rotation entre blocs successifs ; la largeur des blocs (ℓ_b) définit la distance séparant deux joints de grain consécutifs et la distance séparant 2 lignes de dislocations vis dans un joint de grain est nommée (ℓ_d). L'épaisseur (d) des couches est définie par la longueur moléculaire. Le pas de torsion de cette structure est relié aux divers paramètres par la relation suivante :

$$p = \frac{2\pi}{\beta} \cdot \ell_b, \text{ où la quantité } \left(\frac{2\pi}{\beta} \right) \text{ représente le nombre de blocs par pas.}$$

En phase TGB_A , la direction d'enroulement reste constamment perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules (Figure 2-a). La biréfringence des blocs dans les plans perpendiculaires à l'axe de torsion est maximale puisque égale à la différence entre indices extraordinaire et ordinaire moléculaires.

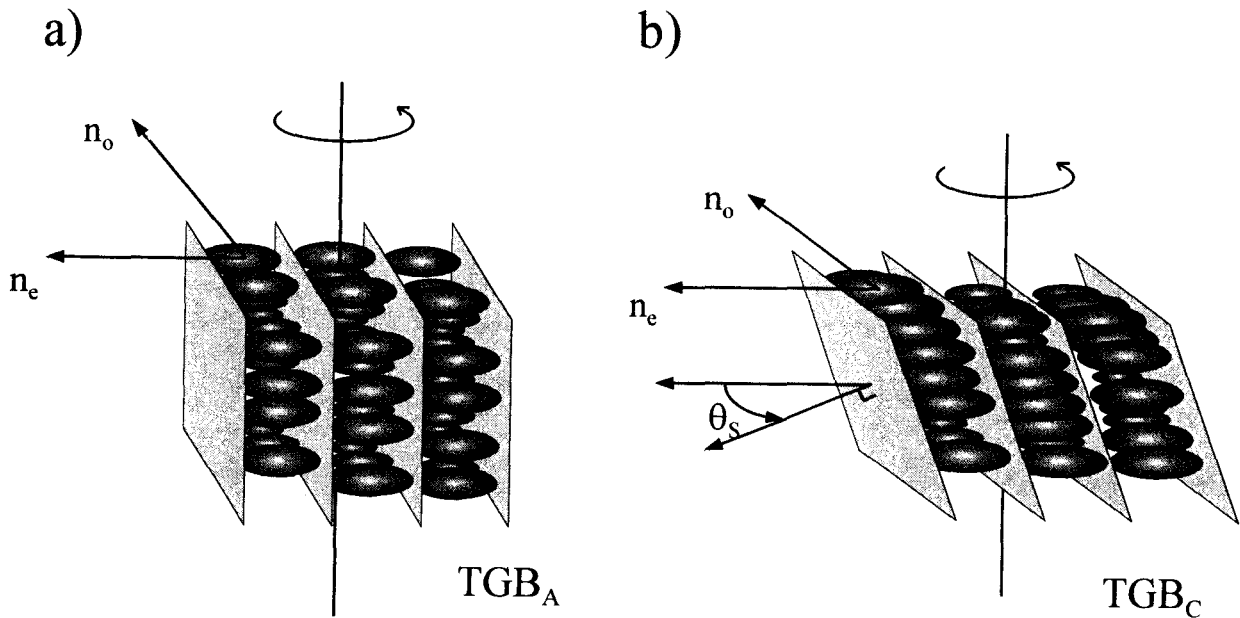


Figure 2 : Biréfringence des blocs TGB_A et TGB_C : la biréfringence est maximale ($\Delta n = n_e - n_o$) dans les plans perpendiculaires à l'axe de torsion.
 a) Bloc smectique A (S_A), les molécules sont normales aux couches qui constituent les blocs.
 b) Bloc S_C^* déroulé, l'inclinaison des couches par rapport à l'axe de torsion compense l'inclinaison des molécules dans les couches.

- La phase TGB_C

Sa structure est semblable à celle observée pour la phase TGB_A mais les blocs smectiques sont formés de phase S_C^* déroulée. On suppose [Bougrioua, 1997] que l'absence de torsion S_C^* (autour d'un axe perpendiculaire aux couches) au sein des blocs smectiques est due à leur géométrie confinée : la largeur des blocs (ℓ_b) est souvent inférieure à l'ordre de grandeur des pas de torsion en phase S_C^* ($\ell_b < p_{S_C^*}$) : l'"ancrage" aux parois de dislocation provoquerait le déroulement de l'hélice.

Les mesures de diffraction X réalisées par Navailles et al. [Navailles, 1995] ont montré que les couches smectiques sont inclinées par rapport à l'axe de torsion, cette inclinaison compensant l'inclinaison spontanée (θ_s) des molécules au sein des couches (Figure 2-b) : la direction d'allongement des molécules reste donc perpendiculaire à la direction d'enroulement.

La biréfringence est là-aussi maximale, égale à $(n_e - n_o)$ dans les plans perpendiculaires à l'axe de torsion (Figure 2-b).

La phase TGB_C^* prédite également par Renn [Renn, 1992] n'a pas encore été observée. Elle devrait présenter une double torsion : la torsion TGB formant des blocs smectiques et une torsion de type S_C^* à l'intérieur des blocs, autour d'un axe perpendiculaire aux couches. Pour les raisons de confinement dans les blocs exposées au début de ce paragraphe, l'existence de la phase TGB_C^* nécessite des pas de torsion très courts en phase S_C^* .

Les résultats de diffraction RX dépendent de la valeur β de l'angle entre blocs successifs. Soit $\beta = 2\pi k$:

- si k est rationnel, les blocs retrouvent la même orientation après un certain nombre de pas, la phase est dite commensurable.

- si k est irrationnel, la phase est dite incommensurable.

La première observation de la version commensurable d'une phase TGB a été réalisée au CRPP de Bordeaux [Navailles, 1993, 1995] [Galerie, 1994] sur une phase TGB_C (l'observation de 18 taches équidistantes indique la présence de 18 blocs smectiques par pas d'hélice). Très récemment, des manipulations RX ont montré l'existence d'une phase TGB_A commensurable [Navailles, 1998].

La cryofacture [Ihn, 1992] associée à l'observation au microscope électronique permet la visualisation des blocs en phase TGB_A ; cette technique lourde ne permet pas l'étude de l'évolution de la taille des blocs avec la température.

La méthode spectroscopique que nous proposons vise à étudier les structures TGB_C et TGB_A (taille des blocs et angle β de rotation) et à suivre leur évolution avec la température.

1 - 2 - Piles de Reusch

Dès 1869, Reusch [Reusch, 1869] avait tenté de simuler les propriétés de polarisation rotatoire des cristaux actifs avec des empilements de lamelles de mica. Suivant la même inspiration, l'étude théorique des propriétés d'un empilement hélicoïdal de lames biréfringentes [Joly, 1984] a été réalisée afin d'expliquer des propriétés optiques des mésophases torsées.

La coïncidence entre les propriétés optiques de ces mésophases torsées et celles des piles de lamelles très minces, biréfringentes et transparentes dont l'orientation varie très progressivement a ainsi pu être mise en évidence.

La figure (3) décrit le modèle théorique utilisé :

- les lames sont d'épaisseur identique : e
- les lames sont jointives
- elles sont parfaitement transparentes et présentent les indices de réfraction n_1 et n_2
- la biréfringence, linéaire, de chaque lame définie dans le plan des lames (donc perpendiculaire à l'axe hélicoïdal) vaut $\Delta n = n_1 - n_2$
- les lignes neutres de chaque lame forment avec les lignes neutres de la lame précédente un angle constant appelé β ($-\frac{\pi}{2} \leq \beta < \frac{\pi}{2}$)
- le pas hélicoïdal p de la structure est relié aux paramètres précédents par la relation $p = \frac{2\pi}{\beta} e$ où la quantité $\frac{2\pi}{\beta}$ ($=N$) représente le nombre de lames par pas

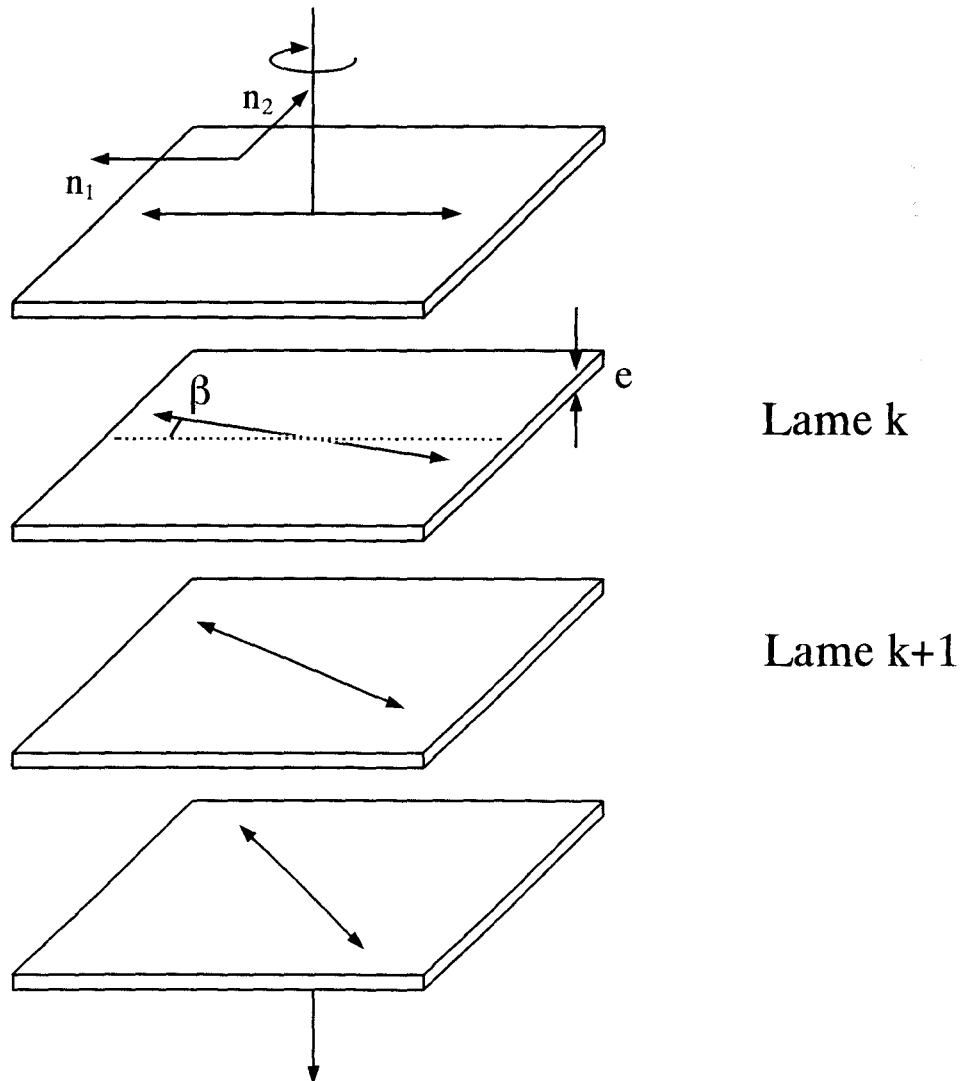


Figure 3 : Exemple d'empilement hélicoïdal de lamelles biréfringentes (indices de réfraction n_1 et n_2). L'angle entre lamelles consécutives est noté β .

Les phases TGB ressemblent beaucoup à cette description des piles. En effet, en considérant que les blocs smectiques sont homogènes et présentent une biréfringence quasi-constante sur toute leur largeur, elles sont représentées comme des empilements de blocs biréfringents d'épaisseur constante dont l'orientation varie de manière discrète d'un bloc au suivant.

2 - Propagation de la lumière dans la direction de l'axe de torsion

L'étude théorique de la propagation de la lumière le long de l'axe hélicoïdal des piles de Reusch s'appuie sur la notion de vibrations dites "itératives". Compte tenu du caractère répétitif de l'empilement, la méthode réduit l'analyse à celle de deux lames consécutives de la pile.

2 - 1 - Le formalisme des piles de Reusch

Soient deux lames consécutives k et $k+1$ (Figure 3) dont les lignes neutres de même nom font entre elles un angle β . Les composantes des champs qui se propagent dans chaque lame sont exprimées selon les lignes neutres x_k (indice n_1) et y_k (indice n_2) pour la lame k et x_{k+1} et y_{k+1} pour la lame $k+1$.

Au niveau du dioptré ($k, k + 1$), (I_k) représente la superposition des vibrations qui, dans la lame k , se propage vers le dioptré ; toujours dans la lame k , (R_k) représente les vibrations qui s'éloignent du dioptré. De l'autre côté du dioptré, (I'_{k+1}) et (R'_{k+1}) représentent la superposition des vibrations qui s'éloignent et s'approchent du dioptré dans la lame $k+1$.

La méthode de calcul est basée sur la relation matricielle entre champs homologues (I_k, R_k) et (I_{k+1}, R_{k+1}) en deux dioptrés consécutifs.

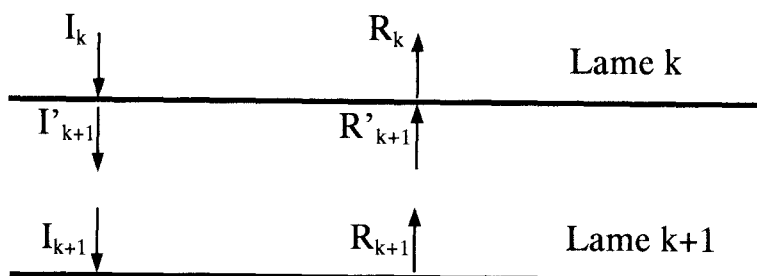


Figure 4 : Répartition des champs pour deux lames consécutives

En raison de la rotation β entre lames, un vecteur de composante V_{xk} et V_{yk} a pour composantes dans la lame $k+1$:

$$\begin{aligned} V_{x_{k+1}} &= V_{x_k} \cos\beta + V_{y_k} \sin\beta \\ V_{y_{k+1}} &= -V_{x_k} \sin\beta + V_{y_k} \cos\beta \end{aligned}$$

Au dioptre $(k, k+1)$, les conditions de continuité du champ électrique s'écrivent donc :

$$\text{selon } x : I'_{x_{k+1}} + R'_{x_{k+1}} = \left[\cos\beta I_{x_k} + \sin\beta I_{y_k} \right] + \left[\cos\beta R_{x_k} + \sin\beta R_{y_k} \right] \quad (1)$$

$$\text{selon } y : I'_{y_{k+1}} + R'_{y_{k+1}} = \left[-\sin\beta I_{x_k} + \cos\beta I_{y_k} \right] + \left[-\sin\beta R_{x_k} + \cos\beta R_{y_k} \right] \quad (2)$$

De même, les conditions de continuité du champ magnétique s'écrivent, en tenant compte des sens de propagation différents pour I_k, R_k et I'_{k+1}, R'_{k+1} :

$$n_1(I'_{x_{k+1}} - R'_{x_{k+1}}) = \left[\cos\beta n_1 I_{x_k} - \sin\beta n_2 I_{y_k} \right] - \left[\cos\beta n_1 R_{x_k} + \sin\beta n_2 R_{y_k} \right] \quad (3)$$

$$n_2(I'_{y_{k+1}} - R'_{y_{k+1}}) = \left[-\sin\beta n_1 I_{x_k} + \cos\beta n_2 I_{y_k} \right] - \left[-\sin\beta n_1 R_{x_k} + \cos\beta n_2 R_{y_k} \right] \quad (4)$$

Les relations (1, 2, 3, 4) permettent d'exprimer les composantes des champs immédiatement sous le dioptre en fonction de celles des champs situés immédiatement au dessus. La combinaison des relations (1) et (3) donne :

$$I'_{x_{k+1}} = \cos\beta I_{x_k} + \frac{n_1 + n_2}{2n_1} \sin\beta I_{y_k} + \frac{n_1 - n_2}{2n_1} \sin\beta R_{y_k} \quad (5)$$

$$R'_{x_{k+1}} = \cos\beta R_{x_k} + \frac{n_1 - n_2}{2n_1} \sin\beta I_{y_k} + \frac{n_1 + n_2}{2n_1} \sin\beta R_{y_k} \quad (6)$$

De même les équations (2) et (4) conduisent à :

$$I'_{y_{k+1}} = -\frac{n_1+n_2}{2n_2} \sin\beta I_{x_k} - \frac{n_2-n_1}{2n_2} \sin\beta R_{x_k} + \cos\beta I_{y_k} \quad (7)$$

$$R'_{y_{k+1}} = \frac{n_1-n_2}{2n_2} \sin\beta I_{x_k} - \frac{n_2+n_1}{2n_2} \sin\beta R_{x_k} + \cos\beta R_{y_k} \quad (8)$$

Les déphasages $\phi_{1,2} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{1,2} e$ subis selon les lignes neutres de la lame k+1 permettent enfin d'exprimer les composantes des vibrations (I_{k+1}) et (R_{k+1}) -au niveau du dioptre (k+1, k+2)- en fonction des composantes de (I'_{k+1}) et (R'_{k+1}) calculées ci-dessus :

$$\begin{pmatrix} I_{x_{k+1}} \\ I_{y_{k+1}} \\ R_{x_{k+1}} \\ R_{y_{k+1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\phi_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\phi_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I'_{x_{k+1}} \\ I'_{y_{k+1}} \\ R'_{x_{k+1}} \\ R'_{y_{k+1}} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Finalement, les relations (5) à (9) conduisent à la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} I_{x_{k+1}} \\ I_{y_{k+1}} \\ R_{x_{k+1}} \\ R_{y_{k+1}} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} I_{x_k} \\ I_{y_k} \\ R_{x_k} \\ R_{y_k} \end{pmatrix} \quad (10)$$

avec

$$M = \begin{pmatrix} \cos\beta e^{-i\phi_1} & \frac{n_1+n_2}{2n_1} \sin\beta e^{-i\phi_1} & 0 & \frac{n_1-n_2}{2n_1} \sin\beta e^{-i\phi_1} \\ -\frac{n_1+n_2}{2n_2} \sin\beta e^{-i\phi_2} & \cos\beta e^{-i\phi_2} & \frac{n_1-n_2}{2n_2} \sin\beta e^{-i\phi_2} & 0 \\ 0 & \frac{n_1-n_2}{2n_1} \sin\beta e^{i\phi_1} & \cos\beta e^{i\phi_1} & \frac{n_1+n_2}{2n_1} \sin\beta e^{i\phi_1} \\ \frac{n_1-n_2}{2n_2} \sin\beta e^{i\phi_2} & 0 & -\frac{n_1+n_2}{2n_2} \sin\beta e^{i\phi_2} & \cos\beta e^{i\phi_2} \end{pmatrix}$$

La matrice M lie les répartitions des champs en deux points homologues de la pile : elle caractérise la traversée d'un dioptre puis d'une lame. Elle est établie en considérant deux lames consécutives quelconques et peut-être écrite quelque soit k. La matrice M est dite matrice "itérative" : dans la relation (10) les composantes des champs sont exprimées par rapport aux lignes neutres des lames k et k+1 considérées.

Les vibrations itératives de l'empilement apparaissent alors comme les vecteurs propres de M. L'équation aux valeurs propres de M est de la forme :

$$\alpha^4 + a \alpha^3 + b \alpha^2 + a \alpha + 1 = 0 \quad (11)$$

où

$$a = -2 \cos \beta (\cos \phi_1 + \cos \phi_2)$$

$$\text{et } b = 2 \cos^2 \beta (1 + \cos \phi_1 \cos \phi_2) + 2 \cos \phi_1 \cos \phi_2 - \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1} \right) \sin^2 \beta \sin \phi_1 \sin \phi_2$$

(11) est une équation réciproque qui peut être écrite :

$$\left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) + a \left(\alpha + \frac{1}{\alpha} \right) + b = 0 \quad (12)$$

En posant $y = \alpha + \frac{1}{\alpha}$, il vient :

$$y^2 + ay + b - 2 = 0 \quad (12')$$

De chaque racine $y_{1,2}$ peuvent être déduites deux valeurs propres deux à deux inverses :

$$\alpha_{1,2}^{\pm} = \frac{y_{1,2} \pm \sqrt{y_{1,2}^2 - 4}}{2} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\alpha_{1,2}^-} = \alpha_{1,2}^+ \quad (13)$$

La matrice M admet donc quatre valeurs propres et quatre vecteurs propres. Ces vecteurs représentent des solutions itératives ; ce sont des rayonnements électromagnétiques qui retrouvent le même état de polarisation en des points homologues de l'empilement :

$$\begin{pmatrix} I_{i,k+1} \\ R_{i,k+1} \end{pmatrix} = \alpha_i \begin{pmatrix} I_{i,k} \\ R_{i,k} \end{pmatrix} = \dots = \alpha_i^k \begin{pmatrix} I_{i,1} \\ R_{i,1} \end{pmatrix} \quad \text{avec } i = 1, 2, 3, 4 \quad (14)$$

Les vibrations itératives, définies au niveau supérieur de chaque dioptre, sont les répartitions globales du champ : $(F_{i,k}) = (I_{i,k}) + (R_{i,k})$; leurs états de polarisation seront décrits ultérieurement.

La propagation des vibrations itératives au sein de l'empilement hélicoïdal dépend des caractéristiques des valeurs propres α : les valeurs propres α_1^+ et α_2^+ sont associées aux vibrations itératives se propageant dans la direction de la lumière incidente, leurs inverses $\frac{1}{\alpha_1^+} = \alpha_1^-$ et $\frac{1}{\alpha_2^+} = \alpha_2^-$ décrivent la direction de propagation opposée. Dans la suite, nous nous intéressons uniquement aux vibrations itératives se propageant dans le sens de la lumière incidente : les valeurs propres qui leur sont associées seront appelées $\alpha_1 (= \alpha_1^+)$ et $\alpha_2 (= \alpha_2^+)$.

Le caractère réel ou complexe des valeurs propres ainsi calculées dépend des positions de y_1 et y_2 par rapport à 2 et - 2 :

- Si ces racines (y_1 et y_2) appartiennent toutes deux à l'intervalle $[-2, 2]$, l'équation (13) prend la forme :

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_{1,2} + i\sqrt{4 - y_{1,2}^2}}{2} \quad (15)$$

Toutes les valeurs propres sont alors complexes de module unité : il n'y a pas d'atténuation et les vibrations itératives subissent uniquement un déphasage $\Psi_{1,2}$ au passage d'un dioptre au suivant, les valeurs propres peuvent alors s'écrire :

$$\alpha_{1,2} = \exp(i\Psi_{1,2}) \quad (16)$$

Seuls les arguments des valeurs propres $\alpha_{1,2}$ sont alors à prendre en considération pour étudier la propagation des champs itératifs associés à travers l'empilement considéré.

- Sur de petits intervalles spectraux, les racines y_1 ou y_2 n'appartiennent pas à l'intervalle $[-2, 2]$: les valeurs propres associées sont alors réelles. Celles présentant un module inférieur à l'unité correspondent à des vibrations

itératives dont l'amplitude décroît d'un dioptre au suivant dans le sens de la lumière incidente, elles disparaissent après un nombre suffisant de lames : sur les domaines spectraux correspondants elles ne pénètrent pas et sont réfléchies totalement par la pile : on retrouve le phénomène de réflexion sélective connu sur une seule bande pour les cholestériques. Sur ces bandes spectrales, l'argument des valeurs propres réelles est multiple de 2π , ce qui permet d'en déterminer les positions (cf. § 2 - 2 - 1).

Les vibrations itératives sont définies à partir des vecteurs propres de la matrice M , immédiatement au dessus de chaque dioptre ($k, k+1$) :

$$(F_k) = (I_k) + (R_k)$$

Ce sont des répartitions de champ qui retrouvent le même état de polarisation aux dioptres successifs : l'indice k pourra être omis par la suite.

Ces vibrations itératives sont au nombre de quatre : deux se propagent dans le sens de la lumière incidente ((F_1) et (F_2)) et deux se propagent dans le sens inverse. Nous ne tiendrons compte dans la suite que des 2 vibrations itératives (F_1) et (F_2) associées aux valeurs propres α_1 et α_2 et qui se propagent dans le sens de la lumière incidente.

Les caractéristiques des vibrations itératives se déduisent de l'étude des vecteurs propres de M (Eq. 10) :

Au dioptre ($k, k+1$), la vibration $(F_k) = (I_k) + (R_k)$ a l'état de polarisation

$$f = \frac{I_y + R_y}{I_x + R_x} = \left(\frac{I_y}{I_x} \right) \frac{1 + \left(\frac{R_y}{I_y} \right)}{1 + \left(\frac{R_x}{I_x} \right)} \quad (18)$$

exprimé à partir des composantes x et y des vecteurs propres $\begin{pmatrix} I_k \\ R_k \end{pmatrix}$ de M : les divers rapports figurant dans (18) peuvent être calculés à partir des éléments de M . La valeur de f étant indépendante de k , l'indice k est omis dans la relation (18) et, en règle générale, pour les études réalisées dans le repère local lié aux lames.

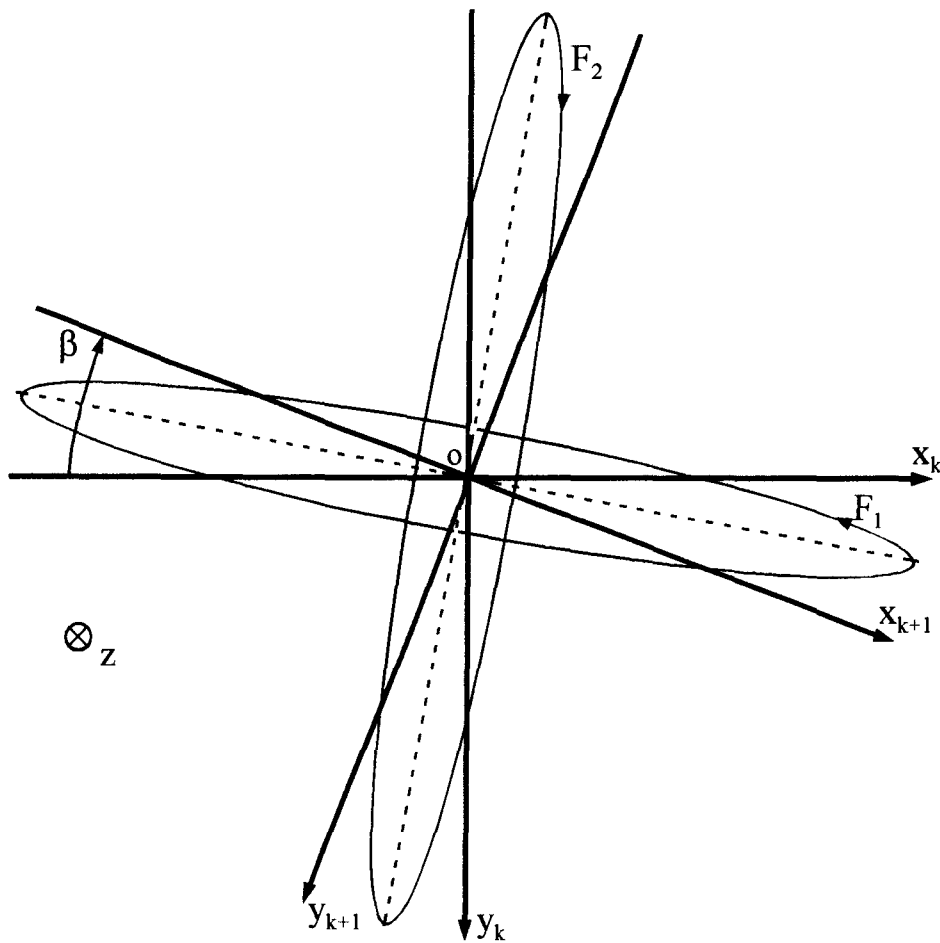


Figure 5 : Vibrations itératives (F_1) et (F_2) représentées au niveau du dioptré (k , $k+1$) d'un empilement hélicoïdal de lames biréfringentes. La direction Oz de propagation de la lumière est perpendiculaire au plan de la figure et dirigée vers l'arrière.

Ox_k, Oy_k = lignes neutres de la $k^{\text{ème}}$ lame

Ox_{k+1}, Oy_{k+1} = lignes neutres de la $(k+1)^{\text{ème}}$ lame

Lignes en pointillés : Grands axes des vibrations itératives ; ils sont dirigés selon les bissectrices des angles formés par les lignes neutres de même nom des lames k et $k+1$.

Les études analytiques et numériques des divers termes de (18) [Joly, 1984] ont montré que les vibrations (F_1) et (F_2) sont elliptiques quasi-orthogonales (Figure 5) :

- leurs grands axes sont dirigés selon les bissectrices des angles formés par les lignes neutres de deux lames consécutives. Au niveau du dioptré séparant les lames (k) et ($k+1$), le grand axe de (F_1) fait un angle $\beta/2$ -dans le sens de l'empilement- avec la ligne neutre x_k ordinaire de la lame k tandis que le grand axe de (F_2) fait un angle $\beta/2$ avec la ligne neutre y_k .

- Les ellipticités sont quasiment égales et opposées ($\eta_1 \cong -\eta_2$) mais elles peuvent subir de fortes variations en fonction de l'angle d'empilement β et du retard optique d'une lame biréfringente. La figure (6) décrit l'évolution de l'ellipticité des vibrations itératives en fonction des paramètres de l'empilement (n_1, n_2, e, β) et de la longueur d'onde λ .

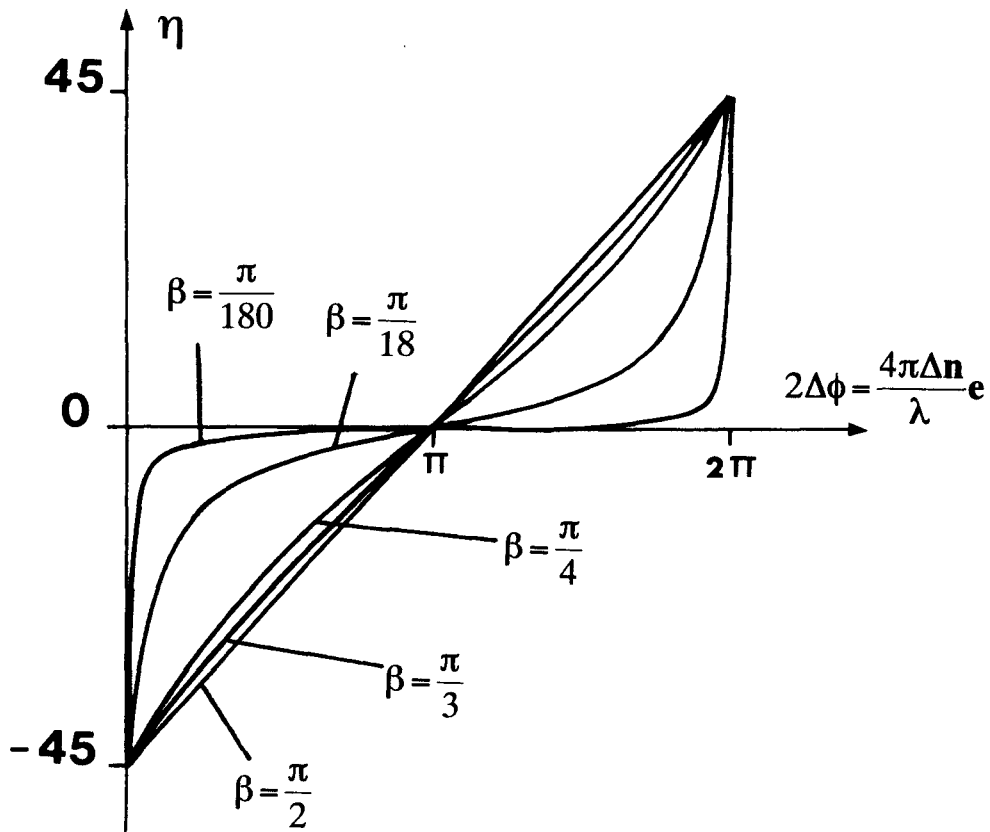


Figure 6 : Variations de l'ellipticité des vibrations itératives en fonction du retard de phase ($2\Delta\phi$) introduit par les lames successives pour des valeurs discrètes de l'angle de rotation β (l'intervalle $[0, \pi]$ est suffisant pour les phases TGB).

Le champ itératif au $k^{\text{ième}}$ dioptre peut être déduit des champs itératifs définis aux dioptries précédents par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
(F_{1,k}) &= \alpha_1(F_{1,k-1}) = \alpha_1^2(F_{1,k-2}) = \dots = \alpha_1^{k-1}(F_{1,1}) \\
(F_{2,k}) &= \alpha_2(F_{2,k-1}) = \alpha_2^2(F_{2,k-2}) = \dots = \alpha_2^{k-1}(F_{2,1})
\end{aligned}
\tag{19}$$

où $(F_{1,k})$ et $(F_{2,k})$ désignent les vibrations itératives (F_1) et (F_2) au dioptre k , $k+1$ de l'empilement.

2 - 2 - Propagation optique selon l'axe de torsion

Les vibrations (F_1) et (F_2) constituent une base de décomposition des ondes pour les études de propagation dans la direction d'empilement. Cette méthode est aisée quand les valeurs propres α_1 et α_2 associées sont complexes de module unité et expriment un simple déphasage des vibrations itératives entre dioptres successifs.

Par contre, quand une valeur propre devient réelle inférieure à l'unité, la pile devient isophasé et la vibration itérative associée est de type évanescent : elle subit un phénomène de réflexion sélective.

2 - 2 - 1 - Existence théorique des bandes de réflexion sélective

Deux méthodes théoriques permettent l'obtention de la position des bandes spectrales de réflexion sélective :

- (i) l'une, basée sur les équations de Maxwell a été évoquée sommairement au paragraphe précédent.
 - (ii) la seconde, basée sur le calcul de la transformée de Fourier du tenseur des permittivités diélectriques permet de retrouver qualitativement les positions des bandes.
- (i) Les études numériques [Joly, 1986] ont montré que les racines $y_{1,2}$ (Eq. 12') varient approximativement comme :

$$y_{1,2} \cong 2 \cos(\phi \pm \gamma) \tag{20}$$

$$\text{où } \phi = \frac{2\pi n e}{\lambda} \text{ avec } n = \frac{n_1 + n_2}{2}$$

$$\text{et } \gamma = \text{Arc cos} [\cos \beta \cos \Delta \phi]$$

$$2\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_2 - n_1)e = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta ne \text{ est le retard d'une lame.}$$

Les bandes de réflexion sélective existent chaque fois qu'une valeur propre est réelle ; alors une des racines y (équation 12') devient ≥ 2 . Cette condition est réalisable uniquement lorsque $\cos(\phi \pm \gamma) \equiv \pm 1$ soit

$$\phi \mp \gamma \equiv \ell\pi \quad (21)$$

Ce que l'on peut encore écrire :

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)_{1,2} = \left(\ell \pm \frac{\gamma}{\pi}\right) \frac{1}{2ne} \text{ ou } \left(\frac{1}{\lambda}\right)_{1,2} = \left(\frac{\ell N}{2} \pm \frac{\gamma}{\beta}\right) \frac{1}{np} \quad (22)$$

L'équation (22) relie les paramètres de la structure étudiée aux longueurs d'onde réfléchies : la structure réfléchit deux séries infinies de bandes distinguées par les signes + et -. Pour un ordre ℓ , ces deux séries sont décalées de la quantité $\delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{2}{np} \left(\frac{\gamma}{\beta}\right)$. Dans une même série, deux ordres successifs sont séparés de $\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{N}{2np} = \frac{1}{2ne}$.

(ii) le tenseur des permittivités diélectriques de la lame k exprimé dans ses axes (Figure 5) s'écrit :

$$[\varepsilon] = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \bullet \\ \bullet & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Dans le repère du laboratoire défini par les lignes neutres de la première lame Ox_0 et Oy_0 (Figure 7) associées à la direction de la lumière incidente, ce tenseur prend la forme :

$$[\varepsilon] = [R_{-k\beta}] \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \bullet \\ \bullet & \varepsilon_2 \end{pmatrix} [R_{k\beta}] \quad (24)$$

En notations complexes, on obtient :

$$[\varepsilon]_k = \begin{bmatrix} \varepsilon_m & \bullet \\ \bullet & \varepsilon_m \end{bmatrix} + \Delta\varepsilon \begin{bmatrix} (e^{2ik\beta} + e^{-2ik\beta}) - i(e^{2ik\beta} + e^{-2ik\beta}) & \\ -i(e^{2ik\beta} - e^{-2ik\beta}) - (e^{2ik\beta} + e^{-2ik\beta}) & \end{bmatrix} \quad (25)$$

avec $\varepsilon_m = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$ et $2\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$; $\varepsilon_1 = \varepsilon_m + \Delta\varepsilon$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_m - \Delta\varepsilon$.

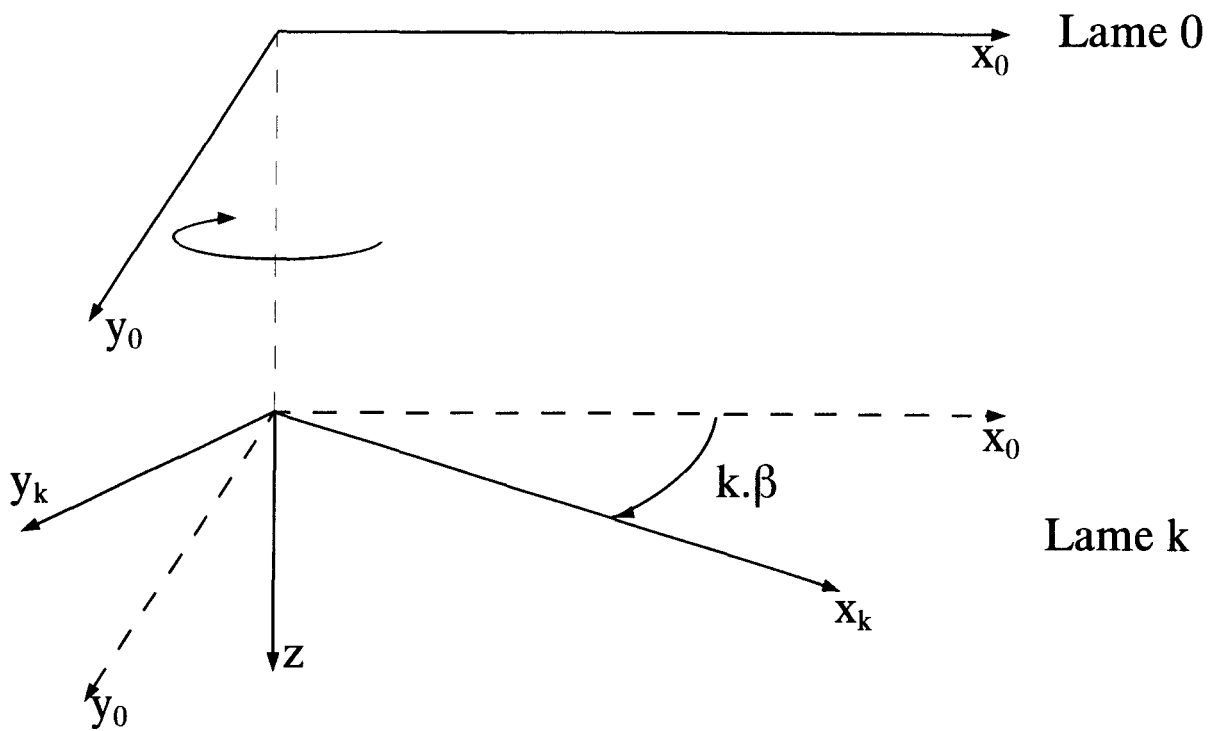


Figure 7 : Lignes neutres de la première et de la $k^{\text{ième}}$ lame. Ox_0 et Oy_0 forment avec Oz le repère du laboratoire.

Soient \vec{K} et \vec{K}' les vecteurs d'onde incident et diffracté dans la direction de l'axe d'empilement. Ils ont même module $|\vec{K}| = |\vec{K}'| = \frac{2\pi n}{\lambda}$.

Les vecteurs de diffusion $(\vec{K}' - \vec{K})$ de module $\frac{4\pi n}{\lambda}$ s'obtiennent à partir de la transformée de Fourier du tenseur $[\epsilon]$.

Soit C_m le coefficient d'ordre m correspondant au vecteur diffusion de module $|\vec{K}' - \vec{K}| = m \frac{2\pi}{p}$ pour une structure de pas p :

$$C_m = \frac{2}{p} \int_0^p e^{u2ik\beta} e^{-im\frac{2\pi}{p}z} dz \text{ avec } u = \pm 1$$

d'où
$$C_m = \frac{2}{p} e^{\left(-i\frac{m\beta}{2}\right)} \left(\frac{2 \sin \frac{m\beta}{2}}{m \frac{2\pi}{p}} \right) \left[\frac{1 - e^{-iN\beta(m-2u)}}{1 - e^{i\beta(m-2u)}} \right] \quad (26)$$

Comme $N\beta = 2\pi$, les seuls coefficients de Fourier non nuls sont ceux pour lesquels

$$(m-2u)\beta = 2\ell\pi. \quad (\ell \text{ entier}).$$

Les ordres diffusés sont donc tels que :

$$m - 2u = \ell N \text{ soit } m = \ell N \pm 2.$$

Les deux expressions des vecteurs diffusion : $|\vec{K}' - \vec{K}| = \frac{4\pi}{\lambda} n = m \frac{2\pi}{p}$ permettent de calculer les nombres d'onde diffractés :

$$\frac{1}{\lambda} = \left[\frac{\ell N}{2} \pm 1 \right] \frac{1}{np} \quad (27)$$

La pile réfléchit deux séries de bandes multiples de réflexion sélective distinguées par le signe (+ ou -) dans l'équation (27). Ces deux séries sont décalées de la quantité $\delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{2}{np}$ pour un même ordre ℓ . A l'intérieur d'une même série, deux ordres successifs sont séparés de $\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{N}{2np} = \frac{1}{2ne}$.

Les équations (22) et (27) ne diffèrent que par la présence du coefficient $\frac{\gamma}{\beta}$ supérieur ou égal à 1 et par le fait que le nombre N de lames par pas peut différer d'un entier dans l'expression (22).

La première méthode de calcul est plus précise et il faudrait, en toute rigueur définir les bandes de réflexion sélective avec la formule (22). Celle-ci est équivalente à (27) quand le retard $2\Delta\phi$ introduit par une lame est suffisamment petit ; dans ce cas $\cos\Delta\phi \cong 1$ d'où $\gamma \approx \beta$ (Eqs. 20) : l'équation (22) coïncide alors avec l'équation (27) qu'on utilisera par la suite.

La largeur des bandes de réflexion sélective (inaccessible par la méthode de la transformée de Fourier du tenseur $[\epsilon]$) est obtenue à partir du calcul rigoureux basé sur les équations de Maxwell [Joly, 1986] :

$$d\lambda = \frac{\lambda^2 \Delta n}{2\pi n^2 e} \frac{\sin^2 \beta \cos \Delta\phi}{\sqrt{(1 - \cos^2 \beta \cos^2 \Delta\phi)}} \quad (28)$$

2 - 2 - 2 - Application aux phases TGB

Si on assimile les blocs TGB aux lames des empilements hélicoïdaux de Reusch, la propagation de la lumière dans la direction de l'axe de torsion des phases TGB peut s'analyser à l'aide de la même approche théorique. Il suffit de remplacer les paramètres géométriques (e , β) et optiques (n_1 , n_2) de l'empilement par ceux de la structure TGB (l_b , β) et (n_o , n_e).

D'après (22) et (27) la détermination expérimentale des positions des 2 séries de bandes de réflexion sélective peut alors permettre de caractériser la taille des blocs et le pas de torsion de la structure. Quelques ordres de grandeurs doivent tout d'abord être déterminés pour cette approche :

* pour une phase TGB standard, avec une biréfringence $\Delta n = n_e - n_o \approx 0,15$, un pas de torsion de l'ordre de $3 \mu\text{m}$, un nombre approximatif de 20 blocs par pas et $\lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$, le retard introduit par chaque bloc vaut environ :

$$2\Delta\phi = 2\pi\Delta n \frac{e}{\lambda} = 2\pi\Delta n \frac{p}{N\lambda} \equiv \frac{\pi}{10},$$

et la position des bandes est correctement définie par l'équation (27).

* l'intervalle spectral que nous sommes capables d'analyser à l'aide du dispositif décrit ci-après (Ch II, § 1 - 2), s'étend du violet ($\lambda \approx 0,35 \mu\text{m}$) à l'infrarouge proche. En supposant l'indice moyen des phases TGB égal à $n \approx 1,5$ et un nombre approximatif de blocs par pas $N \approx 20$, l'observation de bandes de réflexion du 1er ordre ($\ell = 1$) nécessite un pas minimal de $2 \mu\text{m}$.

Cette condition guidera notre choix des composés étudiés dans la partie expérimentale du travail.

Les phénomènes de réflexion sont d'autant plus importants que la lumière incidente traverse un nombre important de blocs dans l'échantillon (équation 19) : pour la traversée de q blocs smectiques, on obtient une atténuation de l'amplitude (intensité) incidente égale à $\alpha^q (\alpha^{2q})$, la partie manquante est

réfléchi. Les valeurs propres α sont très légèrement inférieures à l'unité : à titre indicatif, $\alpha \cong 0,9895$ pour un pas de $3\mu\text{m}$ avec $N = 20$ blocs/pas et $\Delta n = 0,15$; à la traversée de 100 blocs smectiques correspond une atténuation de l'amplitude initiale égale à 0,35 soit une atténuation de l'intensité valant 0,12 : 88 % de la lumière incidente est donc réfléchi dans ces conditions.

Cette situation correspond à la traversée de cinq pas hélicoïdaux : dans la suite, pour garantir une réflexion sélective suffisante, l'étude expérimentale sera menée sur des échantillons orientés d'épaisseur supérieure à 5 fois le pas de torsion.

Les tableaux (1) récapitulent les positions et les largeurs des bandes de réflexion sélective prédites par la théorie (équations (27) et (28)) pour les différentes valeurs de pas et deux nombres de blocs par pas différents : $N = 14$ et $N = 20$ (valeurs mises en évidence dans des structures TGB par des manipulations de microscopie électronique [Ihn, 1992] et de diffraction des Rayons X [Navailles, 1993]).

	p=2μm		p=3μm		p=4μm		p=5μm		p=6μm		
N=20	$\lambda+$ (μm)	$d\lambda+$ (nm)	$\lambda+$ (μm)	$d\lambda+$ (nm)	$\lambda+$ (μm)	$d\lambda+$ (nm)	$\lambda+$ (μm)	$d\lambda+$ (nm)	$\lambda+$ (μm)	$d\lambda+$ (nm)	Ellipticités (degrés)
	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	
L=1	0.2699	2.13	0.4049	3.2	0.5398	4.2	0.6748	5.3	0.8098	6.3	-31.36
	0.3376	3.33	0.5064	4.9	0.6752	6.6	0.8441	8.3	1.0129	9.9	31.51
L=2	0.1402	0.44	0.2103	0.6	0.2803	0.9	0.3504	1.1	0.4205	1.3	-21.68
	0.1613	0.59	0.2420	0.8	0.3226	1.1	0.4033	1.4	0.4839	1.7	21.90

	p=2μm		p=3μm		p=4μm		p=5μm		p=6μm		
N=14	$\lambda+$	$d\lambda+$	$\lambda+$	$d\lambda+$	$\lambda+$	$d\lambda+$	$\lambda+$	$d\lambda+$	$\lambda+$	$d\lambda+$	Ellipticités (degrés)
	(μm)	(nm)	(μm)	(nm)	(μm)	(nm)	(μm)	(nm)	(μm)	(nm)	
	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	$\lambda-$	$d\lambda-$	
L=1	0.3724	4.2	0.5586	6.3	0.7748	8.4	0.9310	10.5	1.1172	12.6	-34.80
	0.5047	7.71	0.7570	11.56	1.0093	15.42	1.2617	19.27	1.5140	23.1	35.10
L=2	0.1973	1.0	0.2959	1.51	0.3946	2.01	0.4932	2.51	0.5918	3.0	-26.40
	0.2345	1.42	0.3518	2.13	0.4690	2.84	0.5863	3.55	0.7035	4.2	26.80

Tableaux 1 : Longueurs d'onde réfléchies, largeur des bandes et ellipticités des vibrations pour différentes valeurs du pas de torsion et deux nombres de blocs par pas.

$\ell = 1$ et $\ell = 2$ sont les deux premiers ordres de réflexion multiple ;
 $\ell = 0$ correspond à la bande de réflexion sélective habituelle.

La figure (8) décrit l'évolution graphique des positions des bandes réfléchies sélectivement en fonction du nombre de blocs par pas pour un pas de torsion de $3\mu\text{m}$: en accord avec les relations (27) et (28), l'augmentation du nombre de blocs par pas entraîne une décroissance des longueurs d'onde réfléchies et de l'intervalle spectral entre les deux bandes de réflexion sélective de même ordre. Une simulation numérique, en modifiant p , montre qu'il n'existe pas de situations (p, N) réalistes pour lesquelles on ait possibilité de confusion des bandes.

Longueurs d'onde (μm)

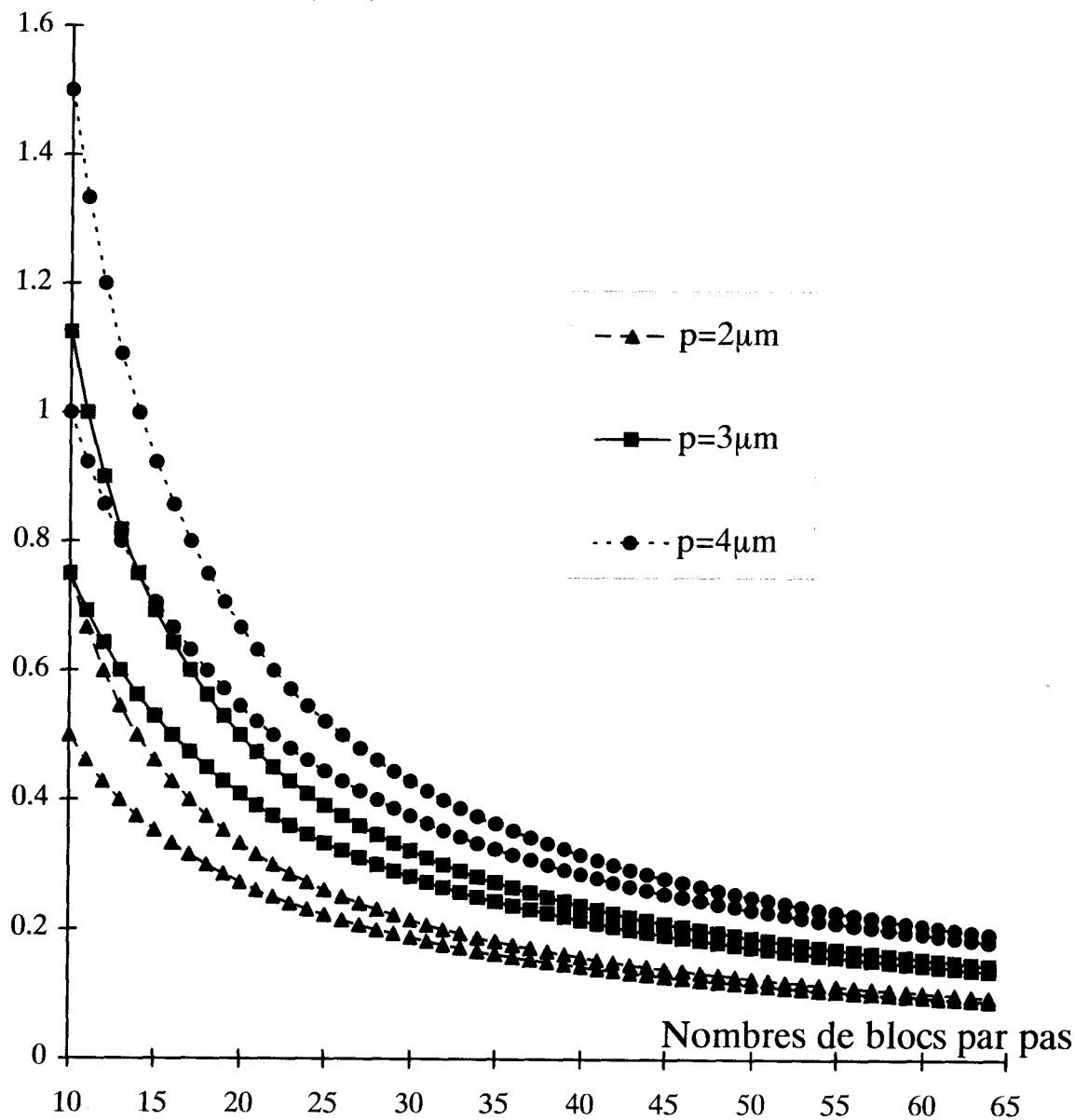


Figure 8 : Positions spectrales des deux séries de bandes de réflexion sélective en fonction du nombre de blocs par pas pour trois pas de torsion différents : $p = 2\mu\text{m}$, $p = 3\mu\text{m}$ et $p = 4\mu\text{m}$. Ces courbes sont obtenues pour le premier ordre de réflexions multiples ($\ell=1$).

La détermination expérimentale simultanée des longueurs d'onde réfléchies de même ordre doit donc permettre de connaître le nombre de blocs par pas et le pas de torsion.

L'évolution de N avec la température pourra être déterminée en réitérant ces opérations pour différentes températures du domaine d'existence des phases TGB.

2 - 2 - 3 - Problèmes liés à l'activité optique

Hors des étroits domaines de réflexion sélective, les vibrations itératives se propagent à longue distance (sans atténuation) dans l'empilement, ce qui doit donner lieu, en transmission, à différents phénomènes suivant les valeurs des ellipticités des vibrations itératives :

- si les vibrations itératives sont fortement elliptiques voire circulaires, l'empilement hélicoïdal présentera du pouvoir rotatoire dans le repère tournant, augmenté de la torsion de la structure ($N\beta$)

- si les vibrations itératives sont quasi-rectilignes ou faiblement elliptiques, l'empilement présentera des phénomènes de biréfringence sensiblement rectiligne additionnés de la torsion

- plus généralement, si les vibrations itératives sont elliptiques, la structure présentera de la biréfringence elliptique additionnée d'une rotation égale à la torsion. Les phénomènes rappellent ceux décrits pour les cholestériques de torsion intermédiaires [Isaert, 1980].

Dans tous les cas de figures, on observera en transmission des phénomènes parasites gênants pour notre étude.

Si on travaille en réflexion entre polariseur et analyseur croisés, ces problèmes d'activité optique doivent disparaître : la seconde traversée de l'échantillon annihilant a priori les phénomènes optiques générés lors de la première traversée.

Dans un premier temps, la recherche des bandes de réflexion sélective sera donc réalisée en réflexion entre polariseur et analyseur croisés.

Conclusion

Le modèle des piles de Reusch est pratique car il permet de décrire aisément les divers phénomènes optiques dans la direction de l'axe des structures hélicoïdales. S'il peut être appliqué aux phases TGB, les simulations numériques effectuées à partir des données récentes sur les phases TGB, permettent de prévoir théoriquement l'existence de deux séries de bandes de réflexion sélective : la détermination effective de leurs positions spectrales doit permettre d'atteindre les paramètres structuraux définissant les structures étudiées (TGB_A et TGB_C), notamment le pas de torsion et le nombre de blocs par pas. Il faut remarquer que, même si la structure TGB n'est pas parfaitement discrète comme pour les piles de

Reusch, la position des bandes de réflexion sélective doit rester inchangée ; la présence de ces bandes est liée aux perturbations périodiques de la structure torsadée au niveau des joints de grains ou à l'intérieur même des blocs smectiques : seules seront affectées les amplitudes des diverses raies réfléchies.

Au delà de l'interprétation des bandes de réflexion sélective, l'analyse des propriétés optiques des piles de Reusch -basée sur la notion de vibrations itératives- peut aussi s'appliquer pour décrire les phénomènes optiques existant hors des étroits domaines de réflexion sélective : les phases TGB (Chapitre II) et la phase $S_C^*\alpha$ (Chapitre III) feront l'objet d'études structurales basées sur ce concept de vibrations itératives.

CHAPITRE II

Analyse spectrale des phases TGB

L'observation et l'étude de la lumière se propageant dans les phases TGB ainsi que dans la plupart des phases liquides cristallines nécessitent un montage expérimental particulier qui doit prendre en compte les caractéristiques suivantes :

- les températures d'existence des phases désirées sont souvent élevées ($> 100^{\circ} \text{C}$) et l'influence de ce paramètre sur les structures est généralement prépondérante : évolution du pas de torsion, du nombre de blocs

- les échantillons doivent pouvoir être observés optiquement afin de permettre le contrôle de l'homogénéité du domaine étudié.

- Il est nécessaire d'analyser les lumières réfléchie et transmise par les échantillons et il faut pouvoir insérer différents instruments d'optique sur le trajet des faisceaux lumineux incidents et émergents.

La première partie de ce chapitre décrit le montage expérimental mis en place ainsi que ses différentes possibilités et performances techniques.

Dans la deuxième partie, les tentatives de mise en évidence expérimentale des bandes multiples de réflexion sélective (cf Ch I) sont exposées.

La troisième partie est consacrée à l'étude de l'activité optique anormale observée en réflexion entre polariseur et analyseur croisés puis aux considérations théoriques permettant d'expliquer ces phénomènes.

1 - Description du montage expérimental

1 - 1- Principe

Le montage a été réalisé à partir d'un microscope optique polarisant (Pamphot Leitz) équipé d'une platine chauffante réglée (Mettler FP 52) préalablement modifiée de manière à pouvoir accueillir des échantillons d'épaisseur importante ; celle-ci est placée sur la platine tournante du microscope, ce qui permet une orientation convenable des échantillons.

Le spectre d'émission de la source lumineuse du montage couvre la bande des longueurs d'onde analysable : après de nombreux essais, notre choix s'est porté sur une lampe halogène (puissance maximale de 100 W) adaptée au microscope utilisé ; cependant l'intensité délivrée n'est significative qu'à partir de $\lambda = 380 \text{ nm}$.

Grâce au spectroscope utilisé, l'analyse spectrale des échantillons peut être effectuée en transmission comme en réflexion avec la même source lumineuse par simple basculement d'un miroir. Le microscope polarisant est bien sûr

pourvu de polariseurs et analyseurs auxquels peuvent être associées différentes lames biréfringentes $\left(\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{4}, \dots\right)$.

La lumière réfléchie ou transmise est conduite au spectroscopie par l'intermédiaire d'une fibre optique et les spectres obtenus sont enfin visualisés sur ordinateur.

La figure (1) propose un schéma synoptique du montage réalisé.

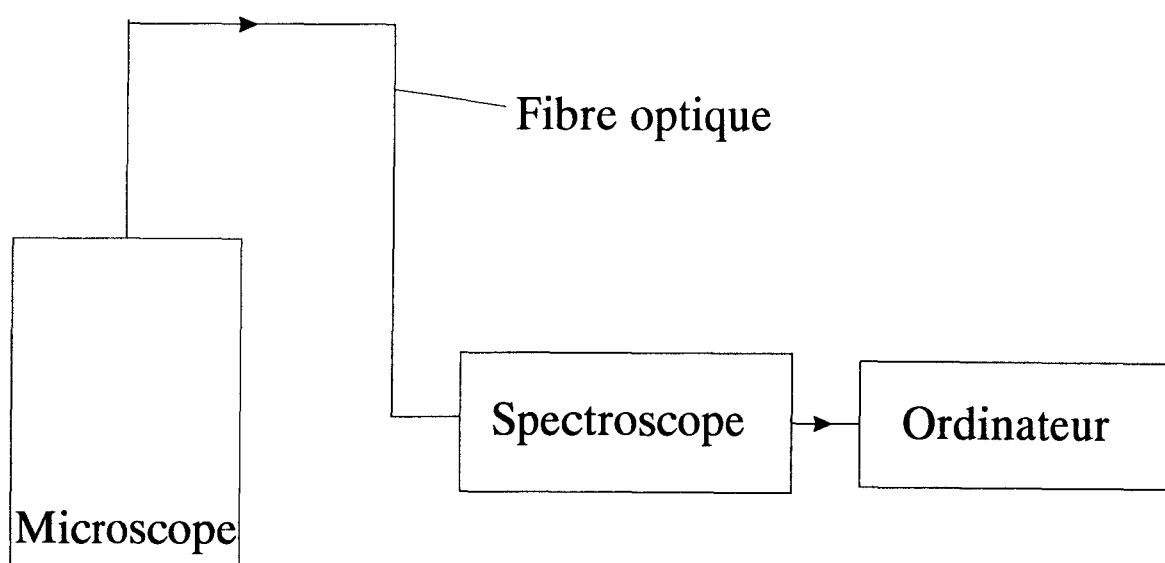


Figure 1 : Schéma synoptique du montage d'analyse spectrale.

1 - 2 Analyse spectrale

Le dispositif utilisé est entièrement automatique. Il est constitué d'un spectroscopie (270 M de Jobin Yvon, cf figure 2) équipé de deux réseaux :

- l'un comportant 1200 traits par mm, d'efficacité maximum à $\lambda = 400$ nm (blazé à 400 nm) et proposant une résolution de 0,1 nm à $\lambda = 546$ nm.
- l'autre comportant 600 traits par mm et blazé à 1 000 nm avec une résolution d'environ 0,15 nm.

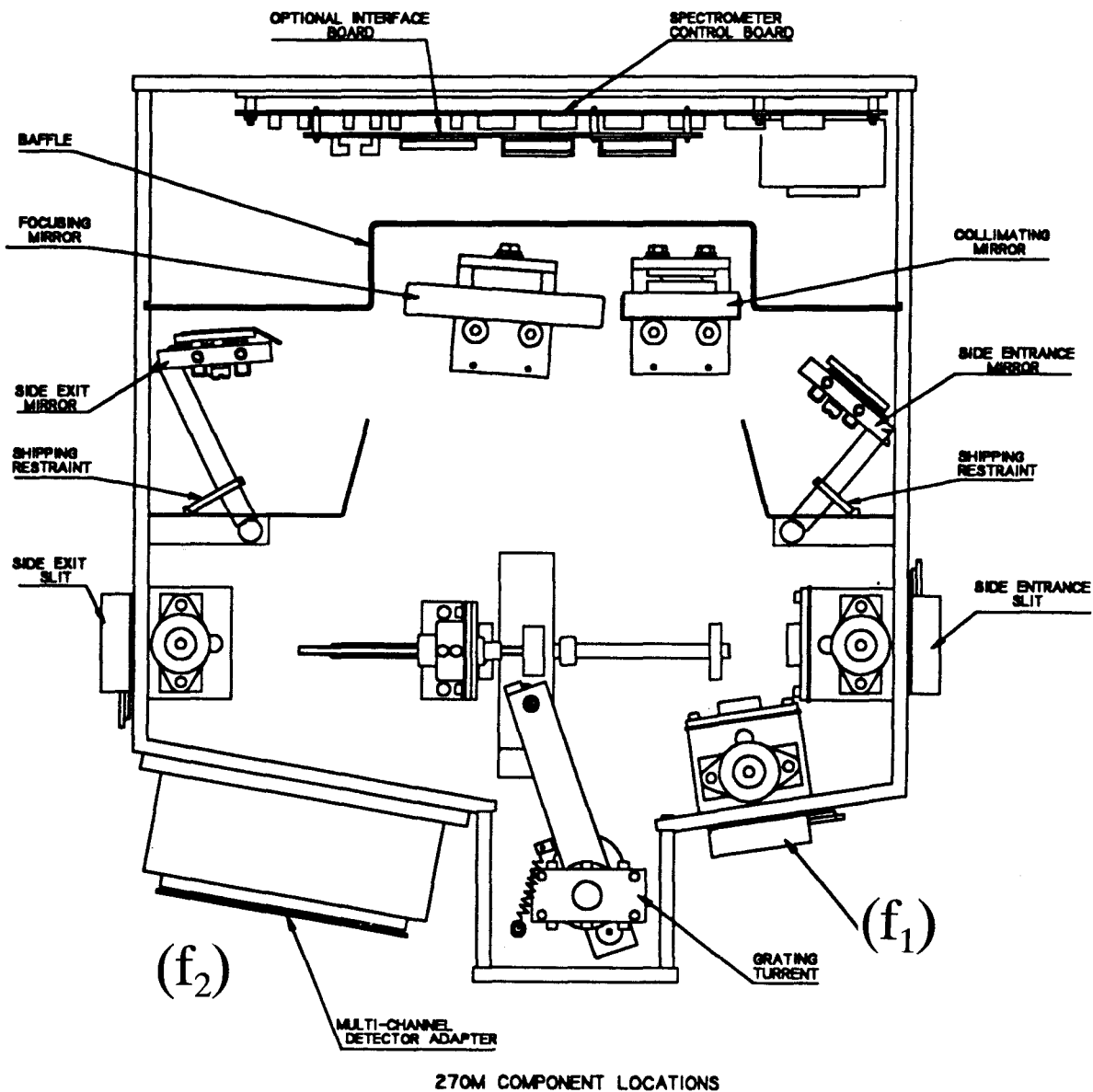


Figure 2 : Spectroscopie (D'après notice technique). La lumière est conduite à la fente d'entrée f_1 grâce à une fibre optique. La lumière traversant la fente de sortie f_2 est détectée par un détecteur Silicium ou Germanium.

Ces réseaux ont été choisis de manière à couvrir la bande spectrale visible (zone de recouvrement) ainsi que l'UV proche et l'infrarouge. Le passage d'un réseau à l'autre est commandé directement à partir de l'ordinateur.

Deux types de détecteurs sont disponibles : un détecteur Silicium, prévu plutôt pour être associé au réseau 1200 tr/mm propose un domaine d'efficacité s'étendant de 190 à 1000 nm (UV + visible) tandis que le détecteur Germanium présente une efficacité optimale sur la bande 700-1900 nm (extrémité supérieure du visible + IR) ; nous l'utiliserons en l'associant au réseau 600 tr/mm.

Un module informatique (Datascan) livré avec le spectroscopie assure la commande du spectroscopie et la saisie des mesures.

De nombreux détails techniques ont dû être corrigés : un premier réseau, mal adapté aux spécificités du montage, a dû être échangé et les amplificateurs des détecteurs recalibrés. Le logiciel fourni, limité à la saisie des mesures, a nécessité la réalisation de macrocommandes permettant l'exploitation des résultats (tracé des courbes, lissage, fittage, etc...) sous Excel.

1 - 3 - La réalisation des échantillons :

La théorie (Ch I, § 2) est valable dans le cas d'échantillons à faces parallèles. Dans cette optique, une cellule de mesure schématisée en figure (3), a été réalisée au laboratoire : sur une lame support sont collées 2 cales tirées d'une même lame et sous lesquelles sont insérées des feuilles de Mylar de 30 μm .

La cellule est obtenue en croisant deux lamelles : l'une placée sur le support et l'autre posée transversalement sur les cales. La surface utile (correspondant à la zone de croisement des deux lamelles de verre) est d'environ 20 mm^2 .

L'épaisseur des lames Mettler utilisées présente une grande disparité ; le choix de la lame inférieure (son épaisseur approximative est déterminée à l'aide d'un palpeur micrométrique) détermine l'épaisseur de la cellule : la mesure précise de l'épaisseur de l'échantillon ainsi que le contrôle du parallélisme sont réalisés grâce aux interférences en lumière polychromatique créées par la lame d'air située entre les lames.

La figure (4) décrit un spectre d'interférences obtenu en réflexion pour un échantillon d'épaisseur 15 μm .

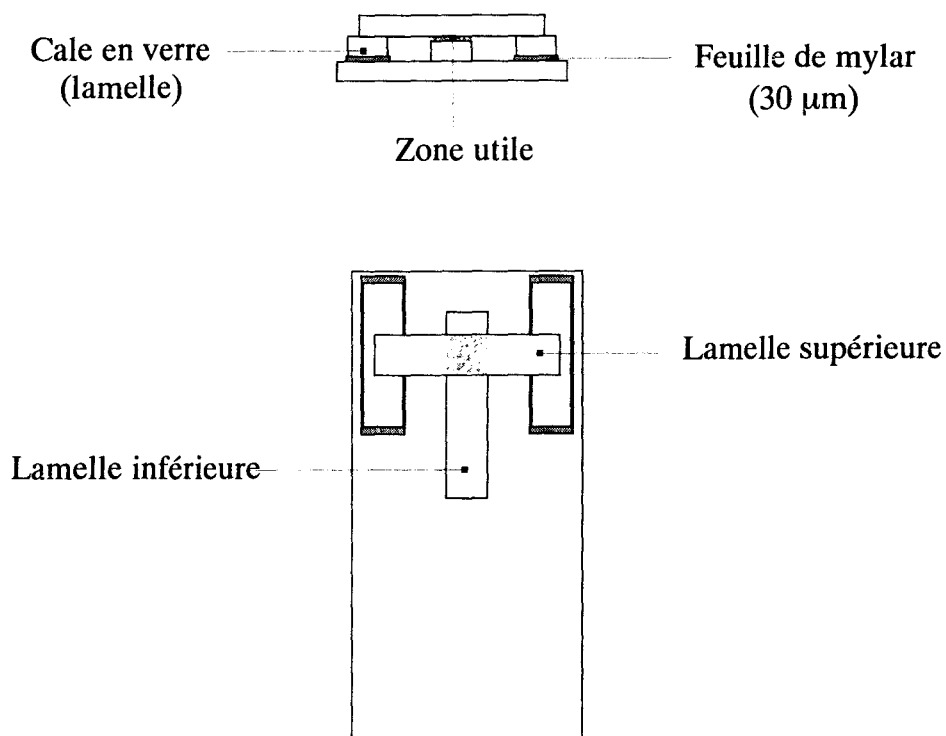


Figure 3: Schéma de la cellule de mesure utilisée. La zone utile, au croisement des lames supérieure et inférieure est d'environ 20mm^2 .

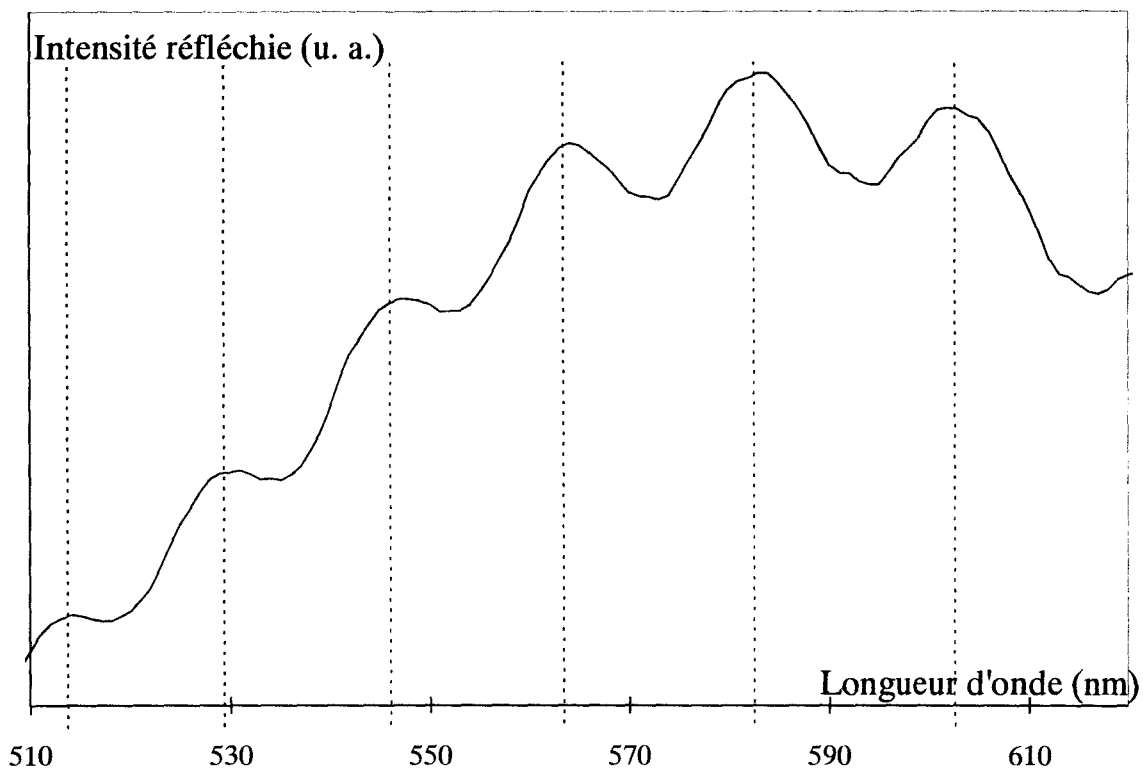


Figure 4: Interférences obtenues pour une cellule de mesure de $15\ \mu\text{m}$.

La différence de marche optique vaut

$$\delta = 2ne \quad (1)$$

où $n = 1$ (indice de l'air) et e est l'épaisseur de la lame d'air.

Les maxima consécutifs $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ vérifient la relation :

$$\delta = k\lambda_0 = (k+1)\lambda_1 = (k+p)\lambda_p \quad (2)$$

avec k entier

donc $k+p = \frac{\delta}{\lambda_p}$ et $k = \frac{\delta}{\lambda_0}$

soit
$$p = \delta \left(\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_0} \right) = 2ne \left(\frac{\lambda_0 - \lambda_p}{\lambda_p \lambda_0} \right) \quad (3)$$

L'épaisseur est donc donné par l'expression ($n = 1$) :

$$e = \frac{p}{2} \frac{\lambda_p \lambda_0}{|\lambda_0 - \lambda_p|} \quad (4)$$

où p représente le nombre de minima situés entre les 2 maxima λ_0 et λ_p .

Les lames utilisées sont préalablement traitées de manière à favoriser une orientation planaire des molécules aux interfaces "TGB-verre" des échantillons : on dépose une fine couche de PVA (Alcool polyvinylique à 3 % dans de l'eau désionisée) sur les lames en utilisant un dispositif qui favorise l'éjection du produit de façon uniforme par rotation rapide de la lame (tournette). Le frottement unidirectionnel de ce dépôt sur un velours assure une bonne orientation du produit étudié.

Le composé étudié est introduit par capillarité dans la cellule : le produit, cristallisé, est initialement posé sur la lamelle inférieure.

2 - Bandes de réflexion sélective :

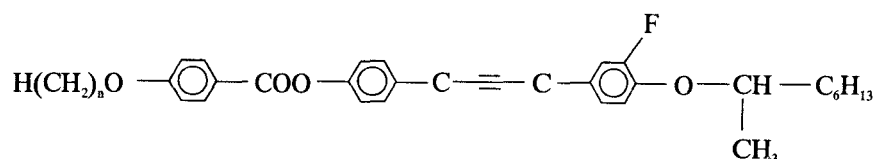
Le dispositif expérimental mis en place doit permettre la mise en évidence des bandes de réflexion sélective prévues théoriquement.

2 - 1 - Composés étudiés et mesure du pas de torsion (Grandjean-Cano)

D'après les prévisions théoriques (Ch I, § 2 - 2 - 2), pour que la réflexion sélective ait lieu à l'intérieur de la bande spectrale d'analyse du montage, il faut que les produits utilisés aient leur pas de torsion -en phase TGB- compris entre 2 et 6 μm .

Cet impératif nous a conduit à retenir le composé 18BTFO₁M₇ parmi les produits disponibles au laboratoire.

Il appartient à une série de terme général nBTFO₁M₇ et de formule générale [Nguyen, 1992] [Bouchta, 1992] :



où $n = 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18$ et 20

Les séquences de phases ainsi que les températures de transition ont été déterminées au CRPP de Bordeaux par Analyse Enthalpique Différentielle associée à l'observation microscopique. Pour le composé 18BTFO₁M₇, la séquence est la suivante :



L'évolution du pas de torsion avec la température a été déterminée par la méthode de Grandjean-Cano [Grandjean, 1922] [Cano, 1968] [Brunet, 1988] bien connue (Figure 5) :

Le composé est introduit par capillarité entre deux lames de verre qui font entre elles un angle très faible (déterminé grâce aux franges d'interférences du coin d'air en lumière monochromatique). Les surfaces sont préalablement traitées de manière à favoriser l'orientation planaire des molécules. L'axe hélicoïdal TGB est alors perpendiculaire au plan de préparation ; l'angle de torsion ϕ est pour toute épaisseur multiple de π car il est imposé par l'ancrage aux surfaces.

On a donc $\phi = k\pi$ avec k entier ;

Par ailleurs, la torsion de la phase sans contrainte vérifie :

$$\phi = \frac{2\pi e}{p_0} \quad (5)$$

avec e l'épaisseur du prisme et p_0 le pas naturel de la phase.

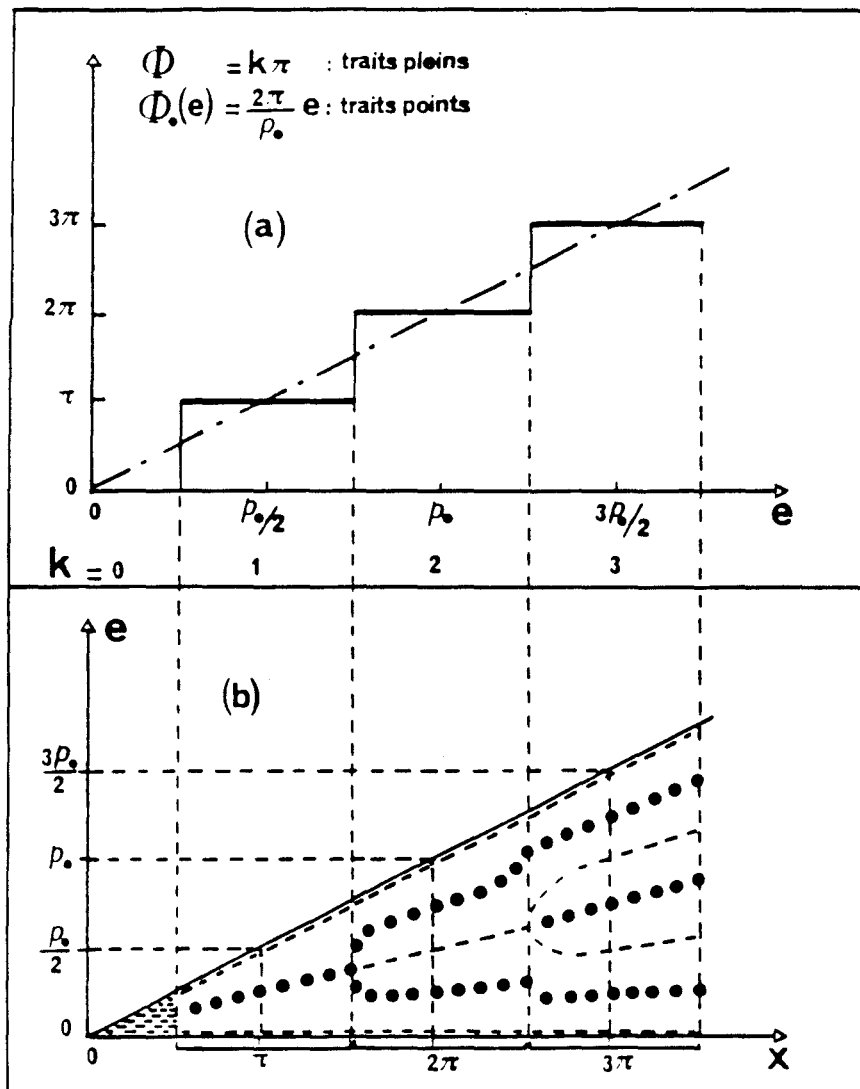


Figure 5 : Défauts de Grandjean-Cano dans un prisme TGB :

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

La droite $\phi = \frac{2\pi}{p_0} e$ donne la valeur de la torsion naturelle

b) Représentation schématique des défauts linéaires (perpendiculaires au plan de figure).

Aux épaisseurs du prisme où la torsion naturelle et la torsion "contrainte" sont égales, on a :

$$e = \frac{kp_0}{2} \quad (6)$$

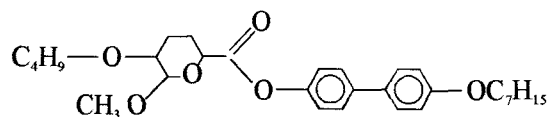
Le pas s'adapte pour être le plus proche possible de p_0 et quand l'épaisseur augmente jusqu'à ce qu'il soit plus avantageux pour les molécules de faire un demi-tour supplémentaire, il se crée une dislocation coin ou "défaut de Grandjean-Cano". La préparation a l'aspect d'une succession de marches régulières ; entre la $k^{\text{ième}}$ et la $(k+\ell)^{\text{ième}}$ marche, l'augmentation d'épaisseur vaut $\frac{\ell p_0}{2}$ pour les phases TGB. Les variations de pas avec la température se traduisent par un déplacement des cloisons de Grandjean.

Si dx est la largeur de ℓ marches considérées et α l'angle du prisme, on a :

$$p_0 = \frac{2 \cdot dx \cdot \tan \alpha}{\ell} \quad (7)$$

L'évolution du pas du composé 18BTFO₁M₇ avec la température en phase TGB_A est schématisée en figure (6). Le domaine d'existence de la phase TGB_A est très faible et de faibles variations de la température entraînent de fortes variations du pas de torsion : cela laisse donc une faible marge de manoeuvre pour ajuster le pas en fonction de la température.

Le composé 18BTFO₁M₇ présente une phase TGB_A de type incommensurable [mesures RX, Navailles, 1993]. Pour les divers essais décrits ci-après, des composés à phase TGB_C ont aussi été utilisés ; leurs modifications de torsion ont été étudiées par la même méthode. Il s'agit notamment de composés appartenant à des familles proches du 18BTFO₁M₇ : leur termes généraux sont nFBTFO₁M₇ et nF₂BTFO₁M₇ [Bouchta, 1995]. Un autre composé a été particulièrement étudié car il présente un pas de torsion (Figure 7) élevé sur une bonne partie de l'intervalle de température de sa phase TGB_C : il est donc un excellent candidat permettant l'obtention des bandes de réflexion sélective dans le domaine visible ; il a été synthétisé par une équipe chinoise (d'où son appellation : "produit chinois") [Ho, 1995], ses propriétés physiques ont été étudiées par des équipes françaises : les mesures du pas hélicoïdal ont été réalisées par N. Isaert. Sa formule chimique est la suivante :



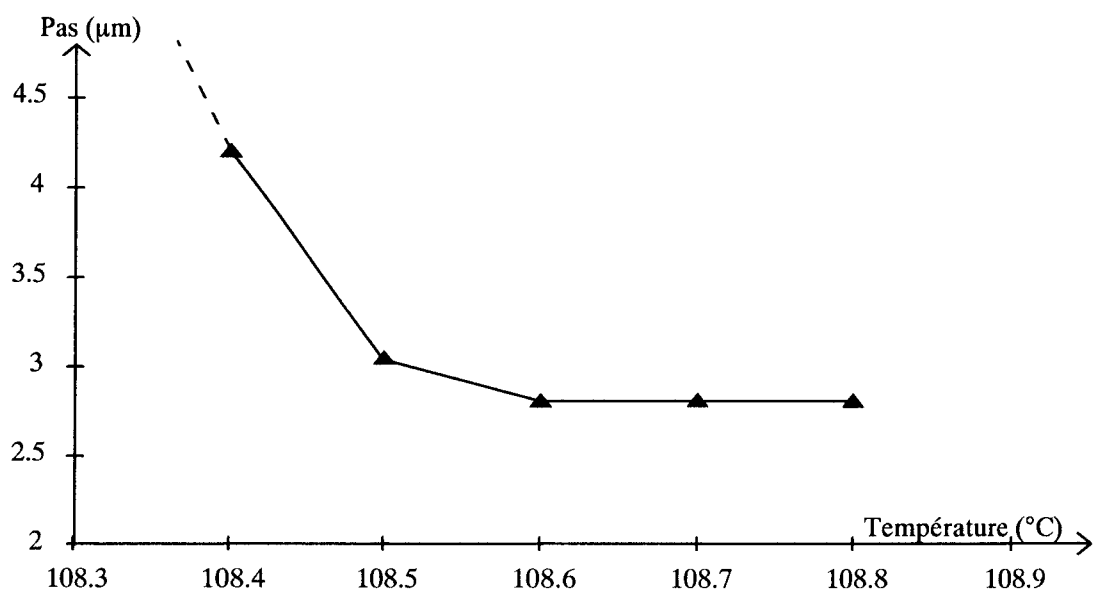


Figure 6: Variation du pas hélicoïdal dans la phase TGBA pour le composé $18\text{BTFO}_1\text{M}_7$ obtenue par la méthode de Grandjean-Cano.

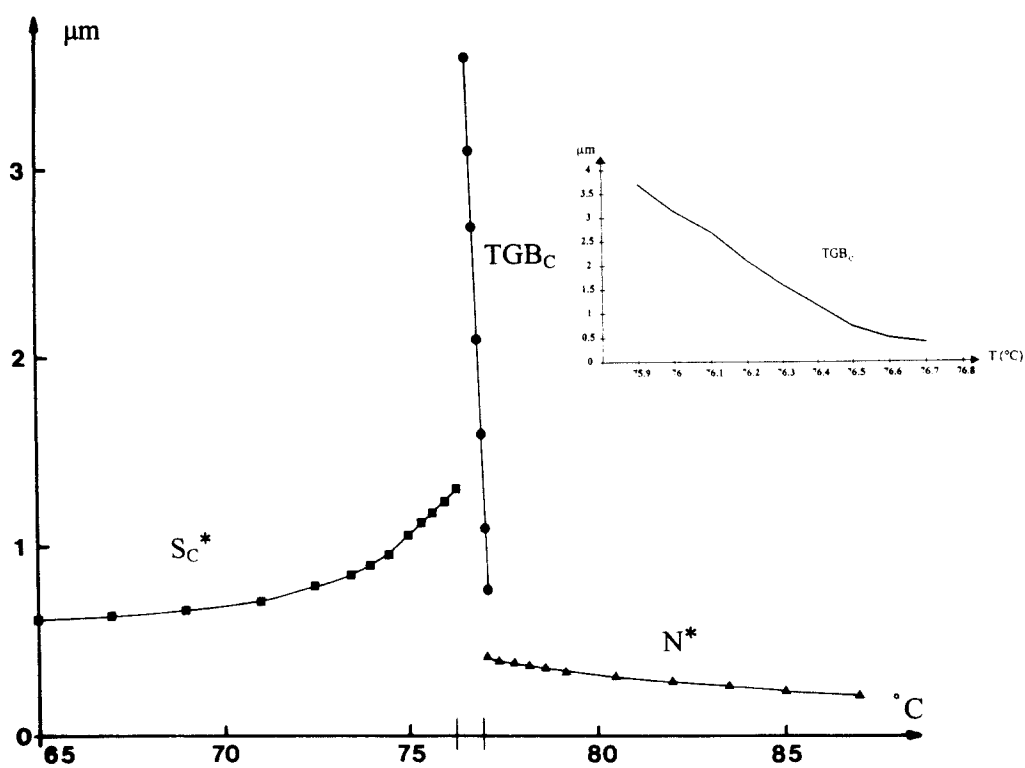


Figure 7: Variation des pas hélicoïdaux des phases torsadées du produit chinois.

La recherche des bandes de réflexion sélective peut s'effectuer en transmission ou en réflexion :

* En transmission, les bandes de réflexion sélective doivent se traduire par des "trous" dans le spectre transmis : la profondeur des "trous" -donc le contraste obtenu- dépend de l'épaisseur de la préparation (Ch I, § 2 - 2 - 2).

* En réflexion, il est nécessaire d'éliminer la réflexion diélectrique sur la face supérieure de la cellule. Cela est obtenu en travaillant entre polariseur et analyseur croisés. Cette technique doit conduire à un meilleur contraste que la précédente puisque seules les bandes de réflexion sélective sont analysées.

Ces deux méthodes d'observation directe n'ont pas permis de mettre en évidence les bandes de réflexion sélective, aussi d'autres stratégies d'exploitation des mesures ont été développées :

a) Les spectres obtenus sont fortement bruités (Figure 8-a) : spectre de la lampe, réflexions parasites du montage et pour généraliser, tous les phénomènes non liés à la structure hélicoïdale TGB. Considérons deux spectres obtenus à des températures proches T_1 et T_2 avec des conditions semblables : si le seul paramètre qui varie entre les deux acquisitions est la température, les deux structures analysées ne diffèrent que par le pas de torsion et le nombre de blocs par pas : les bandes de réflexion sélective, dépendantes de ces deux paramètres, sont donc situées à des endroits différents (Ch I, éq. 27). La soustraction de ces spectres très semblables doit permettre d'éliminer le maximum de bruit de fond et de faire apparaître des pics "noyés" dans ce bruit (Figure 8-b).

Ce traitement des mesures n'a pas permis de mettre en évidence les bandes de réflexion sélective, nous avons donc utilisé d'autres techniques de traitement du signal :

b) Le logiciel d'exploitation du spectromètre permet l'accumulation de plusieurs spectres : soit un signal cohérent noyé dans le bruit de fond aléatoire, l'accumulation de n spectres dont on fait la moyenne permet de mettre en évidence le pic initialement caché (Figures 9-a-b-c). Plus le nombre d'acquisition est important, plus le bruit de fond est atténué et plus cette méthode est efficace.

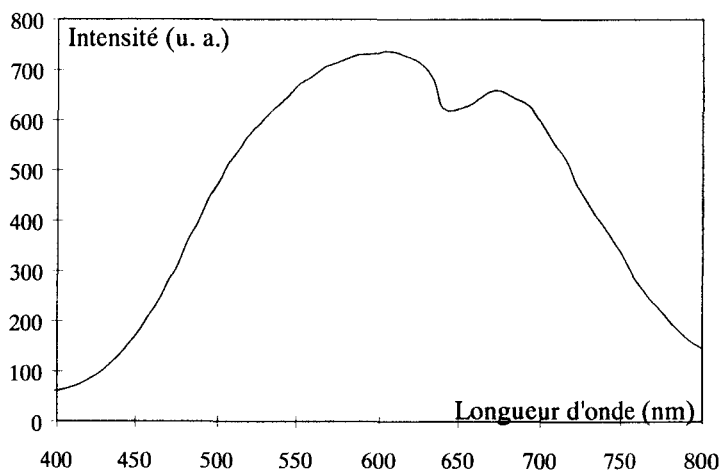


Figure 8-a

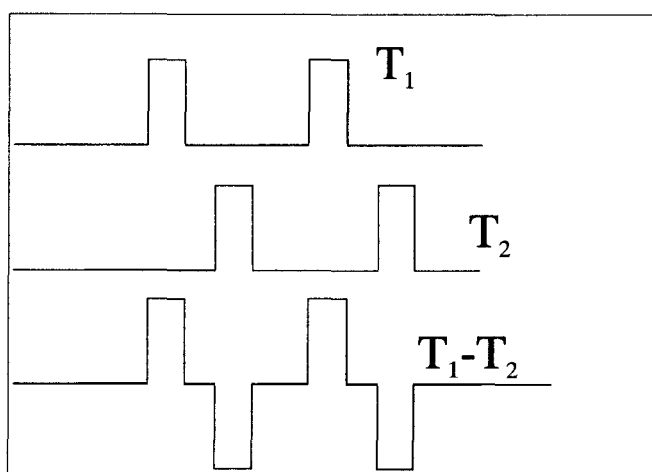


Figure 8-b

Figure 8: a) Courbe brute obtenue sans aucun traitement du signal : aucun des phénomènes recherchés n'est visible ; on ne distingue que le spectre de la lampe.
 b) Modélisation d'un traitement du signal réalisé : soustraction informatique de deux courbes relevées à des températures T_1 et T_2 proches. La position des bandes de réflexion sélective change entre les deux acquisitions (T_1 et T_2) et leur soustraction doit mettre en évidence les bandes recherchées.

Nous avons testé l'efficacité de cette méthode dans les conditions d'observation des phases TGB étudiées : un filtre interférentiel est intercalé dans le montage, avec une intensité de la source qui ne permet pas de déceler le spectre du filtre en un seul passage (Figures 9-a-b-c) : l'acquisition de 10 spectres suffit à extraire le signal du bruit.

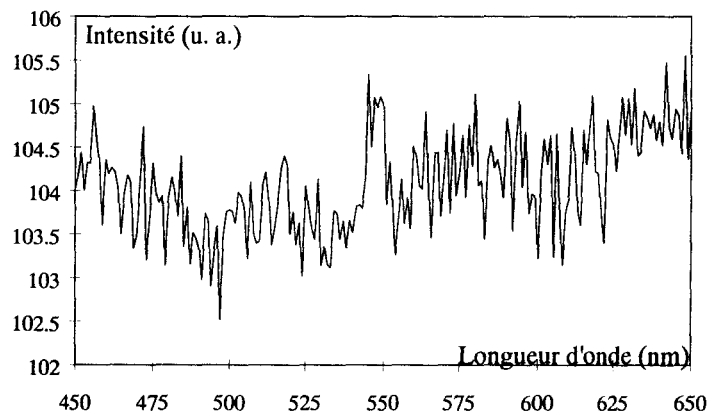


Figure 9-a

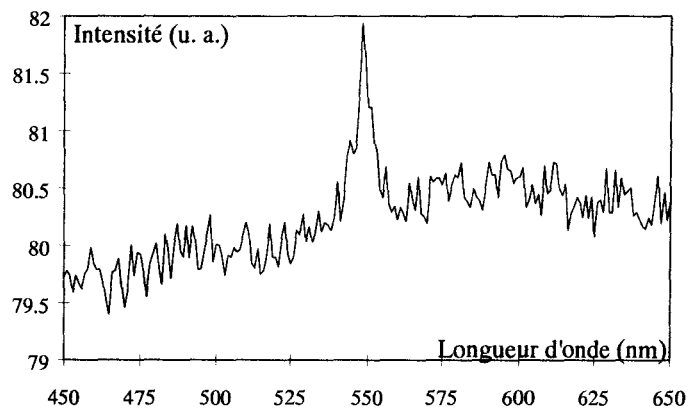


Figure 9-b

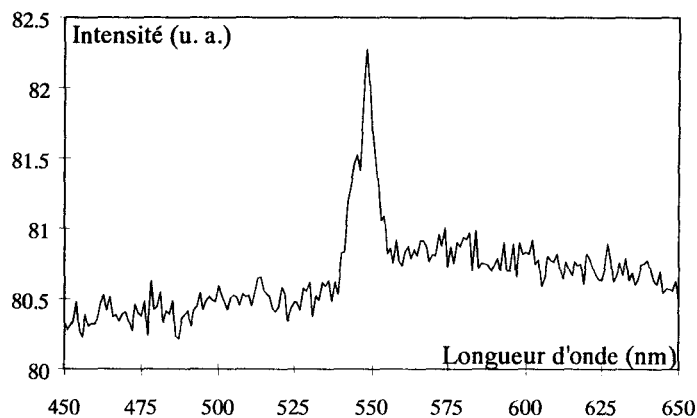


Figure 9-c

Figure 9: Méthode d'accumulation de plusieurs spectres. Dans ce cas, un pic existe à $\lambda = 546 \text{ nm}$.

a) Une seule acquisition : le pic n'est pas discernable.

b) 10 acquisitions : la moyenne de 10 acquisitions successives met en évidence la présence du pic ($\lambda = 546 \text{ nm}$).

c) 30 acquisitions. Plus le nombre d'acquisitions est important, plus le pic est apparent, l'amplitude du bruit de fond décroît.

Les deux méthodes ci-dessus visent à déterminer simultanément les deux séries de bandes de réflexion sélective. On peut aussi chercher à privilégier l'une ou l'autre des vibrations itératives pour mettre en évidence avec un meilleur contraste la série de bandes de réflexion sélective correspondante.

c) Pour un composé TGB dont le pas vaut environ $3 \mu\text{m}$ avec $N = 20$ blocs par pas, l'ellipticité (Ch I, § 2 - 1) des vibrations itératives varie entre 25° et 40° sur le domaine spectral visible et les grands axes sont dirigés à $(\frac{\beta}{2})$ et $(\frac{\pi}{2} + \frac{\beta}{2})$ de la direction de frottement des lames : $\pm \frac{\beta}{2} = \pm \frac{360^\circ}{2.N} \approx \pm 10^\circ$ (Ch I, Figure 5) ; le signe \pm dépend du sens de torsion de la phase.

Une lame quart d'onde $(\frac{\lambda}{4})$ intercalée après le polariseur permet de polariser elliptiquement la lumière incidente. L'orientation correcte de cette vibration par rapport à la face d'entrée de l'échantillon est obtenue par rotation de la platine du microscope : cette méthode privilégie l'éclairage de l'échantillon par une des vibrations itératives.

Si la lame $\frac{\lambda}{4}$ est intercalée avant l'analyseur, on privilégie l'analyse spectrale relative à une vibration itérative. Ces méthodes s'appliquent en transmission et en réflexion.

Toutes ces techniques expérimentales ont été appliquées séparément ou couplées (par exemple : une vibration itérative privilégiée + soustraction de spectres) sans toutefois donner de résultats probants : aucun pic de réflexion sélective n'a pu être détecté de manière certaine.

On peut enfin noter qu'un dispositif de détection synchrone a été installé pour tenter à nouveau d'éliminer le bruit de fond mais les temps d'acquisition trop longs des détecteurs ne permettent pas de chopper utilement le signal : l'intensité détectée pour chaque longueur d'onde est simplement divisée par 2 pour un "chopper" dont les trous et les parties opaques sont de tailles égales (même des fréquences très faibles du "chopper" ne permettent pas une modulation convenable du signal).

D'après la relation (27) du ch I, les bandes de réflexion sélective affectent des raies UV si les pas de torsion diminuent. L'adaptation d'une lampe UV sur le microscope a permis d'étudier des composés de pas plus "courants" mais la forte puissance délivrée malgré les filtres détériore rapidement les composés. D'autre

part, le spectre d'émission de cette lampe est un spectre de raies mal adapté à notre étude.

2 - 3 - Les causes possibles d'échec expérimental et leurs conséquences

Le paragraphe précédent a montré que nous n'avons pas été en mesure de détecter expérimentalement les bandes multiples de réflexion sélective théoriquement prévues.

Deux possibilités s'offrent à nous pour expliquer cette situation :

- le dispositif expérimental mis en place ne permet pas la mise en évidence des phénomènes recherchés.

- les bandes de réflexion sélective n'existent pas :

- * elles ne sont pas situées dans notre domaine spectral d'analyse.
- * elles n'existent pas ou du moins leur manifestation est tellement faible que le dispositif expérimental ne les détecte pas.

En ce qui concerne la première possibilité, de nombreux essais ont été réalisés pour tester le dispositif expérimental. Ils ont montré que nous pouvons détecter des signaux d'intensité très faible comme le montrent notamment les figures (9-a-b-c). De plus, les protocoles expérimentaux décrits précédemment nous affranchissent du spectre de la lampe et de la majeure partie des phénomènes optiques non liés à la structure TGB.

Nous pouvons raisonnablement penser que si les bandes multiples de réflexion sélective existent avec les caractéristiques prévues théoriquement, nous les aurions détectées expérimentalement.

Pour la deuxième possibilité, il est nécessaire de considérer séparément les structures TGB_A et TGB_C :

(i) en phase TGB_C, Navailles et al [Navailles, 1995] ont montré par diffraction des rayons X que l'inclinaison des couches compense l'inclinaison des molécules au sein des couches. La structure correspondante a été schématisée au Ch I, § 1 - 1 (Figures 1 et 2-b). Le tilt des molécules autorise la torsion au sein des blocs eux-mêmes : les molécules ont la possibilité de tourner "autour" de la normale aux couches sur le cône S_C sans que cela coûte une grande énergie smectique. Cette description de la pénétration de la torsion dans les blocs a été proposée par Dozov [Dozov, 1995] pour présenter son modèle MGB_C des phases smectiques à joints de grain. Les modèles MGB_C et TGB_C diffèrent

essentiellement par la nature des joints de grain : en phase TGB_C , la continuité entre blocs est assurée par un réseau de lignes de dislocation vis, tandis qu'en phase MGB_C l'ordre smectique s'annule rapidement dans tout le plan du joint de grain d'où l'appellation "Melting Grain Boundary, MGB" proposée (Figure 10).

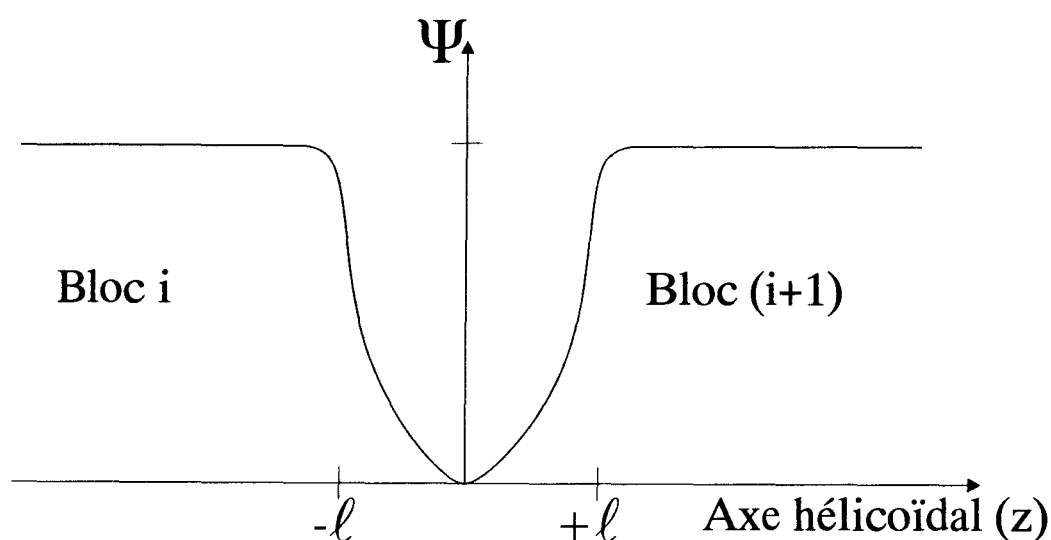


Figure 10: Variation du paramètre d'ordre smectique à l'approche d'un joint "fondu" entre les deux blocs en phase MGB_C [D'après Dozov]. Les blocs successifs pivotent d'un angle β .

D'après les calculs réalisés par Dozov, la structure MGB_C possède une énergie plus faible que la structure TGB_C et serait donc plus stable.

On peut se représenter la torsion en phase MGB_C de la manière suivante (Figures 11) : d'une extrémité à l'autre d'un bloc, dans le sens de la torsion, les molécules basculent progressivement entre deux points du cône smectique d'un angle proche de l'angle β de rotation inter-blocs.

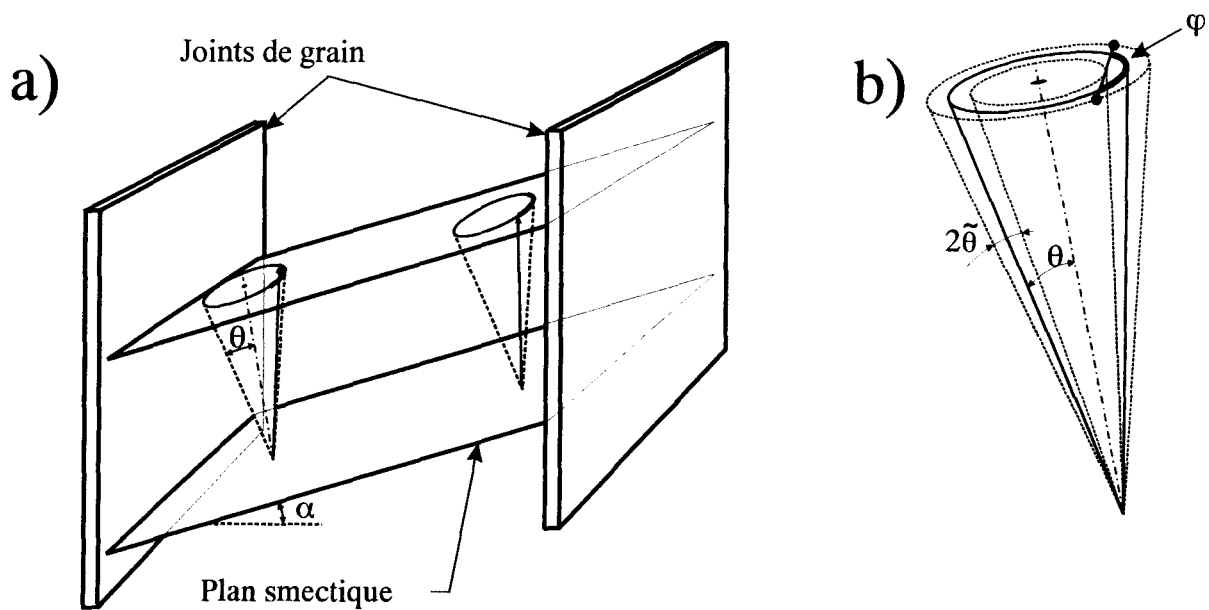


Figure 11 : a) Torsion existant au sein des blocs de type smectique C ($\alpha \approx \theta$). Les flèches symbolisent les molécules.
 b) Sur le cône S_C , le basculement des molécules, d'une extrémité à l'autre d'un bloc, d'un angle proche de β correspond à une rotation sur le cône d'un angle φ . $\tilde{\theta}$ symbolise les fluctuations de tilt possibles. Le basculement des molécules peut se réaliser à travers les deux cônes d'ouverture $(\theta - \tilde{\theta})$ et $(\theta + \tilde{\theta})$.

Notons que cette rotation d'angle β correspond à une rotation azimutale différente, et plus importante, si on suit le contour du cône smectique. En effet (Figure 11-b),

$$\sin \theta \cdot \sin \varphi / 2 = \sin \beta / 2$$

ce qui correspond à une rotation $\varphi = 60^\circ$ le long du cône pour un basculement de 20° à travers un cône smectique d'angle de tilt de 20° [Navailles, 1995]. La rotation azimutale φ augmente si l'angle de tilt diminue : on atteint la valeur limite $\varphi = \pi$ quand $\beta = 2\theta$. La rotation azimutale φ des molécules entraîne un "splay" supplémentaire à travers les blocs : ce comportement est couteux en énergie et plaide en faveur du seul basculement -à travers le cône- décrit ci-dessus.

Quoiqu'il en soit, l'amplitude des rotations possibles peut être importante au sein des blocs et la structure tend à assurer la continuité de la rotation du directeur moléculaire.

L'absence de bandes de réflexion sélective sur les composés TGB_C (ou MGB_C) étudiés traduit l'absence de perturbations régulières significatives de la torsion : le directeur tourne de manière quasi continue le long de l'axe hélicoïdal. S'il reste des modulations de la rotation du directeur, elles sont faibles, en tout cas insuffisantes pour donner des composantes de Fourier d'amplitude visible.

Nos résultats ne permettent pas de choisir entre les deux modèles proposés pour les structures à blocs smectiques C mais confirment la continuité de la rotation du directeur autour de l'axe hélicoïdal.

(ii) en phase TGB_A , des manipulations X récentes réalisées au LURE par Navailles et al [Navailles, 1998] [Pansu, 1998] en phase TGB_A sur des composés similaires au $18BTFO_1M_7$ ont montré la présence de 40 à 60 taches de diffraction caractérisant l'existence de 40 à 60 blocs smectiques par pas de torsion ; le nombre de blocs par pas augmente avec l'augmentation du pas. Cette première observation expérimentale d'un caractère commensurable de la phase TGB_A remet en cause l'ordre de grandeur du nombre de blocs par pas ($N = 20$) utilisé pour nos simulations numériques.

L'insertion de ces nouvelles valeurs de N ($40 \leq N \leq 60$) dans la relation (27) du chapitre I ($\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{np} \left[\frac{\ell N}{2} \pm 1 \right]$) montre clairement que les bandes de réflexion sélective initialement prévues (pour $N = 20$) se trouvent décalées vers les faibles longueurs d'onde : les longueurs d'onde réfléchies préalablement calculées sont divisées par un facteur allant de 2 à 3 lorsque N varie de 40 à 60 blocs par pas. Il devient ainsi impossible d'obtenir des bandes de réflexion sélective dans notre bande spectrale d'analyse.

Navailles, Pansu et al ont montré sur leur composé que le rapport $\frac{l_b}{l_d}$ entre l'épaisseur des blocs et la distance entre deux lignes de dislocation reste proche de l'unité, résultat en accord avec les prédictions de Renn et Lubensky [Renn, 1988, 1992] : les blocs sont séparés par des joints de grain d'épaisseur faible ; le paramètre d'ordre définissant l'arrangement smectique dans les blocs dans la direction de l'axe de torsion possède un profil gaussien (Figure 12) :

- il est maximum au centre des blocs (position z_i sur la figure (12)), les molécules sont alors parallèles à la normale aux couches. Seule une très légère

inclinaison du directeur peut exister (l'équivalent d'un mode mou pour les mesures diélectriques) : une inclinaison importante coûterait une trop forte énergie smectique. Il y a donc moins de possibilité qu'en phase TGB_C d'expulser la torsion jusqu'au coeur des blocs.

- le paramètre d'ordre chute à l'approche des joints de grain, laissant ainsi la possibilité aux molécules d'amorcer une torsion qui doit forcément s'accompagner d'un écrasement des plans smectiques.

Ces évolutions du paramètre d'ordre smectique selon l'axe hélicoïdal nous renseignent sur les variations de torsion de la structure TGB_A : torsion faible au sein des blocs suivie d'une torsion rapide au niveau des joints de grain. Le profil de cette torsion TGB_A le long de l'axe hélicoïdal (Figure 13) a été décrit par Lubensky [Lubensky, 1995].

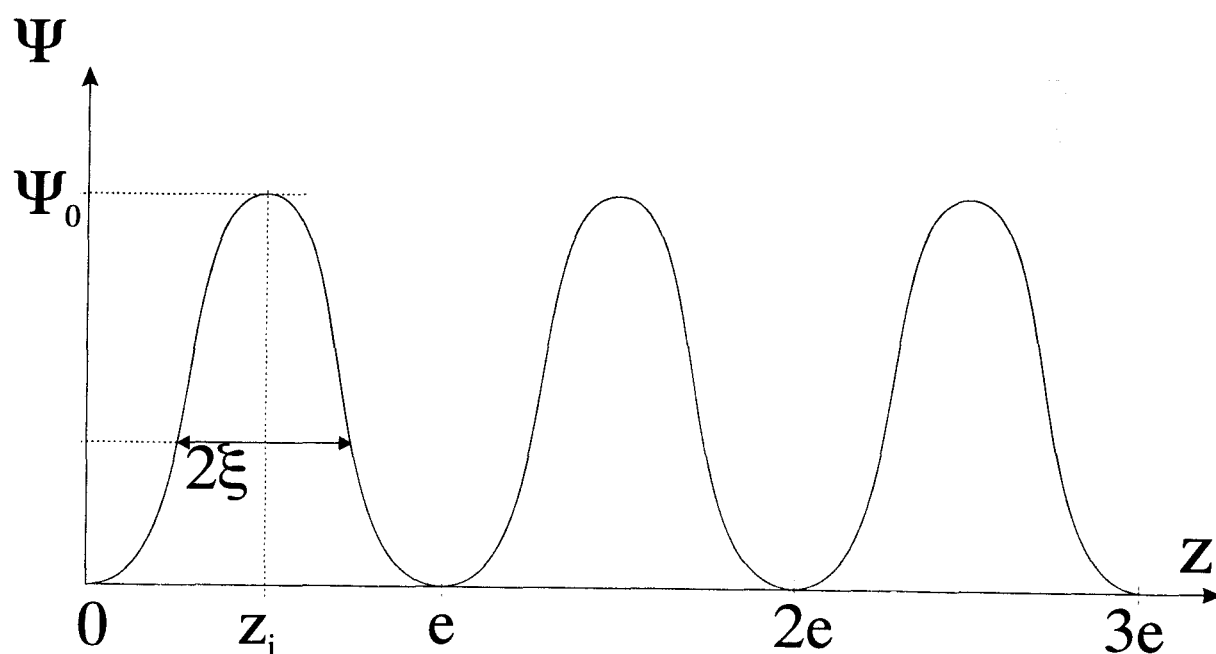


Figure 12 : Profil gaussien du paramètre d'ordre smectique en phase TGB dans la direction de l'axe de torsion (d'après Renn). Z_i représente le centre du bloc n^o ; Ψ chute à l'approche des joints de grain (épaisseurs multiples de e). ξ représente la longueur de corrélation smectique.

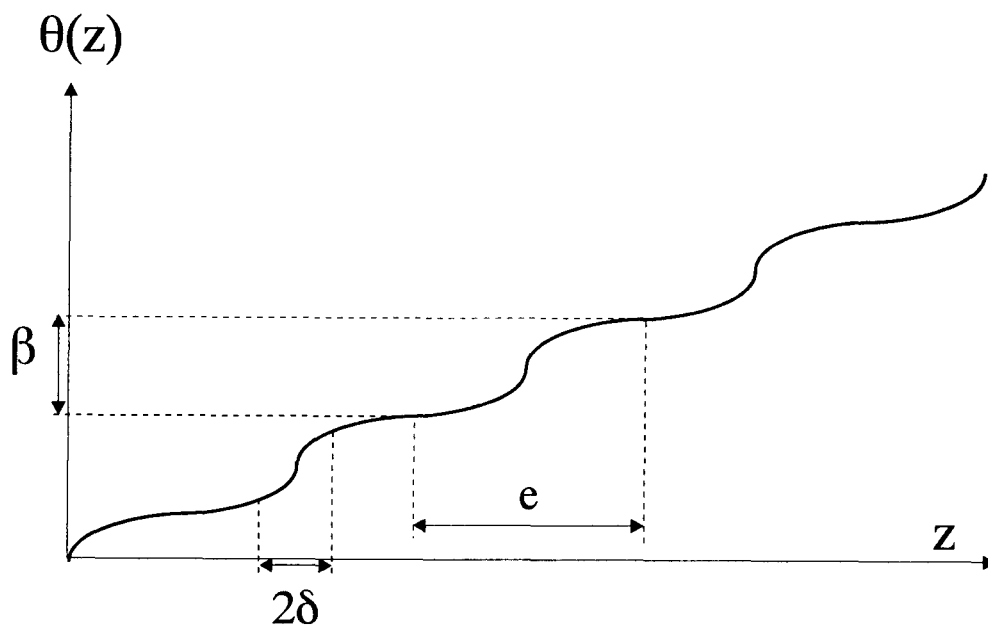


Figure 13: Comportement de l'orientation du directeur d'après Lubensky [Lubensky, 1995]. La torsion est importante aux joints de grain et faible au sein des blocs.

D'après cette description des phases TGB_A , une modulation périodique de la rotation du directeur doit subsister au niveau des joints de grains entre blocs. Cependant cette représentation doit être amendée par les résultats numériques de Navailles et al. En effet comme le nombre de blocs par pas est important :

- la rotation entre blocs est faible, entre 9° et 6° pour les nombres 40 à 60 trouvés. De telles valeurs signifient qu'une faible inclinaison des molécules (3 à 4° dans chaque bloc) à l'approche des joints de grain suffit pour assurer la rotation du directeur d'un bloc au suivant.

- l'épaisseur des blocs smectiques devient très faible : les joints de grains sont proches les uns des autres et la torsion de la structure est répartie de manière quasi-uniforme.

Ces considérations, basées sur les ordres de grandeurs obtenus en phase TGB_A , conduisent alors à une structure torsadée avec de faibles modulations périodiques au niveau des joints de grains : ces modulations autorisent l'existence de bandes de réflexion sélective multiples mais leur faible amplitude doit entraîner des intensités réfléchies beaucoup trop faibles pour être décelées par notre dispositif expérimental.

Pour espérer réaliser une manipulation concluante en phase TGB_A , il faut donc rechercher un composé à faible nombre de blocs par pas pour que la perturbation de torsion autour des joints soit notable : l'angle β sera plus élevé et les joints de grain plus éloignés ; de plus, ces composés doivent présenter un grand pas de torsion pour que les bandes de réflexion sélective intègrent notre gamme spectrale d'analyse. Au vu des résultats de Navailles et al, ces deux propriétés semblent contradictoires puisque pour le composé étudié, le pas et le nombre de blocs par pas varient dans le même sens.

3 - Biréfringence elliptique dans les phases TGB :

Outre l'absence des bandes recherchées, des phénomènes optiques anormaux en réflexion entre polariseur et analyseur croisés ont été observés sur nos composés. Cette activité optique anormale est maintenant développée.

Comme nous l'avons signalé au paragraphe précédent, on observe une forte dispersion spectrale de la lumière réfléchie entre polariseur et analyseur croisés. Ces propriétés constituent une anomalie par rapport à l'activité optique habituelle qui conduit à une extinction quasi-parfaite en réflexion entre polariseur et analyseurs croisés.

La forme des spectres obtenus dépend fortement de la température : comme le pas de torsion ainsi que le nombre de blocs par pas (Navailles et al ont montré par diffraction des Rayons X que le nombre de blocs par pas peut varier avec T [Navailles, 1995]) dépendent de la température, une étude détaillée de ces phénomènes a été effectuée pour tenter d'en tirer des renseignements structuraux.

Nous décrivons, dans un premier temps, les phénomènes optiques observés ainsi que l'influence des divers paramètres expérimentaux. Une étude théorique est ensuite exposée et les résultats sont comparés aux courbes obtenues. Enfin, une seconde approche théorique, basée sur la méthode géométrique de la sphère de Poincaré, permettra la compréhension qualitative des phénomènes.

3 - 1 - Phénomènes expérimentaux

Les échantillons et le dispositif expérimental utilisé sont en tous points semblables à ceux décrits précédemment. Les phénomènes obtenus sont parfaitement reproductibles et nous faisons le choix, par souci de simplification, de présenter les résultats obtenus pour une seule épaisseur des échantillons : $e = 20 \mu\text{m}$.

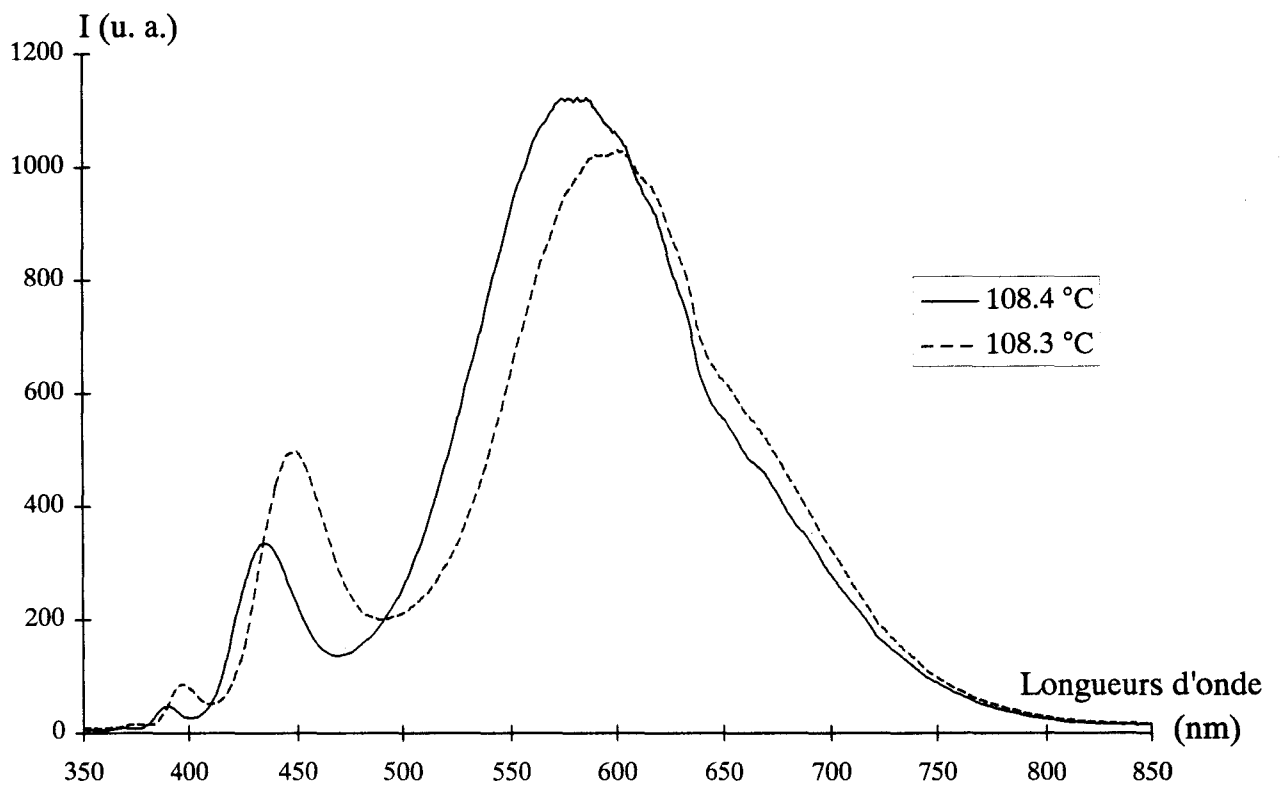


Figure 14 : Intensités réfléchies entre polariseur et analyseur croisés par le composé $18\text{BTFO}_1\text{M}_7$ en phase TGB_A à $T = 108,4^\circ\text{C}$ (—) et $T = 108,3^\circ\text{C}$ (---). L'épaisseur de l'échantillon est de $20 \mu\text{m}$. Le polariseur est parallèle à la direction de frottement des lames. Les intensités sont données en unités arbitraires .

(i) Courbes significatives

Le composé principalement étudié reste le 18BTFO₁M₇ (Ch II, § 2 - 1). La figure (14) fournit les variations d'intensité lumineuse réfléchie entre polariseur et analyseur croisés par ce composé à $T = 108,4^{\circ}\text{C}$ et $T = 108,3^{\circ}\text{C}$: on constate l'existence d'ondulations de grande amplitude qui se resserrent vers les faibles longueurs d'onde. Le refroidissement de la préparation, correspondant à l'augmentation du pas de torsion (cf. Figure 6) et probablement du nombre de blocs par pas [Navailles, 1995] entraîne un déplacement des ondulations vers les grandes longueurs d'onde.

(ii) Orientation des polariseurs

Comme précédemment, les deux faces des cellules ont même direction de frottement. L'allure des spectres obtenus dépend fortement de l'angle ξ entre le polariseur (croisé avec l'analyseur) et la direction des molécules à la face d'entrée de la cellule. Quand $\xi = 45^{\circ}$, on observe un dédoublement des pics précédents : sur la Figure (15) sont schématisés deux spectres obtenus à des températures identiques, l'une avec l'angle $\xi = 0$ et l'autre avec $\xi = 45^{\circ}$.

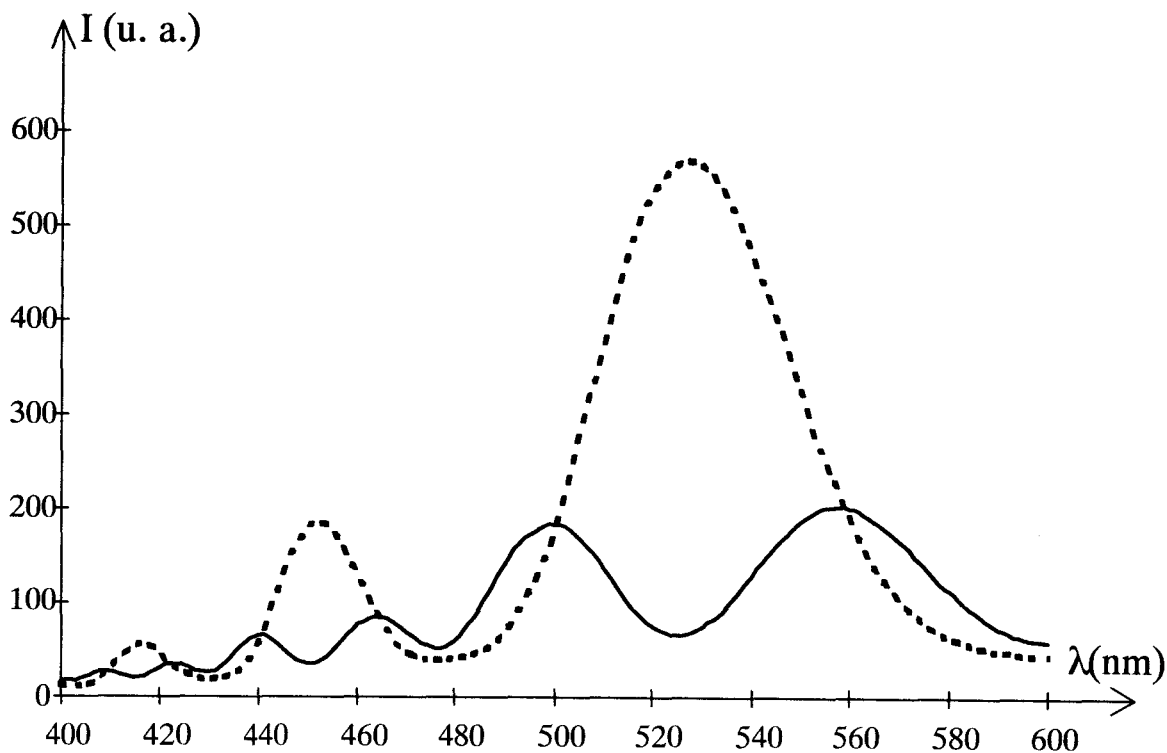


Figure 15 : Modulations d'intensité observées en réflexion sur des échantillons TGB pour deux polarisations différentes de la lumière incidente :
— $\xi = 45^{\circ}$, polarisation à 45° de la direction de frottement des lames.
--- $\xi = 0^{\circ}$, polarisation parallèle à la direction de frottement des lames.

3 - 2 - Justifications théoriques

Pour tenter de remonter aux paramètres structuraux des phases étudiées, nous avons essayé de modéliser les phénomènes observés pour une situation expérimentale particulière, d'autres situations devant fournir, a priori, les mêmes paramètres structuraux ; le calcul théorique a donc été mené dans le cas où $\xi = 0$ qui permet une simplification significative des expressions. Les autres situations expérimentales seront évoquées ultérieurement et feront l'objet d'une explication qualitative.

3 - 2 - 1 - Calcul théorique - Itératives

Le repère du laboratoire (O, x_0, y_0, z) (Figure 7 du chapitre I) est défini par les lignes neutres du bloc d'entrée associées à la direction de l'axe de torsion (Oz) orienté dans le sens de la lumière incidente (à l'interface TGB-verre, les molécules sont préférentiellement alignées suivant la direction de frottement des lames : (Ox_0) est dirigé suivant la direction de frottement).

Les lignes neutres (Ox_k) et (Oy_k) du $k^{\text{ième}}$ bloc associées à la direction (Oz) forment le repère mobile défini pour le bloc k . (Ox_k) et (Oy_k) forment avec (Ox_0) et (Oy_0) un angle égal à $(k\beta)$; d'un bloc au suivant, le repère mobile tourne de manière discrète par rapport au repère du laboratoire.

Dans le repère défini par leurs axes, les vibrations itératives peuvent s'écrire :

$$(F_1) = \begin{pmatrix} 1 \\ -j \operatorname{tg} \eta_1 \end{pmatrix} \text{ et } (F_2) = \begin{pmatrix} -j \operatorname{tg} \eta_2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

où (F_1) et (F_2) représentent respectivement une vibration elliptique gauche et droite. Les grands axes de (F_1) et (F_2) sont perpendiculaires et, conformément aux explications précédentes (Chapitre I), sont orientés selon les bissectrices de l'angle β formé par les lignes neutres de deux blocs consécutifs : les vibrations itératives $(F_{1,k})$ et $(F_{2,k})$ exprimées dans le repère du $k^{\text{ième}}$ bloc sont obtenues en appliquant une rotation d'angle $\beta/2$ aux expressions (8) précédentes :

$$(F_{1,k}) = \frac{1}{\cos \eta_1} \begin{bmatrix} \cos(\beta/2) \cos \eta_1 + j \sin(\beta/2) \sin \eta_1 \\ \sin(\beta/2) \cos \eta_1 - j \cos(\beta/2) \sin \eta_1 \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$(F_{2,k}) = \frac{1}{\cos \eta_2} \begin{bmatrix} -\sin(\beta/2) \cos \eta_2 - j \cos(\beta/2) \sin \eta_2 \\ \cos(\beta/2) \cos \eta_2 - j \sin(\beta/2) \sin \eta_2 \end{bmatrix}$$

Les expressions (9) sont indépendantes de k : les états de polarisation des vibrations itératives sont invariables dans le repère mobile.

Conformément aux procédures expérimentales décrites, les principales étapes du calcul sont (Figure 16) :

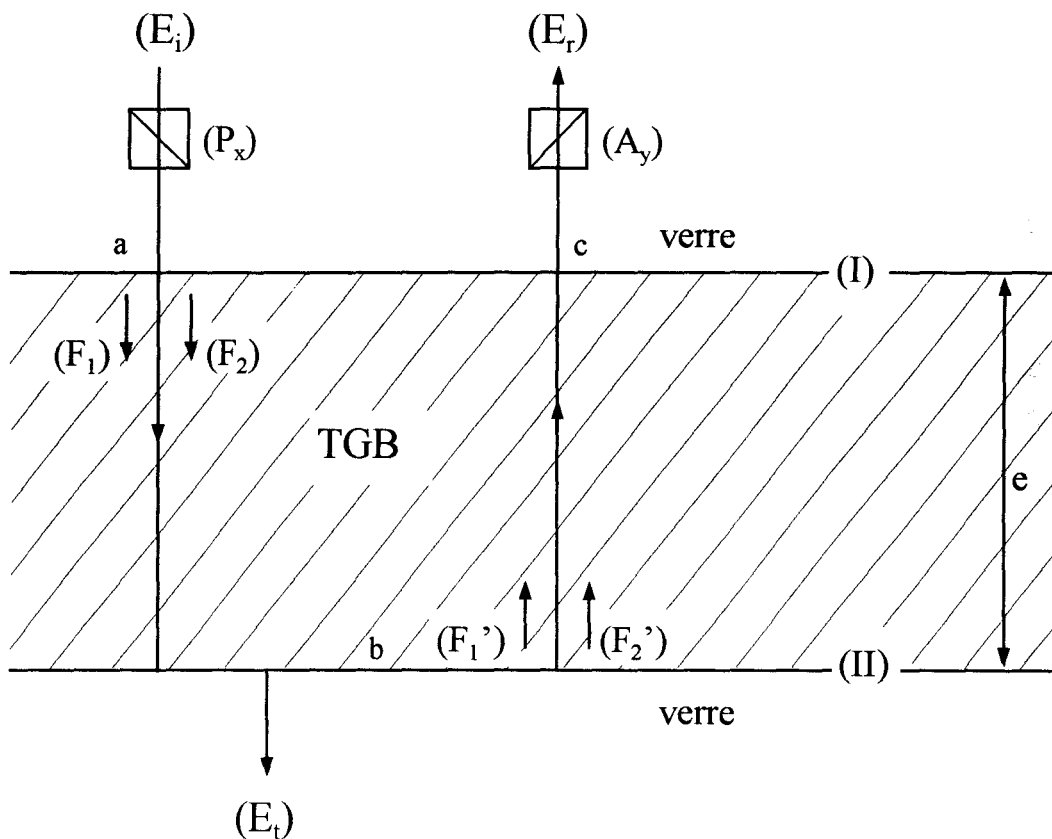


Figure 16: Les vibrations étudiées. (I) et (II) sont les interfaces "verre-TGB" supérieure et inférieure ; (E_i) est la vibration incidente (polarisée linéairement selon l'axe Ox du laboratoire), (E_t) est la vibration transmise et (E_r) la vibration réfléchie. (E_r) traverse un analyseur perpendiculaire au polariseur. (F_1) et (F_2) sont les vibrations itératives définies dans la direction de la lumière incidente et (F_1') et (F_2') sont les vibrations itératives réfléchies.

[a] La vibration incidente, à l'interface "verre-TGB" supérieure (I), est décomposée sur les vibrations itératives définies au premier bloc de la structure TGB.

[b] Après la traversée de l'échantillon par les vibrations itératives, la vibration résultante à l'interface "TGB-verre" inférieure (II) est calculée. Une partie de cette vibration est transmise ; l'autre partie est réfléchiée et les états de polarisation des vibrations itératives réfléchiées sont calculés dans le nouveau repère (inversion du sens de propagation de la lumière).

[c] Les vibrations itératives réfléchiées traversent à nouveau l'échantillon et l'intensité lumineuse transmise par l'interface "TGB-verre" supérieure (I) est calculée.

Les vibrations étudiées expérimentalement (E_i), (E_r) et (E_t) sont définies dans le repère du laboratoire : il coïncide avec le repère tournant au niveau du bloc d'entrée (près de l'interface "verre-TGB" (I)).

[a] Propagation dans la direction de la lumière incidente : vibration à l'interface "TGB-verre" inférieure (II)

Les vibrations itératives sont définies au niveau des joints de grains séparant les blocs. Toutefois, pour simplifier les calculs, nous considérons dans la suite que les vibrations itératives existent dès le dioptre d'entrée "verre-TGB" et y possèdent les états de polarisation définis par les relations (9) exprimées dans le repère lié au premier bloc de l'échantillon.

Dans le repère du laboratoire, la vibration incidente $(E_i) = \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}_I$ peut être décomposée sur les vibrations itératives

$$(E_i) = \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}_I = a(F_{1,1}) + b(F_{2,1}) \quad (10)$$

où ($F_{1,1}$) et ($F_{2,1}$) sont donnés par les équations (9) ; a et b sont les amplitudes complexes des vibrations itératives se propageant dans l'échantillon.

Nous avons fait le choix d'étudier le cas expérimental où (E_i) est polarisé linéairement suivant la direction de frottement des lames ($\xi=0$) qui coïncide avec l'axe (Ox) du laboratoire : $(E_i) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$.

L'expression (10) permet alors de calculer les coefficients a et b :

$$\begin{aligned}
a &= \frac{\cos \eta_1}{\cos(\eta_1 - \eta_2)} \left[\cos(\beta/2) \cos \eta_2 - j \sin(\beta/2) \sin \eta_2 \right] \\
b &= \frac{\cos \eta_2}{\cos(\eta_1 - \eta_2)} \left[-\sin(\beta/2) \cos \eta_1 + j \cos(\beta/2) \sin \eta_1 \right]
\end{aligned} \tag{11}$$

Comme à la face d'entrée, nous considérons que les vibrations itératives $(F_{1,N})$ et $(F_{2,N})$ existent au dioptre de sortie "TGB-verre" (interface (II) de la figure (24)). Ces vibrations ont les caractéristiques des vibrations définies entre les blocs (N-1) et N de l'empilement. Conformément aux relations (19) du Ch I, la vibration (E_t) qui a traversé les N blocs de la préparation s'écrit :

$$(E_t) = a \alpha_1^N (F_{1,N}) + b \alpha_2^N (F_{2,N}) \tag{12}$$

La relation (12) décrit le phénomène de dispersion de pouvoir rotatoire observé en lumière transmise.

b Réflexion à l'interface "TGB-verre" inférieure (II) : modification des états de polarisation

Nos échantillons sont réalisés entre lames de verre à même direction de frottement : le repère mobile défini pour le bloc N coïncide avec le repère du laboratoire, les grands axes des vibrations itératives issues du bloc (N-1) et atteignant le bloc N sont donc orientés à $(-\beta/2)$ des axes du repère du laboratoire (Figure 17).

Il est donc suffisant d'appliquer une rotation d'angle $(-\beta/2)$ aux vibrations itératives exprimées dans leurs axes propres (équations 8) pour obtenir les expressions des vibrations itératives à l'interface (II) dans le repère du laboratoire :

$$\begin{aligned}
(F_1)_{II} &= \frac{1}{\cos \eta_1} \begin{bmatrix} \cos(\beta/2) \cos \eta_1 - j \sin(\beta/2) \sin \eta_1 \\ -\sin(\beta/2) \cos \eta_1 - j \cos(\beta/2) \sin \eta_1 \end{bmatrix} \\
(F_2)_{II} &= \frac{1}{\cos \eta_2} \begin{bmatrix} \sin(\beta/2) \cos \eta_2 - j \cos(\beta/2) \sin \eta_2 \\ \cos(\beta/2) \cos \eta_2 + j \sin(\beta/2) \sin \eta_2 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{13}$$

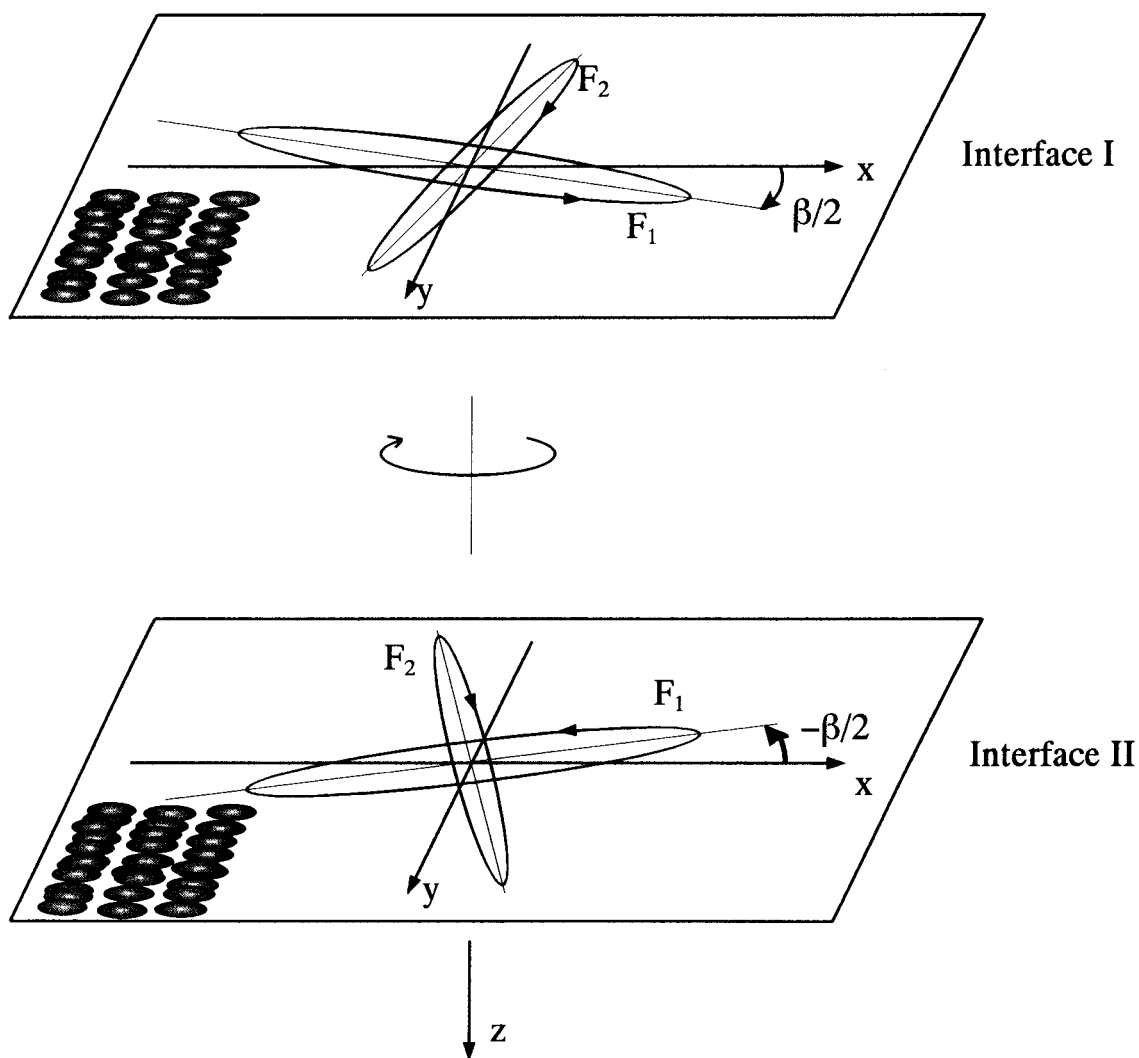


Figure 17: Vibrations itératives aux interfaces supérieure et inférieure. Les molécules sont orientées selon l'axe Ox sur les lames de verres. Le 2ème bloc (non schématisé) de l'échantillon forme avec Ox un angle égal à β et le bloc (N-1) un angle égal à $(-\beta)$: les vibrations itératives sont donc orientées à $(\beta/2)$ et $(-\beta/2)$ des axes Ox et Oy.

Le champ atteignant l'interface (II) exprimé dans le repère du laboratoire s'écrit alors :

$$(E_t)_{II} = a \alpha_1^N (F_1)_{II} + b \alpha_2^N (F_2)_{II} \quad (14)$$

Une partie de cette vibration transmise est réfléchié à l'interface "TGB-verre" (II) ; en considérant que le coefficient de réflexion diélectrique k est identique pour les deux vibrations itératives, le champ réfléchi $(E_r)_{II}$ se déduit de $(E_t)_{II}$ par l'expression suivante :

$$(E_r)_{II} = k \left[a \alpha_1^N (F_1)_{II} + b \alpha_2^N (F_2)_{II} \right] \quad (15)$$

Nous étudions des phénomènes présentant des maxima et des minima d'intensité et c'est cette caractéristique que nous souhaitons reproduire sans pour autant s'attacher aux valeurs quantitatives de l'intensité : dans cette optique, nous pouvons négliger le coefficient k et ainsi simplifier les calculs ultérieurs.

Pour étudier le champ réfléchi dans la nouvelle direction, nous devons exprimer $(E_r)_{II}$ en fonction des vibrations itératives réfléchies par l'interface (II).

La réflexion diélectrique n'a aucun effet sur les états de polarisation mais nous avons défini nos repères avec (Oz) suivant la direction de propagation de la lumière. Lors de la réflexion, cette direction est inversée : la réflexion diélectrique est équivalente à une rotation d'angle π du repère autour de (Ox) ou (Oy).

Dans le nouveau repère, les ellipticités et azimuts des vibrations réfléchies sont opposés aux ellipticités et azimuts des vibrations initiales : il est suffisant de changer leurs signes dans les équations (13) ($\eta_{1,2}$ devient $(-\eta_{1,2})$ et $(\beta/2)$ devient $(-\beta/2)$) pour obtenir les expressions des vibrations itératives réfléchies à l'interface (II) dans le repère du laboratoire :

$$(F'_1)_{II} = \frac{1}{\cos \eta_1} \begin{bmatrix} \cos(\beta/2) \cos \eta_1 - j \sin(\beta/2) \sin \eta_1 \\ \sin(\beta/2) \cos \eta_1 + j \cos(\beta/2) \sin \eta_1 \end{bmatrix} \quad (16)$$

$$(F'_2)_{II} = \frac{1}{\cos \eta_2} \begin{bmatrix} -\sin(\beta/2) \cos \eta_2 + j \cos(\beta/2) \sin \eta_2 \\ \cos(\beta/2) \cos \eta_2 + j \sin(\beta/2) \sin \eta_2 \end{bmatrix}$$

La lumière réfléchié $(E_r)_{II}$ à l'interface (II) s'écrit alors :

$$(E_r)_{II} = a' (F'_1)_{II} + b' (F'_2)_{II} \quad (17)$$

où a' et b' sont proportionnelles aux amplitudes complexes des vibrations itératives retraversant l'échantillon.

La combinaison des équations (15) et (17) permet le calcul des coefficients a' et b' ; leurs expressions respectives sont très compliquées et ne sont pas explicitées dans ce manuscrit.

c) Vibrations réfléchies par l'échantillon

Entre les interfaces (II) et (I), les vibrations itératives subissent des déphasages semblables à ceux considérés lors de la première traversée de l'échantillon (dans le sens de la lumière incidente). A l'interface (I), la vibration résultante exprimée dans le repère mobile s'écrit donc :

$$(E_r)_I = a' \alpha_1^N (F'_{1,1}) + b' \alpha_2^N (F'_{2,1}) \quad (18)$$

Les azimuts des vibrations itératives (F') sont à $(-\beta/2)$ des lignes neutres du premier bloc (axes du laboratoire), leurs ellipticités sont celles décrites à l'interface II : dans les relations (16), il suffit de changer le signe de $\beta/2$ pour obtenir les expressions des vibrations itératives à l'interface (I) dans le repère du laboratoire. Le champ réfléchi par l'échantillon s'écrit donc :

$$(E_r) = \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = a' \alpha_1^N \frac{1}{\cos \eta_1} \begin{bmatrix} \cos(\beta/2) \cos \eta_1 + j \sin(\beta/2) \sin \eta_1 \\ -\sin(\beta/2) \cos \eta_1 + j \cos(\beta/2) \sin \eta_1 \end{bmatrix} + b' \alpha_2^N \frac{1}{\cos \eta_2} \begin{bmatrix} \sin(\beta/2) \cos \eta_2 + j \cos(\beta/2) \sin \eta_2 \\ \cos(\beta/2) \cos \eta_2 - j \sin(\beta/2) \sin \eta_2 \end{bmatrix} \quad (19)$$

La composante Y représente l'amplitude de la vibration transmise par l'analyseur croisé avec le polariseur : l'expression analytique de l'intensité correspondante (YY^*) est très compliquée et a fait l'objet d'un programme informatique permettant une étude numérique.

Nous décrivons, à présent, les principales étapes de cette étude :

En premier lieu, les paramètres structuraux des échantillons TGB sont définis : pas de torsion, nombre de blocs par pas, biréfringence des blocs smectiques, épaisseur de l'échantillon ainsi que l'intervalle spectral étudié.

Tous les paramètres définissant l'équation aux valeurs propres (Equation 12' du Ch I) sont connus : les racines y_1 et y_2 sont déterminées. L'équation (13) du Ch I permet alors le calcul des valeurs propres α_1 et α_2 ainsi que leurs arguments.

Les états de polarisation (η , θ) des vibrations associées sont alors déduits [Joly, 1984] et l'intensité réfléchie dans la direction de l'analyseur par un tel échantillon est calculée.

Ce programme rend possible l'étude de l'influence des différents paramètres structuraux sur l'intensité réfléchie calculée ; les résultats montrent que le pas et la biréfringence des blocs smectiques sont les paramètres essentiels : de petites variations de p ou Δn provoquent de grandes variations du spectre calculé. Pour les simulations ultérieures, la dispersion de la biréfringence des blocs smectiques doit être connue précisément (on ne peut se contenter de valeurs approximatives) ; elle sera déduite des manipulations décrites au paragraphe suivant (Ch II, § 3 - 2 - 2).

Nous avons aussi constaté que les variations du nombre de blocs par pas n'influencent pas de manière significative la forme des spectres calculés : dans la suite, les simulations seront menées avec un nombre de blocs par pas constant égal à 20 (en accord avec les valeurs obtenues par Navailles et al sur des composés similaires en phase TGB_C).

3 - 2 - 2 - Détermination de la dispersion de biréfringence des blocs smectiques

La torsion, présente en phase TGB, ne permet pas la détermination directe de la biréfringence intrinsèque des blocs smectiques ; les mesures ont donc d'abord été réalisées en phases S_A ou S_C voisines des phases TGB [Haller, 1972].

Les cellules de mesure sont semblables à celles utilisées pour la méthode de Grandjean-Cano (Ch II, § 2 - 1) : deux lames de verre préalablement traitées pour favoriser l'orientation planaire des molécules forment entre elles un angle très faible (déterminé grâce aux franges d'interférence en lumière monochromatique du coin d'air formé entre les lames), le composé à étudier y est ensuite inséré par capillarité.

Nous sommes alors en présence d'une préparation biréfringente dont l'épaisseur augmente à partir du coin, la direction d'allongement des molécules forme l'axe optique (indice n_e) parallèle à la direction de frottement et perpendiculaire à l'arête du prisme : entre polariseurs croisés orientés à environ 45° de l'axe optique, on observe en lumière monochromatique des franges claires et sombres uniformément espacées. Ces franges correspondent à un déphasage entre les vibrations ordinaire et extraordinaire multiple de 2π :

$$\frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) e = 2k\pi \quad (20)$$

La connaissance de la valeur de l'angle du coin permet le calcul de la variation d'épaisseur Δe_k de l'échantillon entre k franges consécutives. La biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ du composé étudié vaut alors :

$$\Delta n = n_e - n_o = \frac{k\lambda}{\Delta e_k} \quad (21)$$

Pour étudier la dispersion de biréfringence dans le domaine visible, les mesures ont été réalisées avec 5 filtres interférentiels ($\lambda = 436$ nm, 480 nm, 546 nm, 589 nm et 633 nm). La figure (18) présente la courbe de dispersion de biréfringence obtenue grâce à un paramétrage basé sur une variation de la biréfringence en $\Delta n = A + \frac{B}{\lambda^2}$.

Les franges de biréfringence sont quasiment immobiles sur l'intervalle de température couvrant la phase S_A . A la transition S_A - TGB_A , les franges visibles dans la partie S_A de l'échantillon restent inchangées malgré la croissance du front TGB_A dans le champ d'observation : il n'y a pas de modifications significatives de la biréfringence entre ces deux phases ; cette remarque valide l'utilisation pour la phase TGB_A de l'équation décrivant la courbe de dispersion obtenue en phase S_A .

La méthode exposée est utilisable uniquement avec des phases biréfringentes non torsadées. Les mélanges racémiques, quand les deux énantiomères sont disponibles, provoquent la disparition des phases TGB_A et N^* au profit des phases S_A et Nématique : la courbe de dispersion de biréfringence des blocs smectiques peut alors être déterminée dans l'intervalle de température des phases TGB_A . Cette manipulation a été réalisée sur 2 composés présents au laboratoire ; leurs séquences de phase sont :

16 FBTFO ₁ M ₇ :	K	61	S _C *	98	TGB _A	99.3	N*	99.8	I
9F ₂ BTO ₁ M ₇ :	K	63.1	S _C *	88.2	S _A	99.2	TGB _A	103.6	N* 116.4 I

Les longueurs des chaînes aliphatiques et la présence d'un ou deux atomes de Fluor sur le premier noyau benzénique sont les seules différences entre ces composés et le composé 18BTFO₁M₇ : on pourra considérer que leurs comportements sont similaires.

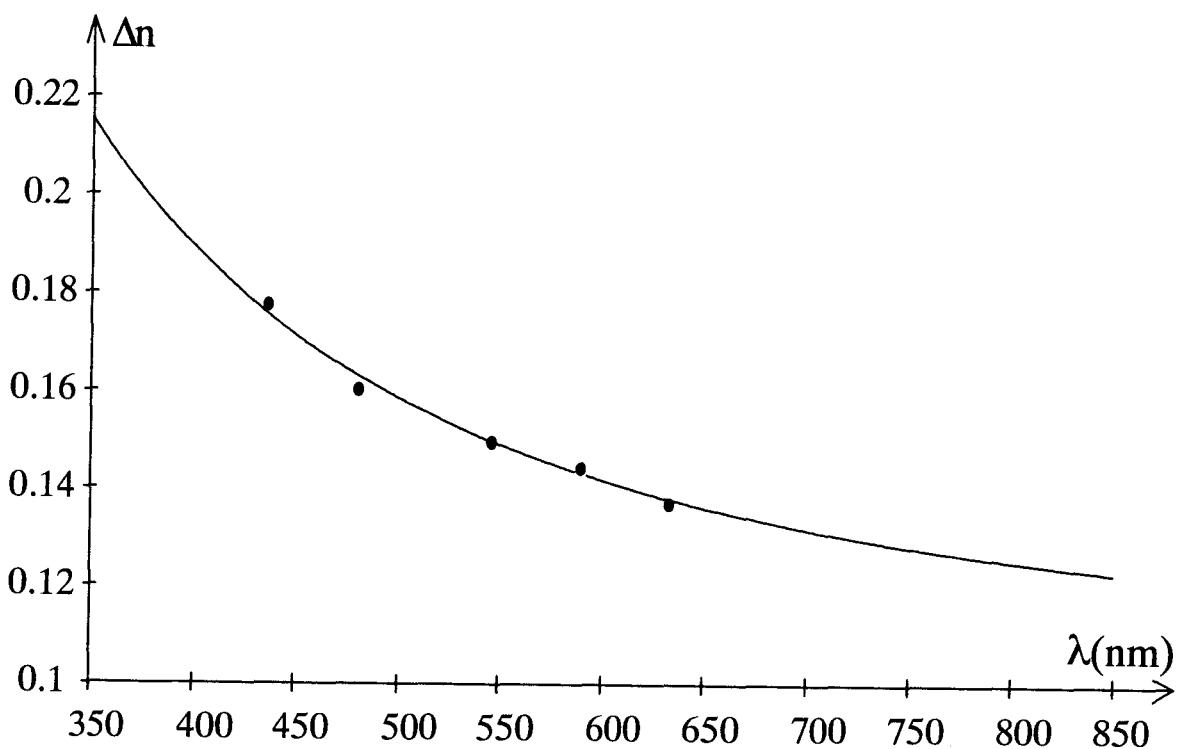


Figure 18 : Courbe de dispersion de la biréfringence du composé 18BTFO₁M₇ obtenue en phase S_A.

• : points expérimentaux.

— : l'équation de la courbe de biréfringence tracée par extrapolation est $\Delta n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ avec $A = 0,104$ et $B = 0,0136$.

Les variations qualitatives de la biréfringence des deux mélanges racémiques réalisés sont semblables à celles du composé 18BTFO₁M₇ obtenues en phase S_A ; il apparaît uniquement une légère décroissance de la biréfringence à l'approche des transitions S_A - N et N - I.

En résumé , l'équation de la courbe de dispersion de biréfringence établie en figure (18) est applicable à la phase TGB_A du composé 18BTFO₁M₇ sauf aux températures très proches de la transition TGB_A-I. Les paramètres A et B calculés (Figure 18) seront insérés dans le programme informatique pour permettre la prise en compte de la dispersion de biréfringence des blocs smectiques dans les simulations numériques.

3 - 3 - Comparaison des courbes expérimentales et théoriques

L'analyse spectrale de la lumière réfléchie en phase TGB par un échantillon éclairé linéairement suivant la direction de frottement des lames donne les spectres représentés en Figure (14). Ces spectres de réflexion diffèrent selon les températures de mesure appartenant à l'intervalle des phases TGB : chaque température correspond à une valeur du pas de torsion (Figure 6).

En faisant varier la valeur du pas de torsion dans le calcul numérique (Ch II, § 3 - 2 - 1), on cherche la simulation fournissant des spectres calculés semblables aux spectres expérimentaux. La courbe pointillée de la Figure (19) représente la meilleure simulation de la courbe expérimentale obtenue à $T = 108,5^{\circ}\text{C}$.

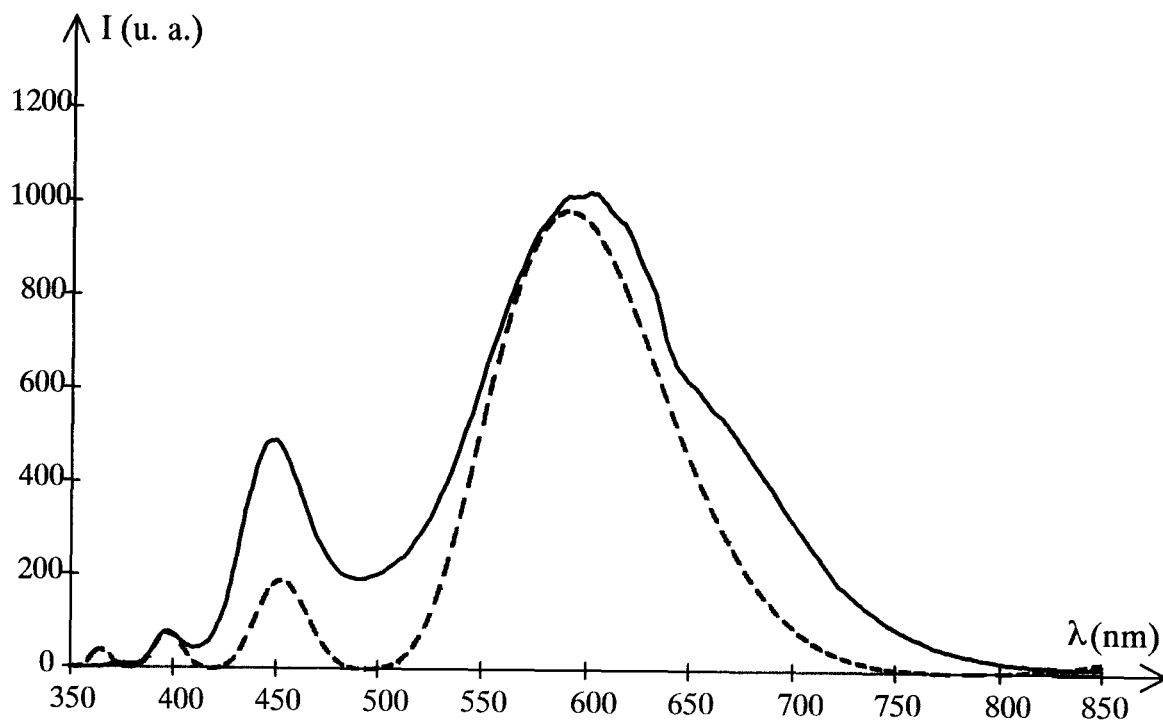


Figure 19 : Intensité réfléchie par le composé $18\text{BTFO}_1\text{M}_7$ à $T = 108,5^{\circ}\text{C}$
(Intensité en unité arbitraire)

— : courbe expérimentale,

--- : courbe théorique ($p = 2,7\ \mu\text{m}$, $e = 20\ \mu\text{m}$)

Il a déjà été précisé dans le calcul théorique que nous nous intéressons essentiellement aux positions spectrales des minima et maxima des ondulations : ces calculs ont d'ailleurs été réalisés en considérant une lumière incidente d'intensité constante et ne tiennent pas compte des fluctuations d'intensité de la source lumineuse avec la longueur d'onde. Seules les coïncidences entre les extrema des courbes théoriques (pointillés) et expérimentales (traits continus) sont donc à considérer.

En réitérant ces opérations sur les courbes expérimentales obtenues à différentes températures, on retrouve les variations du pas de torsion sur l'intervalle de température contenant la phase TGB_A étudiée. La Figure (20) fournit la comparaison entre les variations des pas de torsion obtenues par cette méthode et mesurées par la méthode de Grandjean-Cano.

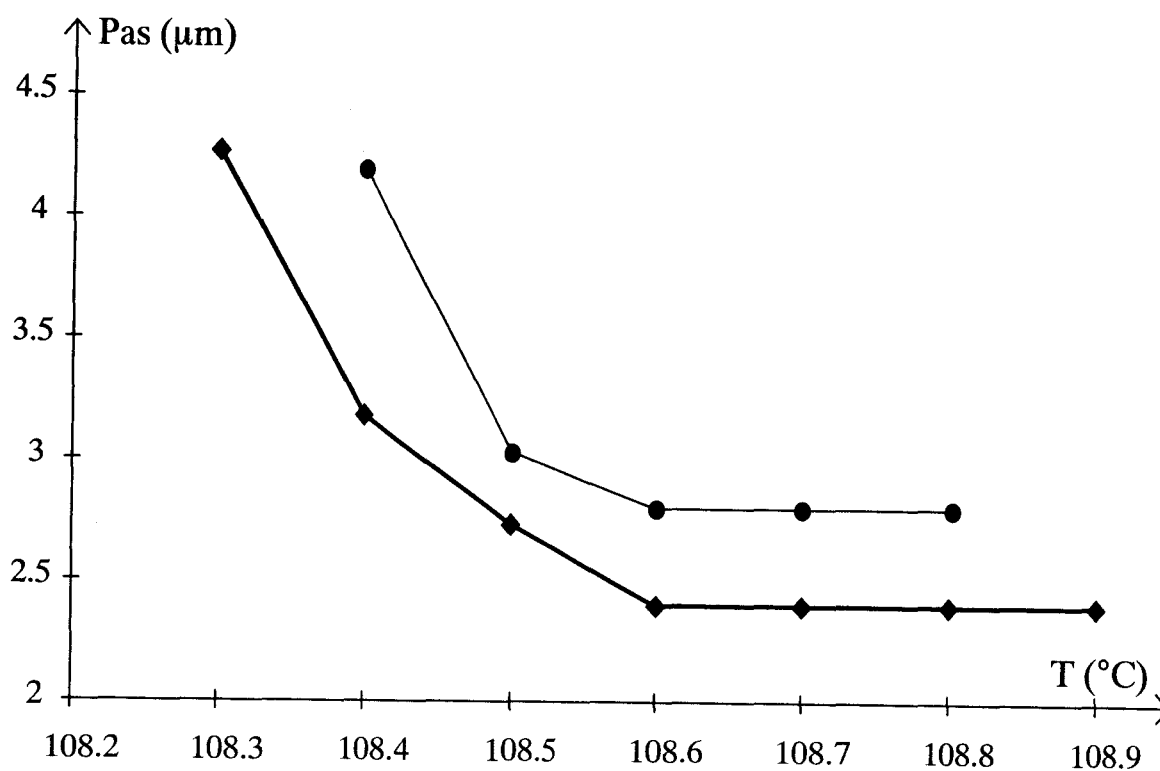


Figure 20 : Variations avec la température du pas de torsion du composé $18BTFO_1M_7$

- ◆ : méthode spectroscopique
- : méthode de Grandjean-Cano

Les courbes présentent le même type d'évolution : le pas augmente quand la température diminue. On constate toutefois un décalage des valeurs de pas obtenues par les deux méthodes. L'origine de cette différence réside dans la nature des échantillons utilisés : épais ($\geq 20 \mu\text{m}$) pour la méthode spectroscopique et très minces pour la méthode de Grandjean-Cano. De plus, la courbe de biréfringence utilisée pour les simulations numériques du phénomène nécessite probablement d'être légèrement modifiée pour être en parfait accord avec la biréfringence réelle des blocs TGB.

3 - 4 - Une approche pratique : la méthode de la sphère de Poincaré

L'accord entre les simulations numériques et les courbes expérimentales confirme la validité de l'approche théorique basée sur la notion de vibrations itératives : comme (F_1) et (F_2) sont quasi-orthogonales (leurs azimuts sont perpendiculaires et $\eta_1 \approx -\eta_2$), la méthode géométrique de la sphère de Poincaré [Poincaré, 1892] peut être utilisée pour décrire qualitativement les modifications de la polarisation de la lumière incidente traversant l'empilement hélicoïdal.

Chaque point de la sphère symbolise une vibration elliptique : sa latitude représente 2η (η est l'ellipticité de la vibration) et sa longitude 2θ (θ est l'azimut du grand axe de la vibration par rapport à l'origine des azimuts choisie). Les points appartenant à l'hémisphère Nord (Sud) représentent des vibrations elliptiques gauches (droites) et les pôles symbolisent des vibrations polarisées circulairement.

Les vibrations itératives (F_1) et (F_2) sont donc symbolisées par deux points diamétralement opposés de latitude $2\eta_1$ pour (F_1) et $2\eta_2$ pour (F_2) (Figures 21 et 22).

L'origine des azimuts est choisie à l'intersection de l'équateur et du grand cercle passant par les points F_1 , F_2 et les pôles.

3 - 4 - 1 - Cas où la vibration incidente est polarisée selon la direction de frottement ($\xi = 0$)

La vibration incidente (E_i) est issue du polariseur P parallèle à la direction moléculaire à l'entrée de l'échantillon : elle est orientée à $\beta/2$ du grand axe de la vibration itérative $(F_{1,1})$ (Figure 17) et est symbolisée par le point P sur l'équateur. La position de la vibration transmise (V_e) d'azimut θ_e et ellipticité η_e dépend du retard de phase φ introduit entre les vibrations itératives (F_1) et (F_2) durant la traversée des N blocs de l'échantillon : V_{e1} est obtenue par une rotation d'angle φ dans le sens trigonométrique à partir du point P autour du diamètre $[F_1, F_2]$; φ est

une fonction de la longueur d'onde incidente (φ est proportionnelle à $\frac{2\pi}{\lambda}$), le lieu des points représentatifs des vibrations transmises $V_{e1}(\lambda)$ est donc un arc de cercle contenant P et centré sur le diamètre $[F_1 F_2]$.

L'amplitude de la vibration V_{e1} transmise par un analyseur A, perpendiculaire au polariseur P, est proportionnelle à la longueur du segment $[PV_{e1}]$: plus l'ellipticité des vibrations itératives est proche de 45° , plus les phénomènes observés en transmission s'apparentent à du pouvoir rotatoire caractérisé par une simple variation azimutale (sur l'équateur) des vibrations V_{e1} avec la longueur d'onde.

La réflexion diélectrique de la vibration V_{e1} sur la lame de verre inférieure est équivalente à l'inversion de ses azimut et ellipticité (η_e devient $(-\eta_e)$ et θ_e devient $(-\theta_e)$) (Ch II, § 3 - 2 - 1). Le point V_{e2} ($-2\eta_e, -2\theta_e$) représente donc la lumière réfléchiée à l'interface "TGB-verre" inférieure. Cette description de la réflexion diélectrique est équivalente à l'inversion des azimuts et ellipticités des vibrations itératives (F_1) et (F_2) dans le calcul théorique (Ch II, § 3 - 2 - 1) mais elle nous permet de garder la même configuration de la sphère de Poincaré pour décrire les phénomènes réfléchis.

Cette vibration réfléchiée subit les mêmes déphasages $\varphi(\lambda)$ que lors de la première traversée de l'échantillon : la vibration réfléchiée V_r à l'interface supérieure (II) est obtenue par rotation d'angle $\varphi(\lambda)$ autour du diamètre $[F_1 F_2]$ à partir de V_{e2} .

En appliquant cette méthode pour chaque point du cercle représentatif des vibrations transmises $V_{e1}(\lambda)$, on localise les points représentatifs des vibrations $V_r(\lambda)$ obtenues après la seconde traversée de l'échantillon : c'est une boucle dont le sommet est situé au point P' d'azimut opposé à P. Dans notre situation expérimentale, seule la boucle dirigée dans la direction de F_2 est à prendre en considération : la petite boucle pointant vers F_1 étant quasiment inexistante.

Quand le déphasage introduit par la première traversée de l'échantillon provoque une révolution complète sur le cercle représentatif des vibrations transmises, une révolution complète sur la boucle décrit la dispersion en réflexion. Les figures (21) montrent que les états de polarisation des vibrations réfléchies subissent de très faibles variations azimutales (moins de 20°) mais de larges variations d'ellipticité ($0 < \eta \leq 45^\circ$).

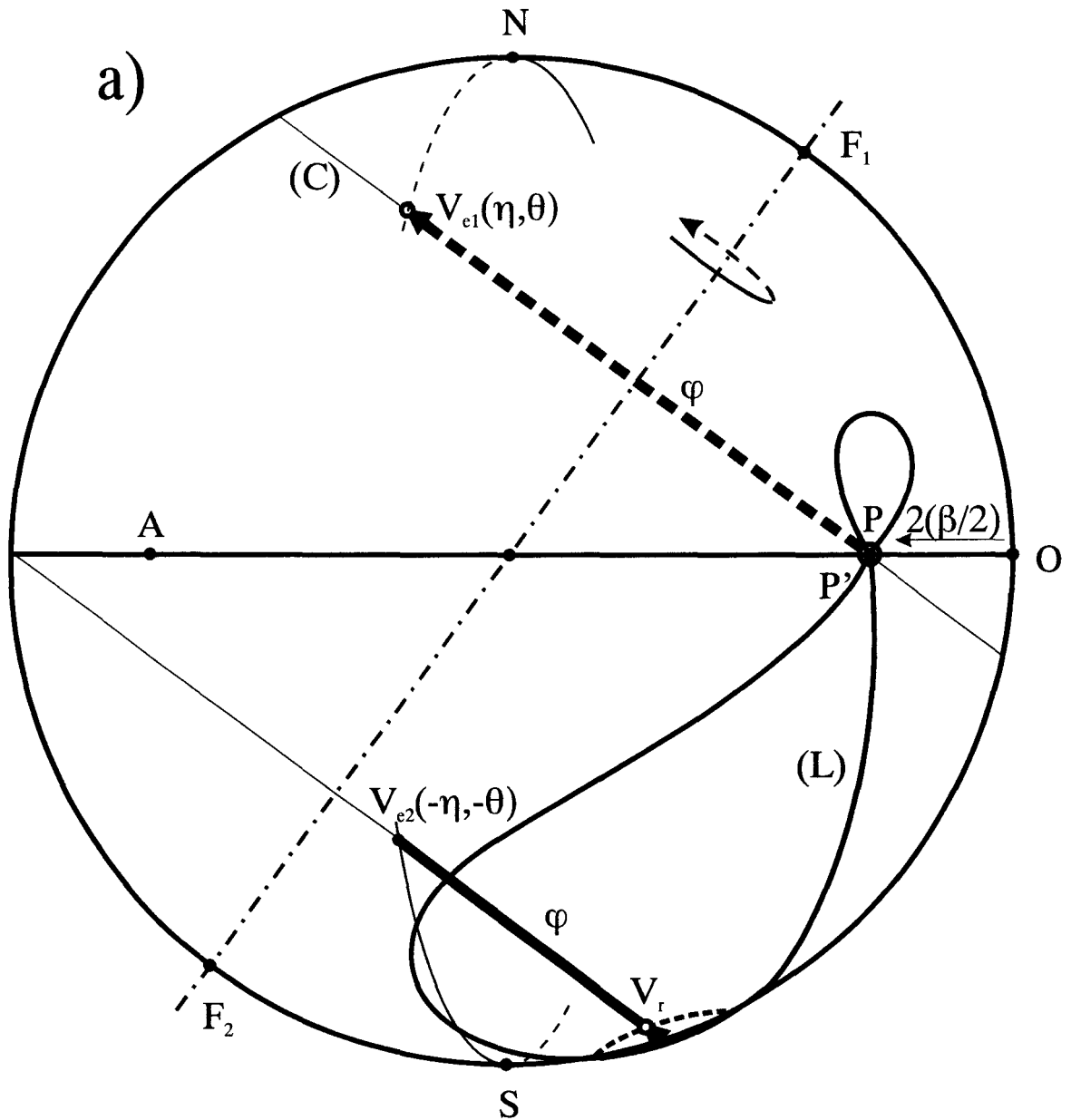
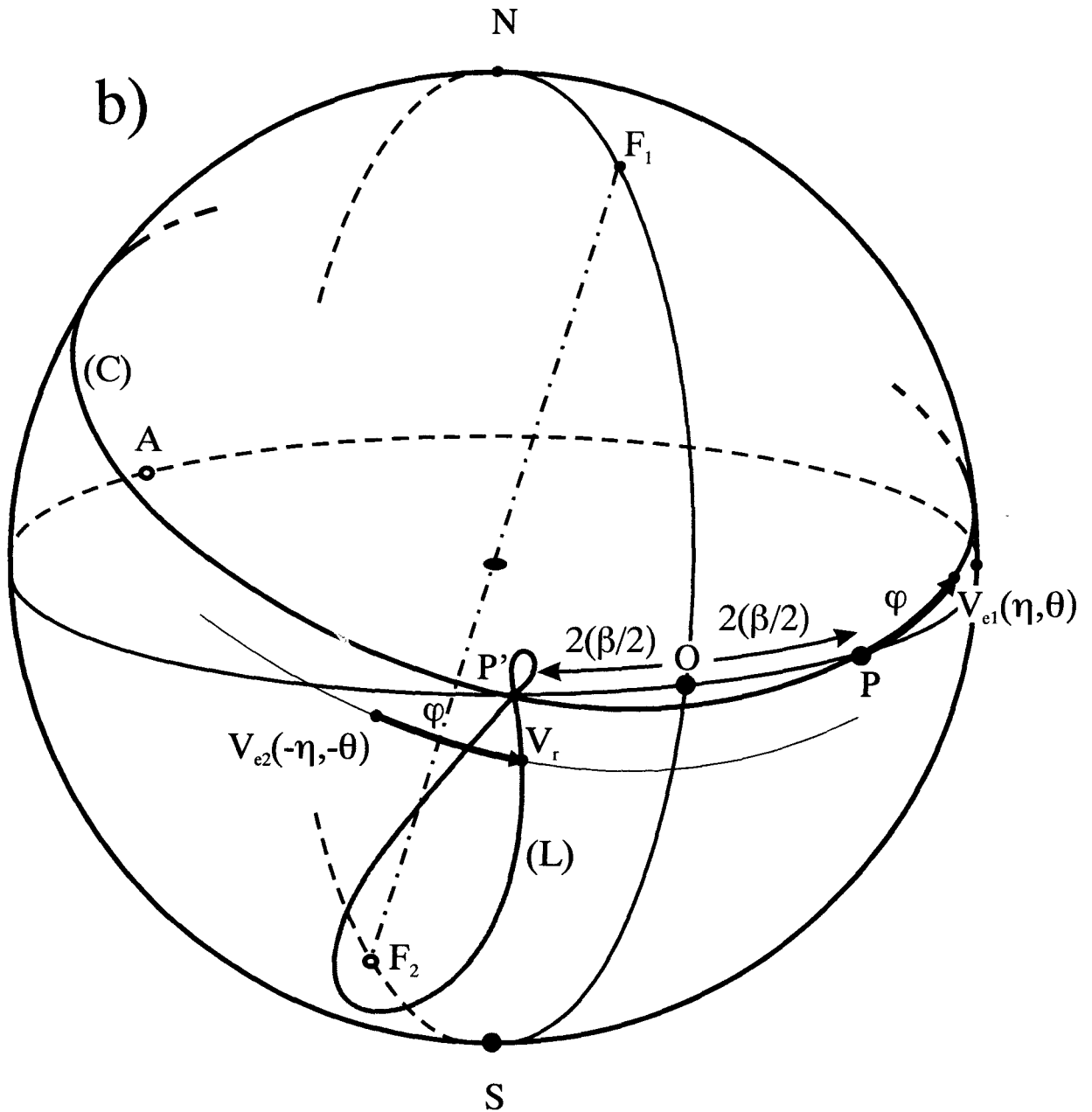


Figure 21 : Représentation géométrique de Poincaré sous deux angles de vue différents pour une vibration incidente polarisée selon la direction de frottement.

a) Projection plane des phénomènes observés et b) représentation en relief. L'orientation du grand axe de la vibration itérative (F_1) est choisie comme origine des azimuts O . P est le point représentatif de la vibration linéaire incidente (derrière la sphère sur la figure (a)). Une rotation d'angle φ (retard de phase introduit pour une traversée de l'échantillon) autour du diamètre $[F_1, F_2]$ donne la vibration V_{e1} transmise par l'échantillon.



Lors de la réflexion diélectrique, V_{e1} devient V_{e2} (voir texte). V_{e2} subit la même rotation φ que V_{e1} autour du diamètre $[F_1, F_2]$: V_r représente la vibration réfléchie par l'échantillon. (C) est le lieu des vibrations transmises -suivant les valeurs de $\varphi(\lambda)$ - et (L) celui des vibrations réfléchies. L'intensité de la lumière réfléchie après la traversée de l'analyseur A est proportionnelle au carré de la longueur du segment $[PV_r]$. Pour les phases TGB, les points F_1 et F_2 sont très proches des pôles, la boucle de l'hémisphère Nord est quasiment inexistante et les points P' (cf b), O et P sont très proches.

Les calculs théoriques et les simulations numériques ont montré que le déphasage introduit entre les vibrations itératives (F_1) et (F_2) par une traversée de l'échantillon ($\varphi \approx N(\arg\alpha_1(\lambda) - \arg\alpha_2(\lambda))$) varie fortement sur l'intervalle spectral d'analyse ($\varphi_{\text{Max}} - \varphi_{\text{min}} \geq 3 \times 2\pi$): le cercle décrivant les vibrations transmises et la boucle décrivant les vibrations réfléchies sont donc parcourues à plusieurs reprises (au moins 3 fois) quand λ traverse la bande spectrale visible : l'intensité I des lumières transmise et réfléchié décrit donc des maxima et minima quand λ varie (on rappelle que I est proportionnel au carré de la longueur du segment $[PV(\lambda)]$).

Ces résultats qualitatifs sont en accord avec les résultats numériques et les mesures expérimentales (modulations de l'intensité réfléchié).

3 - 4 - 2 - D'autres situations expérimentales

La méthode de la sphère de Poincaré permet la description qualitative des phénomènes rencontrés dans la situation où $\xi = 0$. Le bon accord entre les résultats expérimentaux, les calculs théoriques et cette méthode semble montrer qu'on peut ainsi étudier d'autres situations expérimentales : quand la lumière incidente est polarisée linéairement à $\xi = 45^\circ$ de la direction de frottement des lames, la traversée des N blocs de l'échantillon introduit le même déphasage entre les vibrations itératives que dans le cas $\xi = 0$: les points représentatifs des vibrations transmises forment un arc de cercle centré sur le diamètre $[F_1 F_2]$: les variations d'intensité des vibrations transmises dans le cas $\xi = 45^\circ$ sont similaires à celles rencontrées dans le cas $\xi = 0$ (Figure 22). Par contre, la simple boucle décrivant les états de polarisation des vibrations réfléchies dans le cas $\xi = 0$ s'est transformée en deux boucles d'amplitudes importantes dirigées vers les points F_1 et F_2 formant une sorte de "huit" centré sur l'équateur à l'azimut $(\frac{\pi}{2} - \beta)$ opposé à l'azimut de P .

Chaque rotation complète sur le cercle décrivant la lumière transmise provoque une révolution complète sur les boucles décrivant les phénomènes réfléchis : en réflexion, l'amplitude de la lumière transmise par l'analyseur décrit deux fois plus d'extrema que dans le cas $\xi = 0$. Cette constatation est en parfait accord avec les observations expérimentales montrant la séparation en deux des ondulations (Figure 15).

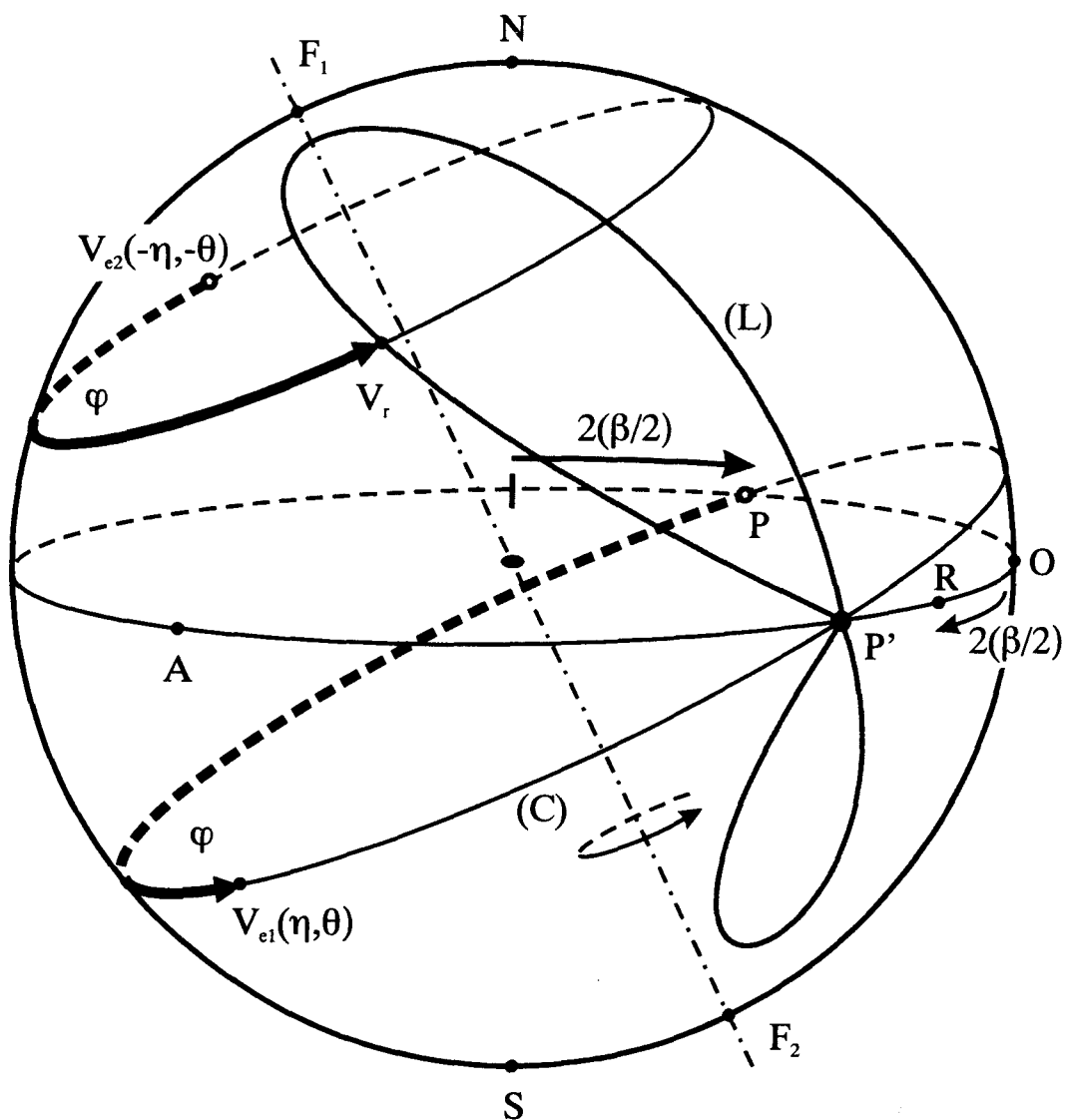


Figure 22 : Localisation sur la sphère de Poincaré des vibrations réfléchies par un échantillon TGB quand la vibration incidente est polarisée à $\xi = 45^\circ$ de la direction de frottement des lames. L'orientation du grand axe de la vibration itérative (F_2) est choisie comme origine des azimuts O . R (azimut $= -2 \frac{\beta}{2}$) représente la direction de frottement (voir texte). La vibration linéaire incidente, orientée à 45° de la direction de frottement est symbolisée par le point P d'azimut : $2(45^\circ - \frac{\beta}{2})$. Une rotation d'angle φ (retard de phase pour une traversée de l'échantillon) autour du diamètre $[F_1, F_2]$ donne la vibration V_{e1} transmise par l'échantillon. Lors de la réflexion diélectrique, V_{e1} devient V_{e2} (voir texte). V_{e2} subit la même rotation φ que V_{e1} autour du diamètre $[F_1, F_2]$, ce qui conduit au point V_r symbolisant la vibration réfléchie par l'échantillon. (C) est le lieu des vibrations transmises -suivant les valeurs de φ (λ)- et le lieu (L) des vibrations réfléchies est composé de deux boucles. L'intensité de la lumière réfléchie après traversée de l'analyseur A est proportionnelle au carré de la longueur du segment $[PV_r]$.

Quand la vibration incidente est polarisée selon la direction de frottement ($\xi = 0$), elle est essentiellement décomposée sur la vibration itérative (F_1) : les points représentatifs des vibrations réfléchies sont sur une boucle orientée dans la direction du point F_2 . De la même manière, si la vibration incidente est polarisée perpendiculairement à la direction de frottement, elle est essentiellement décomposée sur la vibration itérative (F_2) et on obtient une boucle orientée vers le point F_1 : les ellipticités des vibrations réfléchies sont opposées et l'analyseur transmet le même type de distribution spectrale.

Quand la vibration incidente est orientée à $\xi = 45^\circ$ par rapport à la direction de frottement, elle est décomposée de manière quasi semblable sur les deux vibrations itératives (F_1) et (F_2) : on observe le dédoublement de la boucle $V_r(\lambda)$ et la distribution spectrale présente deux fois plus d'ondulations que dans le cas $\xi = 0$.

Les cas intermédiaires ($0 < \xi < 45^\circ$) sont en accord avec les deux cas précédents : l'augmentation de ξ dans l'intervalle $[0, 45^\circ]$ entraîne l'apparition progressive du 2nd pic (et de la 2nde boucle sur la sphère) ; à $\xi = 45^\circ$, ce 2nd pic (2nde boucle) possède environ la même amplitude que le pic initial.

4 - Conclusions

Malgré les performances du montage spectroscopique mis en place, les bandes de réflexion sélective prévues n'ont pu être mises en évidence : elles n'existent pas ou sont trop faibles pour être détectées.

Ce résultat manifeste les très faibles modulations de torsion subies par le directeur le long de l'axe des phases "TGB".

En ce qui concerne la structure TGB de type smectique C, l'absence de bandes de réflexion sélective valide les deux modèles proposés sans qu'elle nous permette de trancher en faveur de l'un ou l'autre : dans chaque modèle (TGB_C et MGB_C) la torsion de la structure peut être profondément répartie dans les blocs smectiques grâce aux possibilités de basculement moléculaire qu'offre le cône smectique. La structure TGB de type C apparaît donc, au niveau moléculaire, comme une structure continument torsadée, proche de celle d'un cholestérique.

Pour la phase TGB_A, l'absence des bandes de réflexion sélective peut être simplement dûe aux ordres de grandeur des paramètres définissant la structure : des résultats récents [Navailles, 1998] ont montré que le nombre de blocs par pas

est élevé ($40 < N < 60$), rejetant ainsi les bandes réfléchies dans l'UV, ce qui les rend indétectables par notre dispositif.

Dans la structure TGB_A , il est difficile d'expulser la torsion à l'intérieur des blocs comme en TGB_C mais l'augmentation du nombre de blocs par pas permet une diminution importante de l'angle de rotation entre blocs successifs et augmente le nombre de joints de grain : la structure adopte ainsi une torsion très faiblement modulée.

Ces considérations structurales, que confirme l'absence de bandes de réflexion sélective, montrent que la notion de "blocs" TGB concerne uniquement les couches smectiques : la structure s'arrange pour que le directeur moléculaire subisse le minimum de perturbations (notamment aux joints de grain), assurant ainsi une quasi-continuité de la torsion nématique. La rupture des couches smectiques apparaît alors comme nécessaire pour assurer cette continuité. Les perturbations qui subsistent sont trop faibles pour entraîner l'existence de bandes de réflexion sélective d'intensité détectable.

La seule possibilité d'avoir une manipulation concluante réside dans l'utilisation d'un composé :

- 1) à phase TGB_A ,
- 2) de grand pas de torsion,
- 3) à faible nombre de blocs par pas,

Ces deux dernières conditions semblant difficiles à réaliser simultanément.

L'étude expérimentale des échantillons TGB a montré la présence de phénomènes optiques anomaux entre polariseur et analyseur croisés en réflexion caractérisés par une forte dispersion spectrale de l'intensité réfléchie. Ces phénomènes dépendent fortement de la température qui régit les évolutions du pas de torsion et du nombre de blocs par pas.

Le calcul théorique proposé pour la propagation de la lumière à travers les échantillons permet de reproduire de façon satisfaisante les spectres obtenus expérimentalement. La comparaison des courbes théoriques et expérimentales permet d'atteindre les variations du pas de torsion avec la température pour chaque composé étudié mais ne permet pas d'obtenir le nombre de blocs par pas : les phénomènes observés sont principalement dûs à la structure hélicoïdale des phases TGB, leur aspect discontinu (en blocs) apparaissant moins déterminant. Ce résultat est à mettre en relation avec la description des phases TGB proposant une structure à torsion quasi-continue dont le comportement optique doit être proche de celui d'un cholestérique. Des manipulations sont d'ailleurs prévues pour

réaliser l'étude expérimentale de la lumière réfléchiée par une phase cholestérique de grand pas afin de comparer les spectres ainsi obtenus aux spectres TGB.

Une seconde méthode -géométrique de Poincaré- appliquée aux vibrations itératives, permet une explication qualitative des phénomènes observés dans diverses situations : elle confirme que les modulations d'intensité sont essentiellement dues à des variations d'ellipticité engendrées par la biréfringence elliptique des milieux considérés.

Le bon accord entre calcul et résultats expérimentaux confirme la validité de l'approche théorique basée sur la notion des vibrations itératives. Beaucoup de phases liquides cristallines possèdent une structure torsadée en couches (phases smectiques) sur lesquelles cette technique peut s'appliquer. La méthode de calcul décrite dans ce chapitre offre donc de larges possibilités d'applications, spécialement pour de récentes structures smectiques encore mal élucidées telles que les phases $S_C^* \alpha$ qui font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

*Contribution à l'étude structurale de la
phase Sc^*_α*

La phase $S_{C^*_{\alpha}}$ apparaît habituellement entre la phase ferro, antiferro ou ferri et la phase S_A . Sa structure est encore mal connue, on peut résumer ainsi l'état des connaissances actuelles concernant celle-ci :

- Des mesures de diffraction X ont montré l'inclinaison des molécules au sein des couches [Takanishi, 1991] : l'angle de tilt par rapport à la normale aux couches pour le composé MHPOBC varie de $\theta \cong 13^\circ$ à basse température c'est à dire à la transition $S_{C^*} - S_{C^*_{\alpha}}$, à $\theta = 10^\circ$ à haute température à l'approche de la transition $S_{C^*_{\alpha}} - S_A$. L'inclinaison des molécules est donc plus faible que dans la majorité des phases inclinées communément rencontrées. Cette inclinaison peut aussi chuter fortement à l'approche de la phase S_A [Cluzeau, 1995].

- Des mesures électrooptiques, elles-aussi réalisées par Takanishi et al [Takanishi, 1991], ont montré un comportement électrooptique semblable à celui d'une phase ferriélectrique à basse température et antiferroélectrique à haute température. Ces phénomènes laissent supposer de fortes variations de l'azimut des molécules entre couches successives. Le caractère ferriélectrique a été confirmé par d'autres techniques expérimentales : mesures de l'angle d'inclinaison en fonction de l'amplitude d'un champ sinusoïdal [Hiraoka, 1991] et conoscopie sous champ [Philip, 1994] [Isozaki, 1992]. Le caractère antiferroélectrique a lui-aussi été confirmé par la méthode précédente [Isozaki, 1992] ainsi que par des mesures ellipsométriques effectuées sur des films suspendus d'épaisseurs différentes [Bahr, 1995].

- Les méthodes optiques (notamment la mesure du pouvoir rotatoire et l'étude de la réflexion sélective) permettent de détecter facilement la transition $S_{C^*} - S_{C^*_{\alpha}}$, mais elles ne détectent pas la transition $S_{C^*_{\alpha}} - S_A$ qui est parfaitement continue [Philip, 1994 et 1995] ; si une hélice existe en phase $S_{C^*_{\alpha}}$, les résultats montrent que le pas doit être très faible (inférieur à $0,2 \mu\text{m}$).

Cette hélicité a été mise en évidence par l'observation de franges très serrées [Laux, 1996] dont l'existence est liée aux variations d'ellipticité de la lumière se propageant dans le cristal-liquide : les résultats obtenus sont essentiellement qualitatifs. On peut noter que ces franges apparaissent uniquement dans des conditions expérimentales très particulières que nous rappellerons dans le paragraphe suivant.

Nous proposons d'appliquer à la phase $S_{C^*_{\alpha}}$ le formalisme des piles de lames biréfringentes validé par les chapitres I et II pour décrire les phénomènes observés et tenter une exploitation quantitative des résultats obtenus.

1 - Mise en évidence d'une périodicité optique :

1 - 1 - Les phénomènes de périodicité optique

Sur les gouttes à surface libre de phases torsadées, on observe entre polariseurs croisés (en phase N^* notamment) la présence de deux types de franges : des franges larges et immobiles lorsqu'on tourne la préparation qui sont dues au pouvoir rotatoire (chaque frange correspond à une rotation du plan de polarisation multiple de π) et des franges étroites, mobiles lorsqu'on tourne l'échantillon [Brunet, 1988], dites franges de Friedel qui sont provoquées par des oscillations d'ellipticité de la lumière.

La présence de ces franges s'explique en considérant l'action de la structure torsadée sur une vibration incidente dans la direction de l'axe de torsion [Isaert, Thèse, 1980] [Isaert, 1980] [Vallat, 1977] : Cette vibration peut être décomposée sur les deux vibrations dites favorisées introduites par De Vries [De Vries, 1951] ; celles-ci sont associées à des indices (n' et n'') de propagation différents ; leurs expressions en fonction du pas de torsion et de la longueur d'onde peuvent être déterminées par résolution des équations de Maxwell dans le repère tournant :

Pour $p < \frac{2\lambda}{\Delta n}$ et $p \neq \frac{\lambda}{n}$, on obtient [Laux, 1997] [Isaert, 1980]

$$n' \approx n + \frac{\lambda}{p} + \frac{1}{8} \frac{\Delta n^2}{n} \frac{1 + \frac{\lambda}{np} + \frac{np}{\lambda}}{1 + \frac{\lambda}{np}} \approx n + \frac{\lambda}{p} + O\left(\frac{\Delta n}{n}\right) \quad (1)$$

$$n'' \approx n - \frac{\lambda}{p}$$

Pour les phases SC^*_α -de pas de torsion très petits- les vibrations favorisées sont quasi-circulaires : pour une épaisseur e de cristal-liquide traversée, le pouvoir rotatoire subi par la lumière incidente s'exprime par la relation :

$$\Omega.e = \left[\frac{\pi}{\lambda} (n'' - n') + \frac{2\pi}{p} \right] e \quad (2)$$

où $\frac{2\pi}{p} e$ représente la rotation de la structure.

Au premier ordre en $\frac{\Delta n}{n}$, Ω_e est très faible : la rotation de la structure annule l'activité optique dans le repère mobile.

Quant aux franges de Friedel, elles sont dûes au caractère légèrement elliptique des vibrations favorisées : la vibration émergente est en général elliptique, d'ellipticité variable selon l'épaisseur traversée. Quand le déphasage $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n' - n'')e$ entre les deux composantes favorisées est multiple de 2π , on retrouve la vibration incidente. A partir des expressions de n' et n'' (1), on obtient facilement :

$$\phi \approx 2\pi \frac{e}{(p/2)} \quad (3)$$

Entre polariseur et analyseur croisés, les variations d'épaisseur provoquant les franges sombres et claires ont donc une période proche de $\frac{p}{2}$.

Ces franges de Friedel apparaissent quand la lumière incidente se propage dans la direction de l'axe de torsion : pour les phases smectiques inclinées (comme la phase $S_C^* \alpha$), cela nécessite une orientation pseudo-homéotrope des molécules aux faces de la préparation. Dans ce cas -comme pour la phase S_C^* - la biréfringence est nettement plus faible qu'en phase N^* : on observe les mêmes phénomènes mais l'amplitude des franges de Friedel et donc leur contraste sont beaucoup plus faibles.

En transmission, les franges de Friedel apparaissent sur les gouttes à surface libre en phase N^* observées entre polariseurs croisés ; il n'en est pas de même pour la phase $S_C^* \alpha$: l'amplitude des franges d'ellipticité est trop faible et la texture des gouttes reste semblable à celle des gouttes observées en phase S_A (lisse et noire).

L'étude menée au chapitre précédent (Ch II, § 3 - 4) à l'aide de la méthode de la sphère de Poincaré appliquée aux structures TGB a montré que les phénomènes observés en transmission (pouvoir rotatoire associé à des variations d'ellipticité) se reproduisent avec la même périodicité en réflexion (on se souvient qu'une révolution sur le cercle décrivant les phénomènes transmis provoque une révolution sur la (les) boucle(s) décrivant les phénomènes réfléchis). Un calcul [Laux, 1997] basé lui-aussi sur la représentation géométrique de Poincaré montre que l'amplitude des variations d'ellipticité observées en

lumière réfléchi est doublée par rapport à l'observation en lumière transmise. L'observation en lumière réfléchi n'est toutefois pas encore suffisante pour mettre en évidence les franges recherchées : il est nécessaire d'insérer une lame $\frac{\lambda}{4}$ avant l'analyseur pour obtenir un contraste suffisant ; cette lame transforme les fluctuations d'ellipticité de la vibration émergente en modifications d'azimut d'une vibration rectiligne, plus aisément décelables avec un analyseur. En décroissant légèrement l'analyseur, on observe alors des franges grises peu contrastées.

Cette technique permet la mise en évidence qualitative de la périodicité optique provoquée par l'hélicité des phases $S_C^*\alpha$. Pour obtenir une mesure quantitative de cette périodicité, il est nécessaire de connaître les variations d'épaisseur des gouttes observées. Cet étalonnage est réalisé grâce aux franges de "coin" créées par la lame mince de cristal-liquide : sous incidence normale, les rayons lumineux polychromatiques sont réfléchis par les dioptres "cristal-liquide-verre" et "air-cristal-liquide", provoquant l'apparition de franges colorées situées aux épaisseurs :

$$e = \frac{k\lambda}{2n} \quad (4)$$

avec n indice de réfraction moyen du cristal-liquide.

Ces franges de coin se manifestent sous la forme d'alternance de couleurs caractéristiques essentiellement verte et rose (teintes sensibles). Pour la couleur verte ($\lambda = 0,546 \mu\text{m}$), la variation d'épaisseur entre deux franges vaut environ $0,18 \mu\text{m}$. On peut noter qu'il est possible d'obtenir jusqu'à 5 franges de coin, permettant ainsi d'étalonner des gouttes jusqu'à une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$.

Comme les deux systèmes de franges (Friedel et coin) sont liés à l'épaisseur des échantillons, ils restent parallèles : on mesure la période optique en dénombrant les franges de Friedel situées dans une frange de coin.

1 - 2 - Protocole expérimental utilisé

Le produit est déposé sur une lame de verre préalablement frottée unidirectionnellement sur un velours enduit de pâte de diamant de manière à favoriser une orientation préférentielle des molécules sur la lame. Les composés étudiés ont généralement une tendance naturelle à adopter une géométrie pseudo-homéotrope : l'utilisation de tensio-actifs n'est donc pas nécessaire.

Pour obtenir des domaines homogènes où l'épaisseur de la goutte croît très lentement et de manière relativement monotone, il est aussi nécessaire de l'étaler à l'aide d'une petite spatule. Malgré cela, la topologie de la goutte ne permet pas toujours la réalisation des mesures dans de bonnes conditions.

L'observation est réalisée en réflexion entre polariseur et analyseur très légèrement décroisés (environ 4°) et une lame $\frac{\lambda}{4}$ est insérée dans le dispositif optique juste avant l'analyseur (cf paragraphe précédent).

La photo (1) visualise l'allure des échantillons exploités.

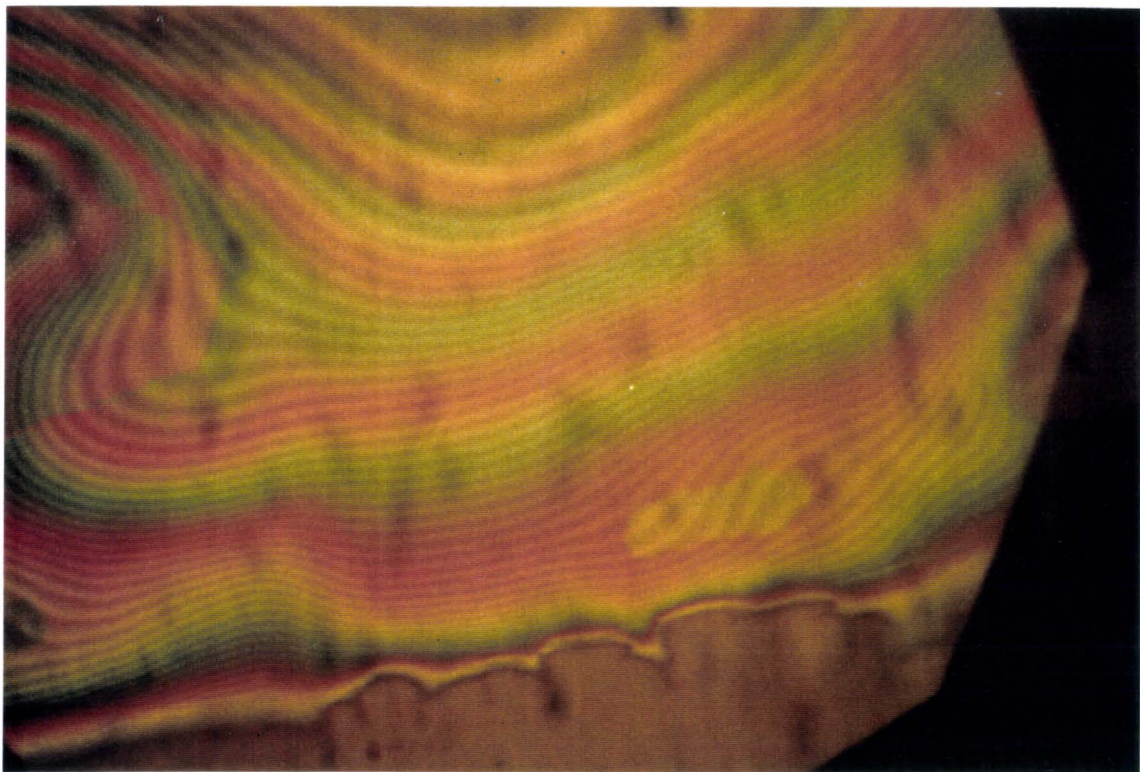


Photo 1 : Composé en phase $SC^*\alpha$. Les franges très colorées sont les franges de coin. Elles sont modulées par les lignes fines, qui sont les franges de Friedel.

2 - Explication du phénomène de périodicité optique grâce au formalisme des piles de lames biréfringentes

Les vibrations favorisées introduites par De Vries [De Vries, 1951] sont obtenues pour des milieux biréfringents à torsion continue. L'interprétation des franges de Friedel observées sur les gouttes n'est donc valable que pour des variations faibles d'angle azimutal entre couches successives compatibles avec

des pas de torsion importants. Dans le cas de la phase SC^*_α , les comportements ferri et antiferroélectrique observés montrent que cet angle azimutal peut varier très fortement avec la température (entre 0 et π), limitant ainsi la validité d'application de la théorie de De Vries.

Par contre, l'utilisation du formalisme des piles hélicoïdales de lames biréfringentes validé par les études menées dans les chapitres I et II doit permettre d'explorer toutes les situations structurales possibles : G. Joly a montré [Joly, 1984] que cette méthode d'analyse s'applique aux systèmes biréfringents hélicoïdaux discrets quelque soit l'angle d'empilement.

2 - 1 - Vibrations itératives : origine d'une périodicité

Les propriétés des vibrations itératives décrites au chapitre I restent inchangées, bien entendu en calculant les valeurs numériques à l'aide des ordres de grandeur connus des paramètres définissant la structure des phases SC^*_α . Nous décrivons d'abord l'allure des vibrations itératives pour ensuite nous intéresser aux déphasages qui leurs sont associés. L'utilisation de la méthode géométrique de la sphère de Poincaré permettra alors de comprendre l'origine des phénomènes observés.

* Description des vibrations itératives

Dans notre modèle d'analyse, les vibrations itératives sont toujours elliptiques et localisées aux dioptries séparant deux couches successives. Leurs grands axes sont situés sur les bissectrices des angles formés par les lignes neutres des couches consécutives. Ces lignes neutres sont définies par la projection des molécules dans le plan des couches. La figure (1) permet la visualisation des indices de réfraction définissant la biréfringence des couches smectiques : n_o est l'indice ordinaire et $n(\theta)$ est tel que :

$$\frac{1}{n(\theta)} = \sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}} \quad (5)$$

où n_e est l'indice extraordinaire.

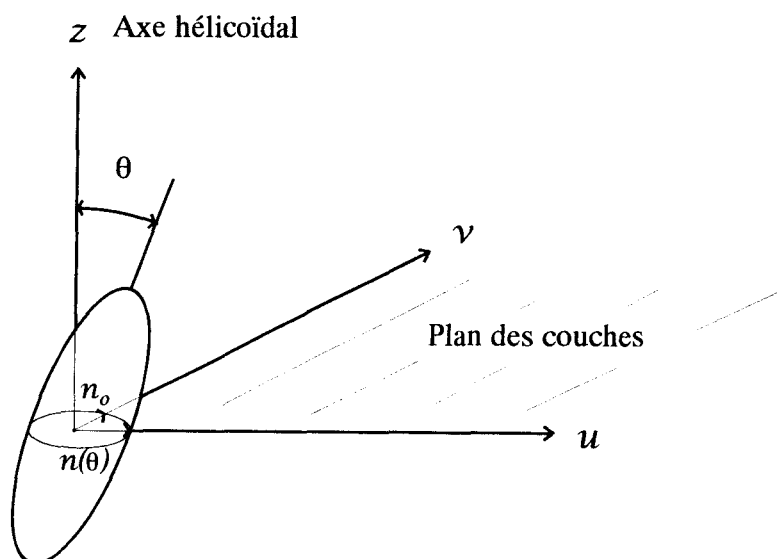


Figure 1 : Visualisation de la biréfringence (indices n_0 et $n(\theta)$) dans le plan des couches smectiques. La direction u est choisie selon la direction de projection des molécules.

La connaissance de l'angle de tilt θ des molécules au sein des couches permet la détermination de l'indice $n(\theta)$. Cluzeau et al [Cluzeau, 1995] et Takanishi et al [Takanishi, 1991] ont montré par diffraction RX sur des composés différents que l'angle de tilt en phase $S_C^* \alpha$ est proche de 10° ; il n'est pas constant sur l'intervalle de température des phases $S_C^* \alpha$: il chute fortement à l'approche de la phase S_A .

En prenant un angle de tilt moyen de 10° , et des indices n_o et n_e égaux à 1,5 et 1,65, l'indice $n(\theta)$ vaut $n(\theta) \cong 1,504$. La biréfringence définie dans le plan des couches est donc très faible : $\Delta n = n(\theta) - n_o \cong 0,004$; elle devient quasiment nulle à l'approche de la phase S_A , provoquant la quasi-disparition des franges.

La figure (5) du chapitre I fournit l'évolution de l'ellipticité des vibrations itératives en fonction du déphasage $2\Delta\phi$ d'une couche biréfringente. Dans le cas des phases $S_C^* \alpha$, compte tenu de la très faible biréfringence calculée ci-dessus, ce déphasage vaut :

$$2\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \cong \frac{\pi}{14000} \quad (6)$$

pour des couches d'épaisseur $d \cong 50 \text{ \AA}$ et au centre du visible ($\lambda \cong 0,546 \text{ \mu m}$). On peut ainsi considérer que $2\Delta\phi \cong 0$ et donc que les ellipticités des vibrations itératives sont proches de 45° (Fig (5) du Ch I) : elles sont quasiment circulaires, quelques soient les variations d'angle azimutal entre couches successives.

* Déphasages associés

Les vibrations itératives ainsi définies subissent, lors du passage d'un dioptre au suivant, un déphasage et une atténuation décrits par chacun des coefficients itératifs $\alpha_{1,2}$ qui leur sont associés.

Dans la suite, nous ne tiendrons pas compte des phénomènes de réflexion sélective car ils sont situés hors du domaine spectral visible qui nous intéresse dans le cadre de cette étude. Les coefficients itératifs conservent un module unité et seuls les déphasages associés aux vibrations itératives subissent des variations : il faut considérer les arguments des valeurs propres $\alpha_{1,2}$ qui ont pour expression (Equation (5) du Chapitre I) :

$$\alpha_{1,2} = \exp(i \psi_{1,2}) \quad (7)$$

Le déphasage introduit entre les deux vibrations itératives lors de la traversée de l'échantillon est donc :

$$\Psi = N (\arg \alpha_1 - \arg \alpha_2) \quad (8)$$

où N est le nombre de couches smectiques traversées et $\arg \alpha_{1,2} = \psi_{1,2}$.

Comme au chapitre II, il est possible d'utiliser la représentation géométrique de la sphère de Poincaré (cf Ch II, § 3 - 4) pour comprendre l'origine des phénomènes observés : les vibrations itératives (F_1) et (F_2) sont quasi-circulaires, leurs points représentatifs sur la sphère sont donc situés près des pôles (Figure 2) ; la vibration incidente rectiligne est symbolisée par le point P .

La vibration transmise par l'échantillon se déduit de cette vibration incidente par rotation d'angle Ψ autour du diamètre $[F_1 F_2]$. Le lieu des points représentatifs des vibrations transmises par l'échantillon est le cercle (C) passant par P et centré sur le diamètre $[F_1 F_2]$, il est très proche de l'équateur.

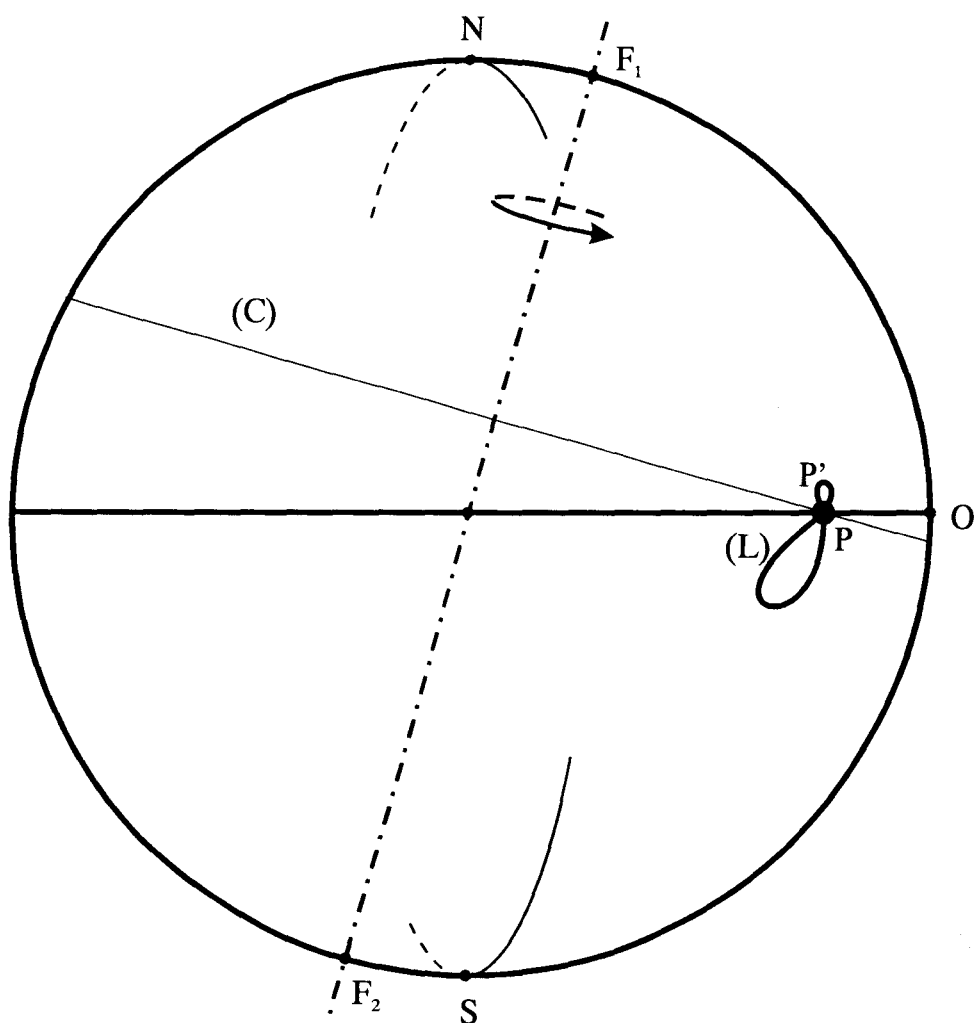


Figure 2 : Projection plane de l'action d'un empilement hélicoïdal de N couches smectiques en phase SC^*_α sur une vibration incidente rectiligne symbolisée par le point P (derrière la sphère). Les boucles (L) , de sommet P' (devant la sphère), contiennent les points représentatifs des vibrations réfléchies : la période optique observée en réflexion résulte des variations d'ellipticité correspondantes. L'orientation du grand axe d'une vibration itérative par rapport à la lame support est choisie comme origine des azimuts. Selon l'épaisseur d'échantillon traversée, les vibrations incidentes (P) et les lieux des vibrations réfléchies se déplacent sur l'équateur.

Pour obtenir les phénomènes observés en réflexion, on réalise les opérations déjà expliquées au Ch II : les points représentatifs des vibrations réfléchies par la préparation appartiennent à une boucle de sommet P' orientée vers les points F_1 ou F_2 . Chaque tour réalisé sur le cercle (C) représentant les

vibrations transmises provoque une révolution complète sur la boucle symbolisant les vibrations réfléchies. Comme dans le cas des phases TGB, nous sommes, là-aussi, en présence de variations d'ellipticité en réflexion de même période que les phénomènes pouvant être observés en transmission : dans ce cas, comme indiqué au Ch III, § 1 - 1 (formule 2), la rotation de repère compense presque exactement le pouvoir rotatoire dans le repère mobile. Seule se manifeste, par des fluctuations faibles d'ellipticité, l'inclinaison du cercle (C) sur l'équateur. En réflexion, l'amplitude des vibrations analysées subit de très faibles variations périodiques qui se traduisent par les franges peu contrastées à la surface des gouttes ; une rotation complète sur le cercle (C) définit la période des phénomènes observés : dans la suite, on ne tiendra donc compte que de la périodicité des phénomènes transmis pour décrire la périodicité des phénomènes réfléchis.

Chaque fois qu'une révolution est réalisée sur le cercle (C), on observera une frange sur l'échantillon : on obtient une interfrange chaque fois que Ψ est multiple entier de 2π soit :

$$\Psi = N (\arg \alpha_1 - \arg \alpha_2) = 2\pi k \quad (9)$$

En multipliant l'expression précédente par l'épaisseur d d'une couche smectique, on obtient :

$$Nd (\arg \alpha_1 - \arg \alpha_2) = 2\pi d.k$$

La variation d'épaisseur d'échantillon qui introduit k franges consécutives est donc :

$$L_k = \frac{2\pi d k}{(\arg \alpha_1 - \arg \alpha_2)} \quad (10)$$

Finalement, la "période optique", épaisseur correspondant à une interfrange, vaut :

$$L = \frac{2\pi d}{(\arg \alpha_1 - \arg \alpha_2)} \quad (11)$$

Le raisonnement ci-dessus devrait permettre, compte tenu des expressions de $\arg \alpha_{1,2}$ en fonction des paramètres de la structure, de déduire les variations d'angle azimutal (β) des mesures de périodicité optique à la surface des gouttes.

2 - 2 - Variation de la périodicité optique avec l'angle d'empilement

2 - 2 - 1 - Première approche

Un programme de calcul des valeurs propres α_i de la matrice itérative M (Ch I, § 2 - 1) permet d'obtenir les arguments des coefficients $\alpha_{1,2}$ associés aux itératives (F₁) et (F₂). L'application de ce calcul aux phases $S_{C^* \alpha}$ est effectuée avec les estimations des paramètres utiles déjà employées (Ch III, § 2 - 1) :

- l'épaisseur des couches $\cong 50 \text{ \AA}$
- l'angle de tilt qui intervient dans la détermination de $n(\theta)$ vaut $\theta \cong 10^\circ$
- les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire des molécules sont $n_o \cong 1,5$ et $n_e \cong 1,65$.

Les premières simulations numériques réalisées montrent que la différence des arguments des valeurs propres α varie comme 2β . Ce résultat est en accord avec les études analytiques précédemment menées au laboratoire [Joly, 1985] : les arguments des valeurs propres peuvent s'exprimer sous la forme approchée (Cf Ch I) :

$$\psi_{1,2} = \text{Arccos} \frac{y_{1,2}}{2} \cong \phi \pm \gamma \quad (12)$$

où $\gamma = \text{Arccos}[\cos \beta \cos \Delta\phi]$ et $\phi = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2) = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{n_o + n(\theta)}{2} \right) d$ est le déphasage moyen d'une couche smectique.

Pour les phases $S_{C^* \alpha}$, $\Delta\phi$ est très faible et γ s'assimile à β . La différence des arguments se réduit ainsi à la valeur obtenue numériquement : $\psi_1 - \psi_2 = 2\beta$, et la période optique (équation 11) à l'expression approchée :

$$L \cong \frac{2\pi d}{2\beta} = \frac{\pi d}{\beta} \quad (13)$$

La figure (3) schématise l'allure de la courbe représentant l'évolution de la périodicité optique L en fonction de la variation d'angle azimutal des molécules entre deux couches consécutives. L'intervalle $\left[0, \frac{\pi}{2}\right]$ suffit pour décrire toutes les situations structurales possibles ; en effet, seule la projection des molécules dans

le plan des couches importe (Figure 4) : la situation où β devient $\beta' \in \left[\frac{\pi}{2}, \pi \right]$ équivaut à la situation où $\beta = \beta' - \pi$; les courbes fonctions de l'angle azimutal seront symétriques par rapport aux verticales $\beta = \frac{\pi}{2}$ et $\beta = 0$.

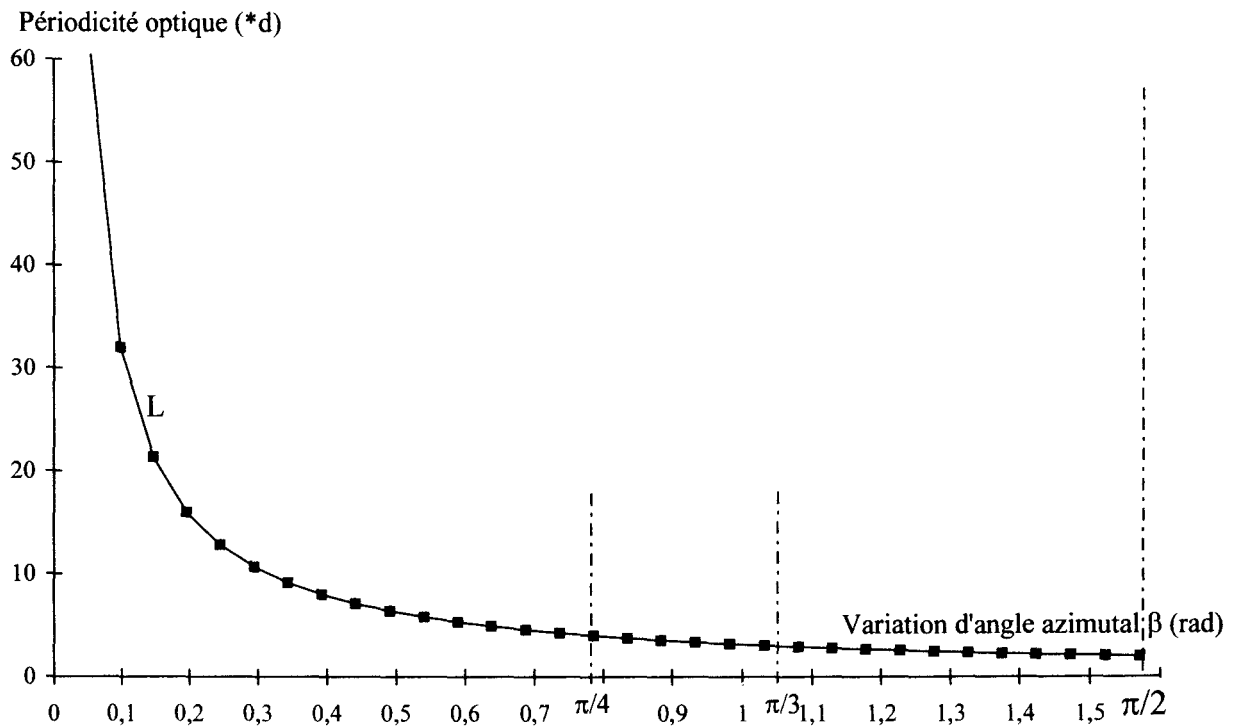


Figure 3 : Evolution de la périodicité optique L en fonction de la variation d'angle azimutal (β) de l'empilement hélicoïdal. La périodicité est exprimée en nombre de couches d'épaisseur d .

Pour les valeurs faibles de β , l'évolution de la période optique avec l'angle azimutal est semblable à celle qu'on aurait pu obtenir en utilisant la théorie de De Vries : la périodicité optique varie approximativement comme $\frac{p}{2}$; en effet d'après l'expression (13) de L , on a $L = \frac{2\pi d}{2\beta} = \frac{p}{2}$ puisque $\frac{2\pi}{\beta}$ représente le nombre de couches pour une rotation de 2π de la structure. Quand l'angle β croît, la périodicité optique est de plus en plus faible et devient rapidement du

même ordre de grandeur que l'épaisseur des couches smectiques. De nouveaux phénomènes optiques peuvent alors apparaître sous la forme d'une super-période.

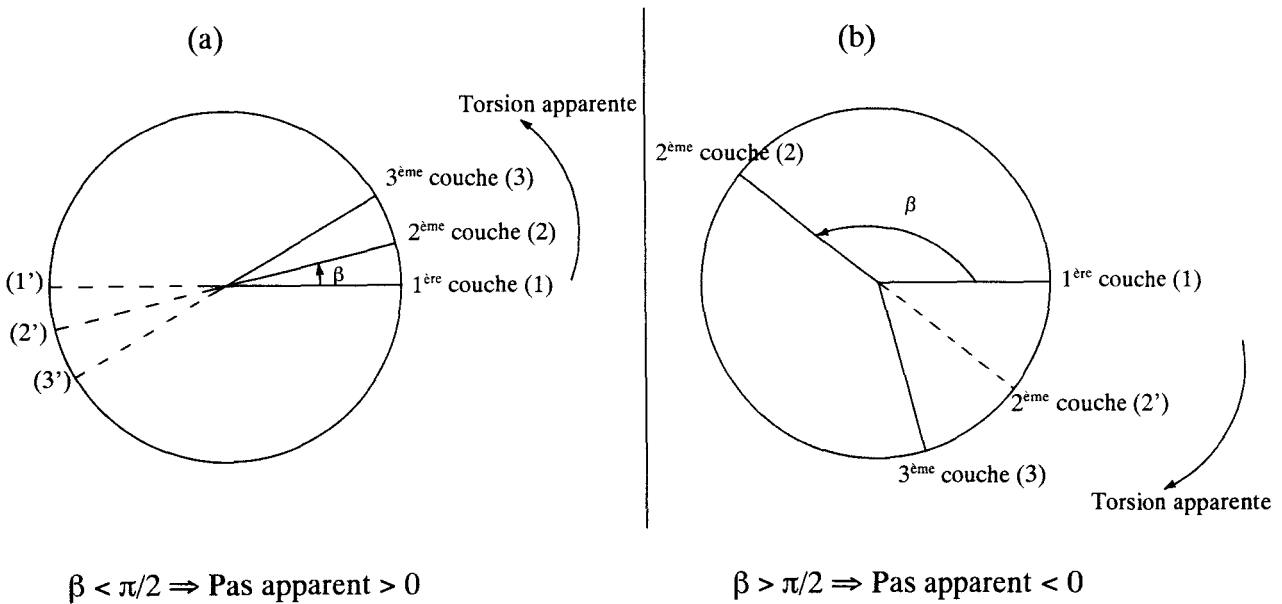


Figure 4 : Représentation d'empilements de couches smectiques vues de dessus.

a) La variation d'angle azimutal entre couches consécutives (β) est inférieure à $\pi/2$: la torsion décrite est choisie positive ; c'est le cas d'une phase SC^* classique.

b) L'angle β est supérieur à $\pi/2$: la projection des couches smectiques est équivalente pour des angles β et $\beta - \pi$ (la direction 2' est équivalente à la direction 2). Les directions 1, 2', 3, 4' forment une hélice unique où l'azimut varie de $\pi - \beta$ d'une couche à l'autre : c'est cette hélice qui est à l'origine de la périodicité optique. La torsion est alors négative, c'est le cas d'une phase SC^*A classique.

2 - 2 - 2 - La super-période optique

La période optique théorique qu'on doit observer quand β s'approche de $\frac{\pi}{2}$

vaut :

$$L = 2d + \varepsilon \quad (14)$$

où ε est faible ; elle ne correspond pas à un nombre entier de couches smectiques. Elle n'est en fait observable que lorsque l'épaisseur du bord de goutte traversée est multiple de L :

Considérons m périodes optiques, on a :

$$mL = m2d + m\varepsilon \quad (15)$$

Pour observer une frange résultant de la périodicité optique due à l'ellipticité des itératives, il est nécessaire de considérer un nombre entier de couches puisque l'épaisseur de la structure varie de manière discrète ($e = d, 2d, 3d\dots$). Il faut donc $m\varepsilon = d$ pour assurer la coïncidence exacte entre épaisseur réelle et périodicité optique (Figure 5).

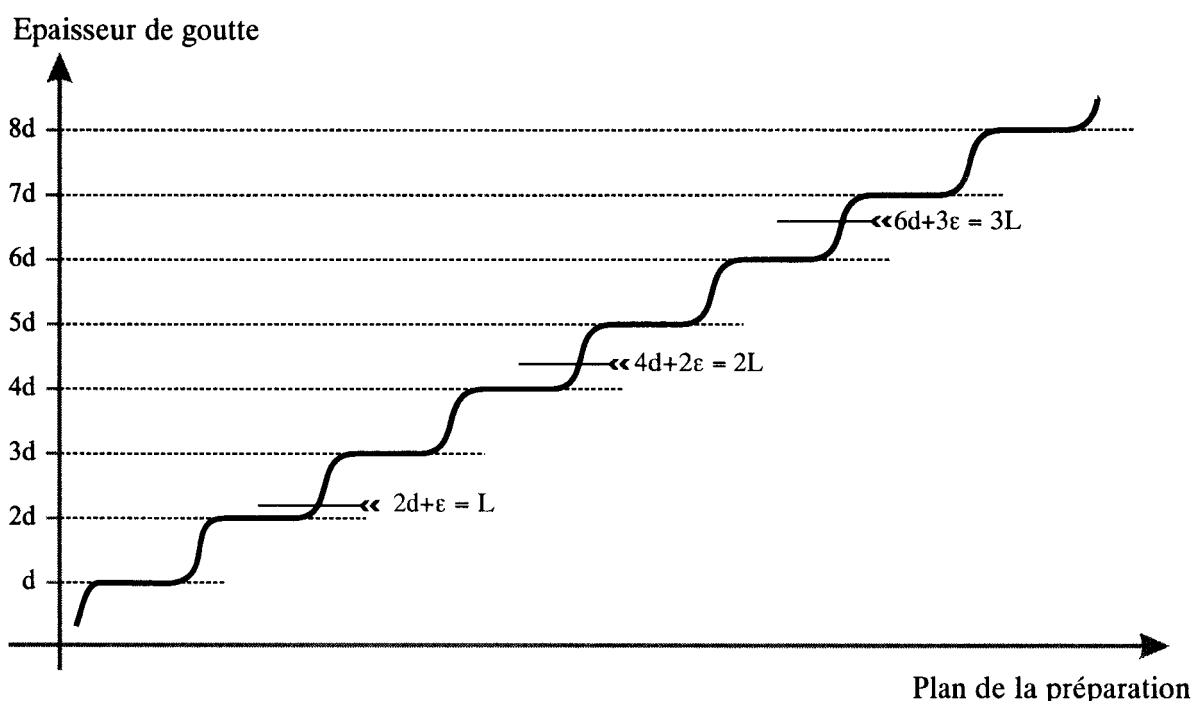


Figure 5 : Modélisation de l'augmentation d'épaisseur d'un bord de goutte en phase SC^*_α : l'épaisseur d'une couche smectique vaut d . La périodicité optique normale est schématisée ($L, 2L, 3L\dots$) : elle est visible lorsque les maxima (minima) d'intensité coïncident avec les surfaces planes de la goutte.

Les franges de périodicité optique existent uniquement aux épaisseurs $e = (2m + 1)d = m(2d + \varepsilon)$, la super-période optique observée expérimentalement est telle que :

$$\boxed{L' = mL} \text{ avec } m = \frac{d}{\varepsilon} \quad (16)$$

Pour $\beta \in \left[\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}\right]$, la période "normale" (Equation 13) est comprise entre $L = 3d$ et $L = 2d$: l'épaisseur ε est donc inférieure à d , ce qui donne naissance au phénomène de super-période $L' (> L)$. Plus on s'approche de $\frac{\pi}{2}$, plus ε est faible et plus la super-période L' est grande : on observe une divergence de la période optique à l'approche de $\frac{\pi}{2}$.

De plus, la super-période est calculée grâce à l'écriture de la période optique sous la forme $L = 2d + \varepsilon$ où ε est faible (β proche de $\frac{\pi}{2}$). Pour $\beta \leq \frac{\pi}{3}$, on a $L \geq 3d$: la période ne peut plus s'écrire sous la forme $L = 2d + \varepsilon$ avec $\varepsilon < d$. Les phénomènes de super-période optique seront donc observables uniquement pour $\beta \geq \frac{\pi}{3}$.

On peut aisément exprimer la super-période optique en fonction de l'angle β grâce à la combinaison des relations (14) et (16) après avoir exprimé ε sous la forme :

$$\varepsilon = L - 2d = 2d \left(\frac{\pi}{2\beta} - 1 \right)$$

soit

$$L' = \frac{d}{\varepsilon} L = \frac{2d^2}{\varepsilon} + d = d \left(\frac{2d}{\varepsilon} + 1 \right) = d \left(\frac{1}{\frac{\pi}{2\beta} - 1} + 1 \right) \quad (17)$$

Sa courbe représentative est schématisée en figure (6).

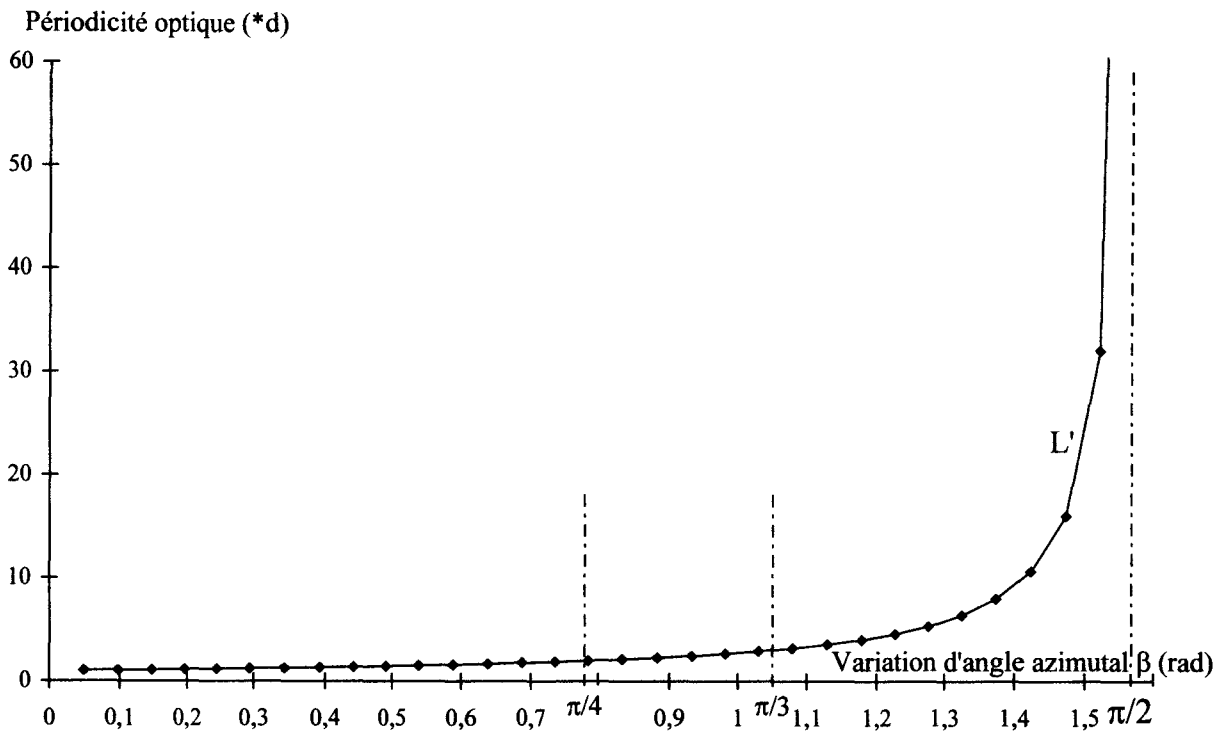


Figure 6 : Evolution de la super-période optique (L') en fonction de la variation d'angle azimutal (β) de l'empilement hélicoïdal. La super-période est exprimée en nombre de couches d'épaisseur d .

2 - 2 - 3 - Les différents domaines de périodicité optique

a - Description complète de la périodicité optique en fonction de l'angle azimutal

Les raisonnements précédents montrent l'existence de deux types de périodicité optique :

* Pour des variations faibles d'angle azimutal, on retrouve une période optique correspondant aux franges de Friedel déjà observées sur d'autres structures hélicoïdales (S_C^* ou N^* notamment) ; ces résultats peuvent aussi s'expliquer à l'aide de la théorie pseudo-continue de De Vries.

* Pour des variations importantes ($> \frac{\pi}{3}$ et proche de $\frac{\pi}{2}$) d'angle azimutal, la période devient très faible (du même ordre de grandeur que l'épaisseur des couches) et on observe alors un autre phénomène baptisé "super-période optique" se traduisant par la présence de franges dont l'écartement augmente à l'approche de $\beta = \frac{\pi}{2}$.

La figure (7) rassemble ces deux approches pour fournir l'évolution de la périodicité optique observable sur le domaine $[0, \pi]$ de variation de l'angle azimutal. Comme indiqué plus haut, la courbe est symétrique par rapport à la verticale $\beta = \frac{\pi}{2}$. Le profil obtenu sur l'intervalle $[0, \frac{\pi}{2}]$ résulte de la combinaison des courbes $L(\beta)$ et $L'(\beta)$ qui se coupent en $[\beta = \frac{\pi}{3}, L = L' = 3d]$.

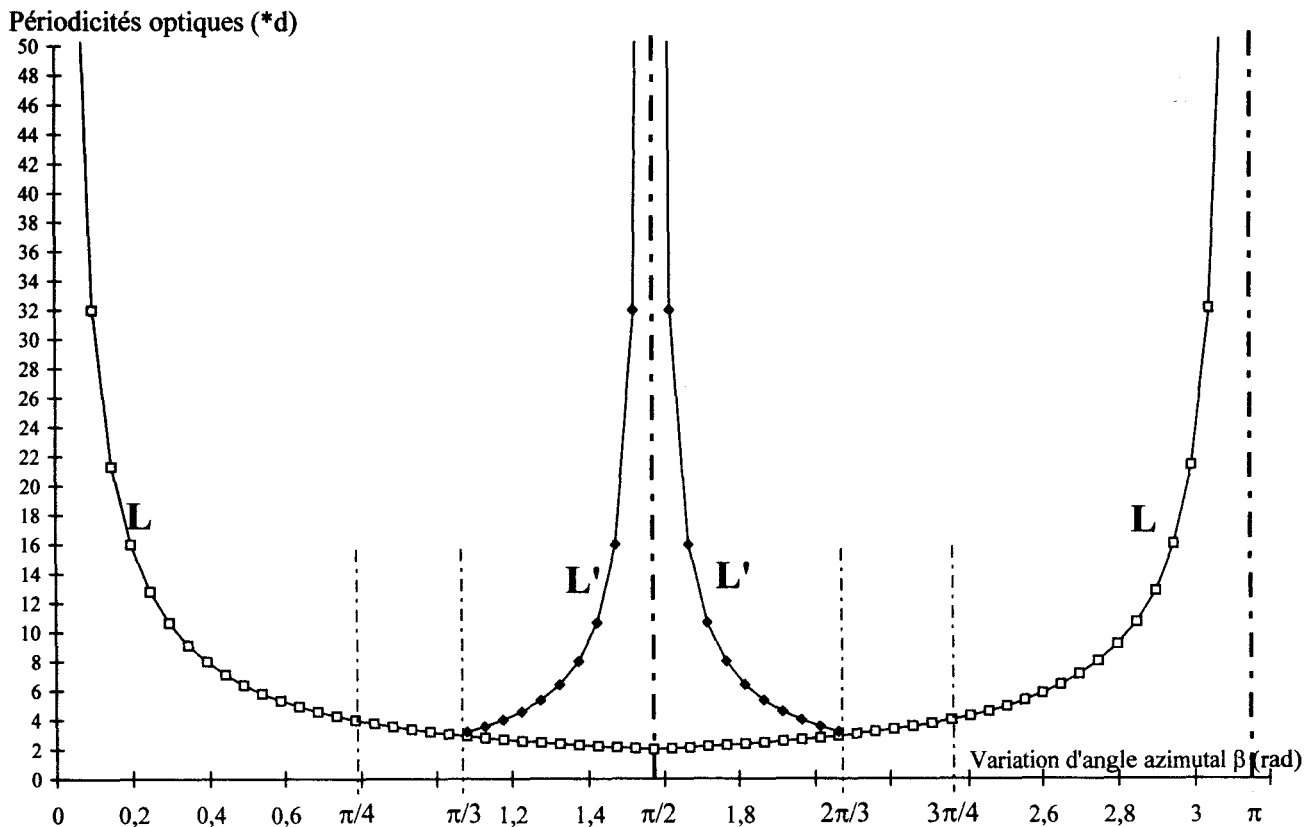


Figure 7 : Evolution des périodicités optiques observables (en nombre de couches d'épaisseur d) en fonction de l'angle β : plusieurs valeurs de β peuvent correspondre à une même valeur de la périodicité optique.

D'après la figure (7), à une valeur de la périodicité optique mesurée correspondent deux valeurs possibles de l'angle azimutal selon qu'on se trouve sur la branche L ou L'. Cette indétermination sera levée au paragraphe suivant. On peut noter que les valeurs d'angles intermédiaires (proches de $\frac{\pi}{3}$) ne pourront être mesurées par cette méthode : les valeurs de la période optique et de la super-période sont trop faibles ($\cong 3d$) pour en permettre la détermination au microscope. Pour la même raison, le passage continu de la période optique dite normale à la super-période ne peut être observé expérimentalement.

Dans la figure (7), les diverses courbes sont positives puisque le raisonnement prend seulement en compte la projection des molécules dans le plan des couches ; sur l'intervalle $[\frac{\pi}{2}, \pi]$, le pas de torsion n'est en fait qu'un pas apparent opposé à celui de l'intervalle $[0, \frac{\pi}{2}]$ (cf Figure 4) : en phase S_C^*A par exemple, obtenue pour un angle β légèrement inférieur à π , la direction 2 (figure 4 - b) est équivalente à 2' (les ondes se propagent perpendiculairement aux couches) ; ainsi ce sont les directions 1, 2', 3, 4'... qui forment l'hélice à l'origine des franges de Friedel.

b - Corrélation entre pas et périodicité optique

On peut maintenant déduire des modifications d'interfranges observées sur gouttes les variations correctes du pas de torsion des structures $S_C^*\alpha$ étudiées (Figure 8). Cette courbe est obtenue en transformant les valeurs d'angle azimutal en valeur du pas de torsion de la manière suivante :

Si β est faible, la période L (Figure 7) est très grande ; le pas $p = \frac{2\pi d}{\beta}$ est très grand. Pour les valeurs faibles de β , on obtient la branche d'asymptote ($p = 2L$) de la figure (8).

En $\beta = \frac{\pi}{2}$, $p = 4d$ et la période optique L' diverge ; on obtient la branche d'asymptote horizontale $p = 4d$ de la figure (8).

En $\beta = \frac{\pi}{3}$, le pas vaut $6d$ et la courbe de la figure (8) admet une tangente verticale.

La courbe du premier quadrant de la figure (8) correspond aux angles azimutaux compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$.

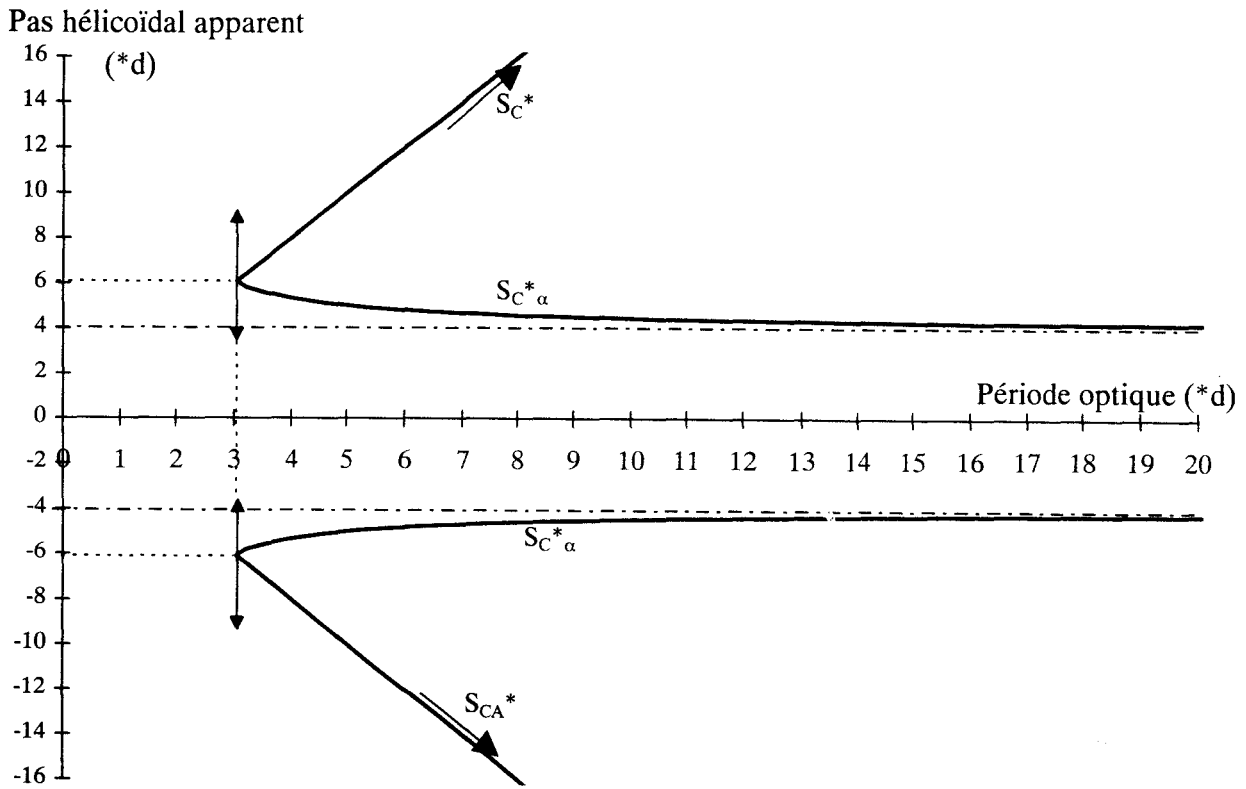


Figure 8 : Evolution du pas hélicoïdal de la structure étudiée en fonction de la période optique mesurée. Ces deux paramètres sont exprimés en nombre de couches d'épaisseur d . Les branches marquées S_C^* et $S_C^*_{\alpha}$ correspondent à la période optique "normale" décrite par la courbe L de la figure (7) (permettant d'obtenir l'évolution du pas dans les structures de type S_C^* et $S_C^*_{\alpha}$ habituelles), les branches d'asymptotes horizontales correspondent à la super-période optique L' . Lorsque $\beta > \frac{\pi}{2}$, on observe une structure de pas apparent négatif (cf figure 4).

La partie négative de la courbe en figure (8) décrit les pas apparents négatifs. En réalité, le passage de la courbe positive à la courbe négative correspond simplement au passage à travers la valeur $\beta = \frac{\pi}{2}$ soit $p = 4d$. Sur cette branche négative, pour des pas apparents très élevés en valeur absolue, on se trouve en

présence d'une structure antiferroélectrique. De même, pour les pas grands positifs, la structure étudiée n'est autre qu'une structure de type S_C^* habituelle.

c - Confrontation aux résultats expérimentaux

Pour juger de la validité de notre approche, il nous faut maintenant confronter les résultats théoriques précédents aux valeurs de périodicité optique obtenues expérimentalement sur des phases $S_C^*\alpha$.

V. Laux [Laux, 1997] a montré sur différents composés que le comportement de la périodicité optique en phase $S_C^*\alpha$ en fonction de la température peut varier fortement :

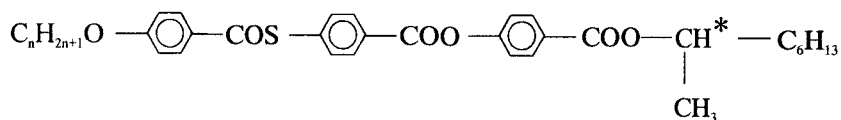
- l'histoire thermique de l'échantillon est primordiale : différents scénarios existent selon les conditions initiales.

- les franges d'ellipticité produites par des épacentres voisins peuvent avoir des comportements contradictoires : la première impression est celle d'un comportement incohérent.

- les mouvements peuvent être contrariés par la présence de défauts dans la goutte.

Malgré ces difficultés, V. Laux est parvenue à dégager des comportements généraux et quelques comportements particuliers dépendant des conditions initiales. Par ailleurs, même quand les comportements successifs sont analogues, on constate une dispersion importante des valeurs numériques obtenues à chaque passage.

Les figures (9) et(10) proposent deux exemples d'évolution de la périodicité optique avec la température en phase $S_C^*\alpha$ qui ont été obtenues sur le composé 9 de la série thiobenzoate [Nguyen, 1994] de formule générale :



Le tableau (1) donne les séquences de phase, les températures et les enthalpies de transition mesurées par DSC pour tous les composés de cette série

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

Tableau I : Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transition obtenues en DSC. (D'après thèse de V. Laux).

Les courbes présentées (Figures 9 et 10) reflètent les différences de comportement observées selon l'histoire thermique de l'échantillon : ces différences semblent liées à la phase initiale, tant au chauffage qu'au refroidissement.

Ces mesures ont été interprétées par V. Laux à l'aide de la théorie de De Vries : $L = p/2$, à partir de la branche L de la figure (7). Sur cette branche, l'évolution du pas annoncée est obtenue en doublant la périodicité optique mesurée. Il apparaît alors quelques incohérences en partie signalées par V. Laux :

- la divergence de périodicité optique (Figures (9) et (10)), dans l'hypothèse de la branche L, séparant les domaines positifs et négatifs est expliquée par le passage par un pas de torsion infini : sur la figure (7), la branche L tend vers l'infini quand l'angle β entre couches consécutives tend vers 0 par valeur positive ou négative ; avec la théorie de De Vries, on passerait donc d'une phase de type SC^* de grand pas de torsion positive (négative), à une phase SC non torsadée, pour arriver finalement à une 2nde phase de type SC^* de torsion négative (positive). Cette interprétation, qui ne met en jeu que des angles β faibles ne permet donc pas d'expliquer le caractère antiferroélectrique observé à haute température dans les phases SC^*_α [Takanishi, 1991] [Isozaki, 1992] et Ferroélectrique à basse température [Philip, 1994] [Hiraoka, 1991] [Isozaki, 1992] [Takanishi, 1991]

Périodicité optique (μm)

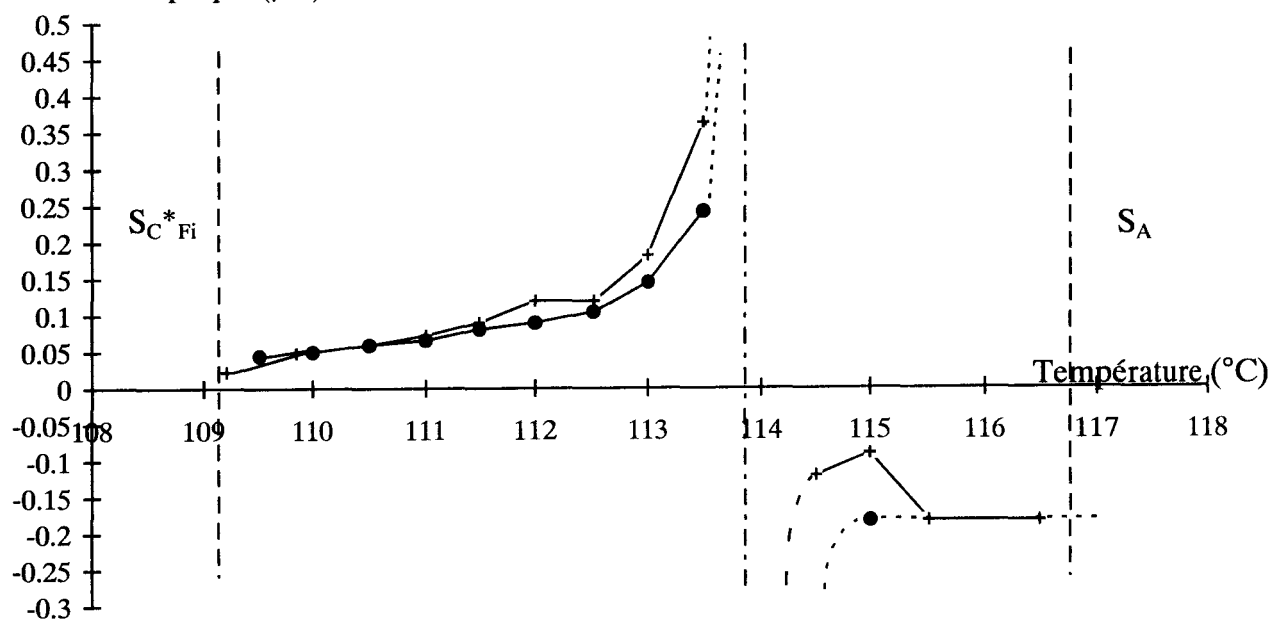


Figure 9 : (D'après V. Laux [Laux, 1997]). Evolution de la période optique en fonction de la température en phase SC^*_α pour le composé $n = 9$ de la série thiobenzoate, en chauffant (+) à partir de la phase SC^*_{FI} et en refroidissant (•) à partir de la phase S_A .

Périodicité optique (μm)

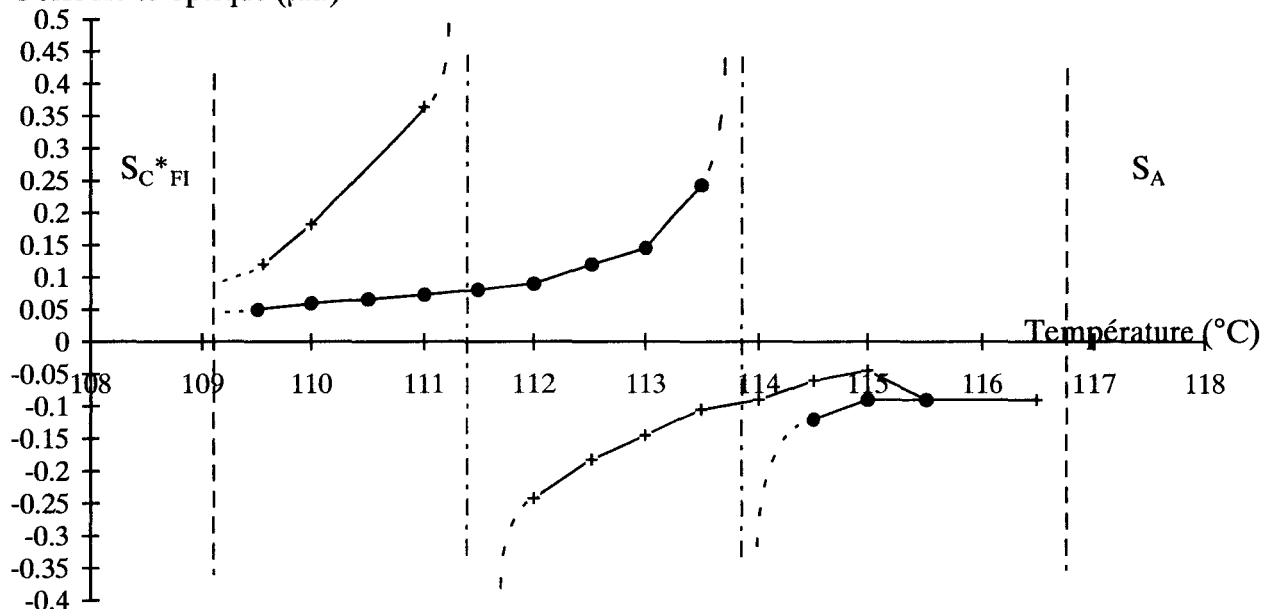


Figure 10 : (D'après V. Laux [Laux, 1997]). Evolution de la période optique en fonction de la température en phase SC^*_α pour le composé $n = 9$ de la série thiobenzoate, en chauffant (+) à partir de la phase $SC^*_{FI(1)}$ et en refroidissant (•) à partir de la phase SC^*_α .

- D'autre part, les modèles structuraux généralement proposés pour décrire la structure de la phase $S_C^* \alpha$, notamment la réorientation azimutale qui sera décrite plus précisément dans la suite prévoient un passage par $\beta = \frac{\pi}{2}$.

En fait, si pour une température T donnée on se situe sur la branche (L) où $p = 2L$ (Figure 7) et que des valeurs de β proches de $\frac{\pi}{2}$ apparaissent effectivement quand la température évolue dans la phase $S_C^* \alpha$, il faut supposer un passage obligatoire par des valeurs de périodicité optique très faible (pour des valeurs de β proches de $\frac{\pi}{3}$) non mesurables expérimentalement ; ce cas de figure n'a jamais été observé.

- Enfin, la divergence de la périodicité optique assimilée au demi-pas de torsion dans ce cas, devrait s'accompagner par un passage dans des valeurs de pas générant des phénomènes de réflexion sélective de la lumière visible ($\lambda = np$, $\lambda = 2np$). Ces phénomènes ne se sont jamais présentés : la divergence de la période optique ne correspond pas à une divergence du pas de torsion.

Supposons donc maintenant que la période optique mesurée expérimentalement correspond à la super-période décrite par la branche L' de la figure (7). Pour la même valeur de période mesurée, on doit prendre en compte une valeur de $\beta \in \left[\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2} \right]$. La divergence de la période mesurée correspond à l'approche de β vers $\frac{\pi}{2}$ (par valeur supérieure ou inférieure) et les variations de pas correspondantes peuvent en être déduites. Avec cette approche, il est possible de donner l'évolution des variations d'angle azimutal entre couches consécutives pour les exemples proposés en figures (9) et (10) : ces résultats font l'objet des figures (11) et (12).

D'après ces figures, l'angle azimutal dans les phases $S_C^* \alpha$ est toujours proche de la valeur $\beta = \frac{\pi}{2}$. Cela nous amène à une nouvelle interprétation possible concernant le concept de super-période optique.

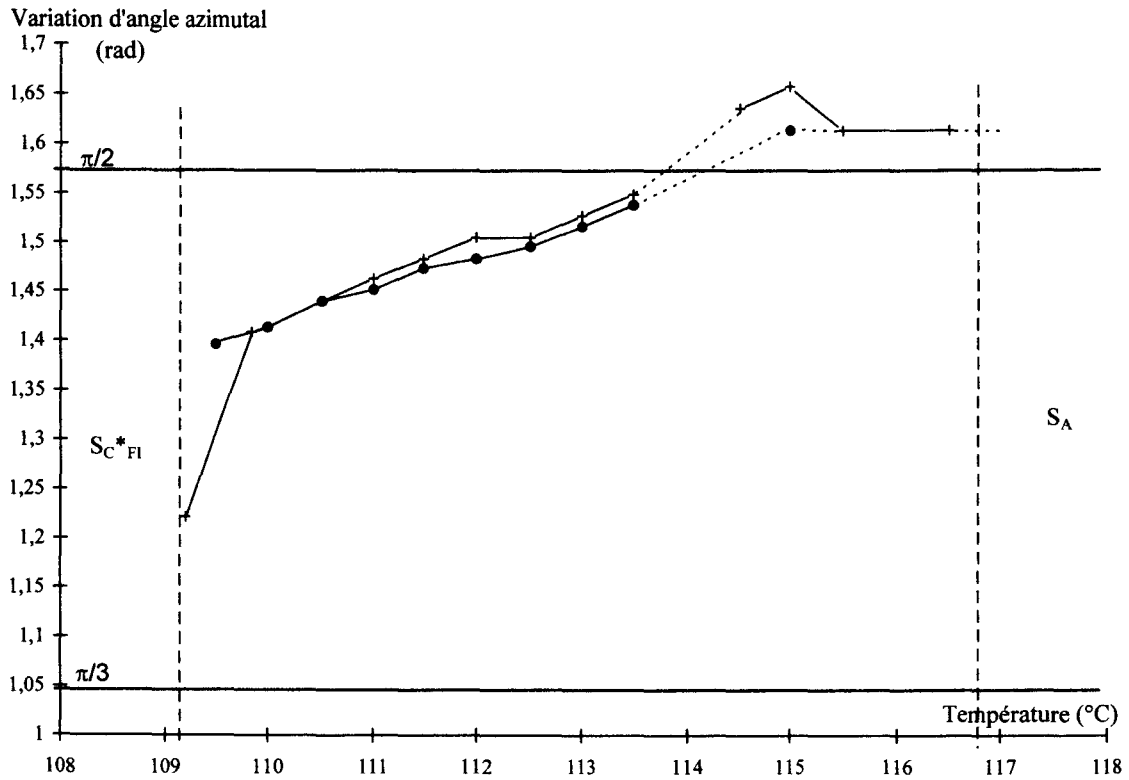


Figure 11 : Evolution de la variation d'angle azimutal (β) en fonction de la température en phase $S_C^*\alpha$ pour le composé $n = 9$. Ces courbes sont obtenues à partir des variations de la période optique décrites en figure (9) ((+) chauffage, (•) refroidissement).

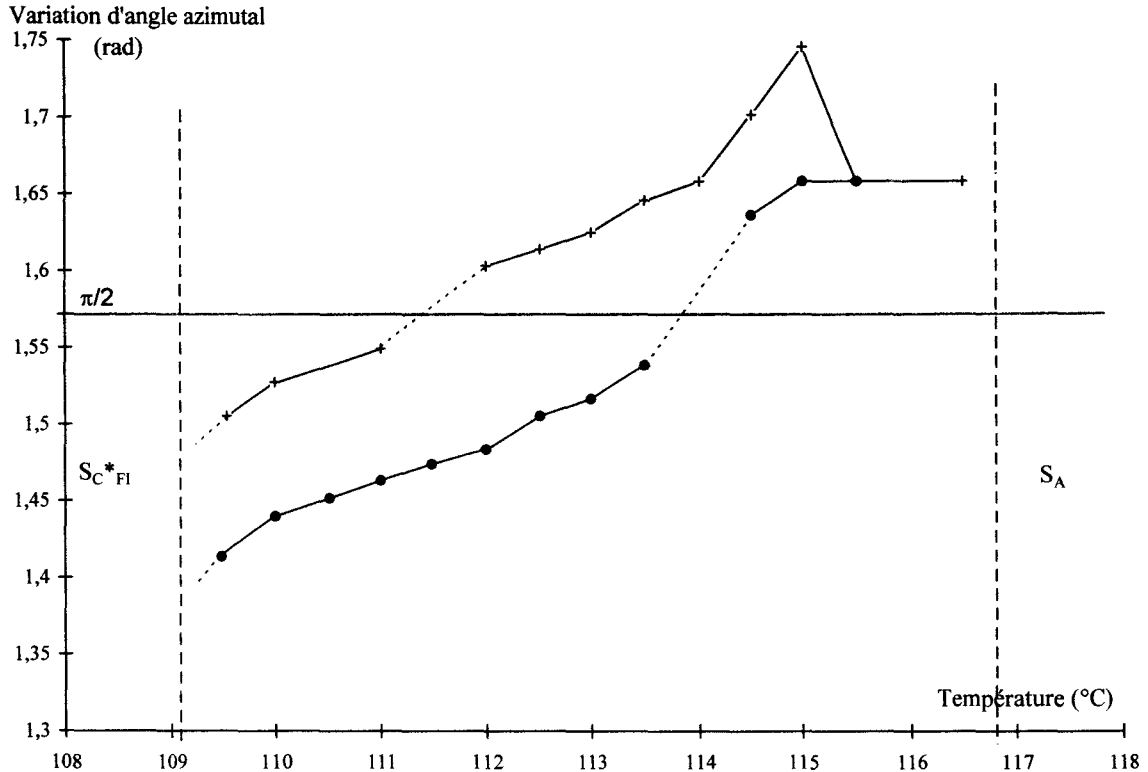


Figure 12 : Evolution de la variation d'angle azimutal (β) en fonction de la température en phase $S_C^*\alpha$ pour le composé $n = 9$. Ces courbes sont obtenues à partir des variations de la période optique décrites en figure (10) ((+) chauffage, (•) refroidissement).

d - Seconde interprétation de la super-période optique

Avec l'hypothèse proposée au paragraphe précédent, le pas de torsion en phase $S_C^* \alpha$ est proche de $p = 4d$ (4 couches smectiques). De plus, les observations sont effectuées sur des échantillons dont la topologie (gouttes très aplaties de faibles épaisseurs) doit provoquer des modifications structurales dues aux contraintes importantes aux surfaces : si on suppose qu'à la surface de la goutte, les molécules possèdent une orientation préférentielle, cela amène à considérer une augmentation de l'épaisseur par bi-couches. En effet, les configurations des molécules symétriques par rapport au plan de pente maximale correspondent aux mêmes conditions d'ancrage alors que les deux autres configurations, contenues dans le plan de plus grande pente sont différentes (Figure 13).

L'augmentation de l'épaisseur se fait alors de manière continue deux couches par deux couches tout en maintenant les mêmes conditions d'ancrage à la surface de la goutte.

Dans cette situation, la condition d'observation d'une super-période optique devient :

$$mL = k2d \quad (18)$$

Si $L = 2d + \varepsilon$ pour $\beta \approx \frac{\pi}{2}$ on doit écrire :

$$m(2d + \varepsilon) = k2d$$

soit $m\varepsilon = 2d$, première solution pour une coïncidence de la période optique avec la variation discrète d'épaisseur à la surface des gouttes. Finalement,

$m(2d + \varepsilon) = (m + 1)2d$ et les franges de périodicité optique existent aux épaisseurs :

$$e = 2d(m+1) = m(2d + \varepsilon),$$

la super-période décelable est telle que :

$$\boxed{L'' = mL} \text{ avec } m = \frac{2d}{\varepsilon} \quad (19)$$

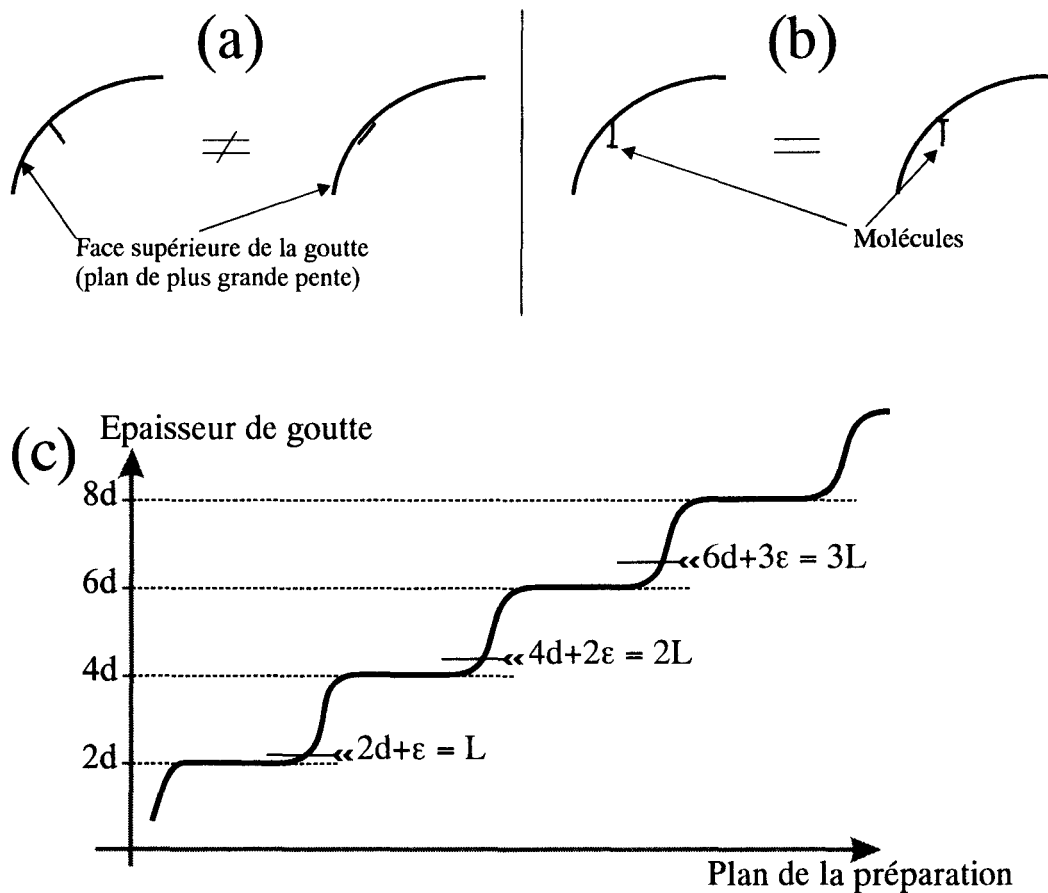


Figure 13 : Ancrages des molécules à la surface de la goutte pour une structure hélicoïdale proche de 4 couches smectiques par pas.

- a) Les configurations de l'ancrage proposées dans le plan de plus grande pente sont différentes.
- b) Symétriquement au plan de plus grande pente, les configurations de l'ancrage à la surface sont semblables. Si cette hypothèse est valable, l'augmentation d'épaisseur du bord de goutte s'effectue par bicouches.
- c) Modélisation de l'augmentation d'épaisseur du bord de goutte dans le cas d'une augmentation par bicouches ($2d$). La périodicité optique normale est schématisée ($L, 2L, 3L, \dots$) : elle est visible lorsque les maxima (minima) d'intensité coïncident avec les surfaces planes de la goutte.

Cette super-période L'' est double de celle décrite sous la forme L' dans le cas d'empilements de monocouches : l'intersection avec la courbe issue de la théorie de De Vries, valable pour les phases S_C^* , se produit maintenant pour un angle azimutal de $\frac{\pi}{4}$, ce qui correspond à un pas de 8 monocouches (Figure 14). Ce

pas, de l'ordre de 400 \AA représente la frontière entre théorie continue et théorie d'empilement discret ; il lui correspond une période optique de $4d$. Cette situation est difficile à observer puisqu'elle nécessite l'existence de 10 franges de Friedel dans une frange de coin, étant entendu que la plus petite épaisseur mesurable en réflexion vaut $0,18 \mu\text{m}$ ($2ne = \lambda_{\text{vert}}$). L'utilisation des courbes de la figure (14) est semblable à celle présentée dans le paragraphe précédent, notamment en ce qui concerne le choix de la branche (L) ou (L'') : les périodes optiques mesurées pour la phase $S_C^* \alpha$ correspondent à la branche L'' définissant la super-période.

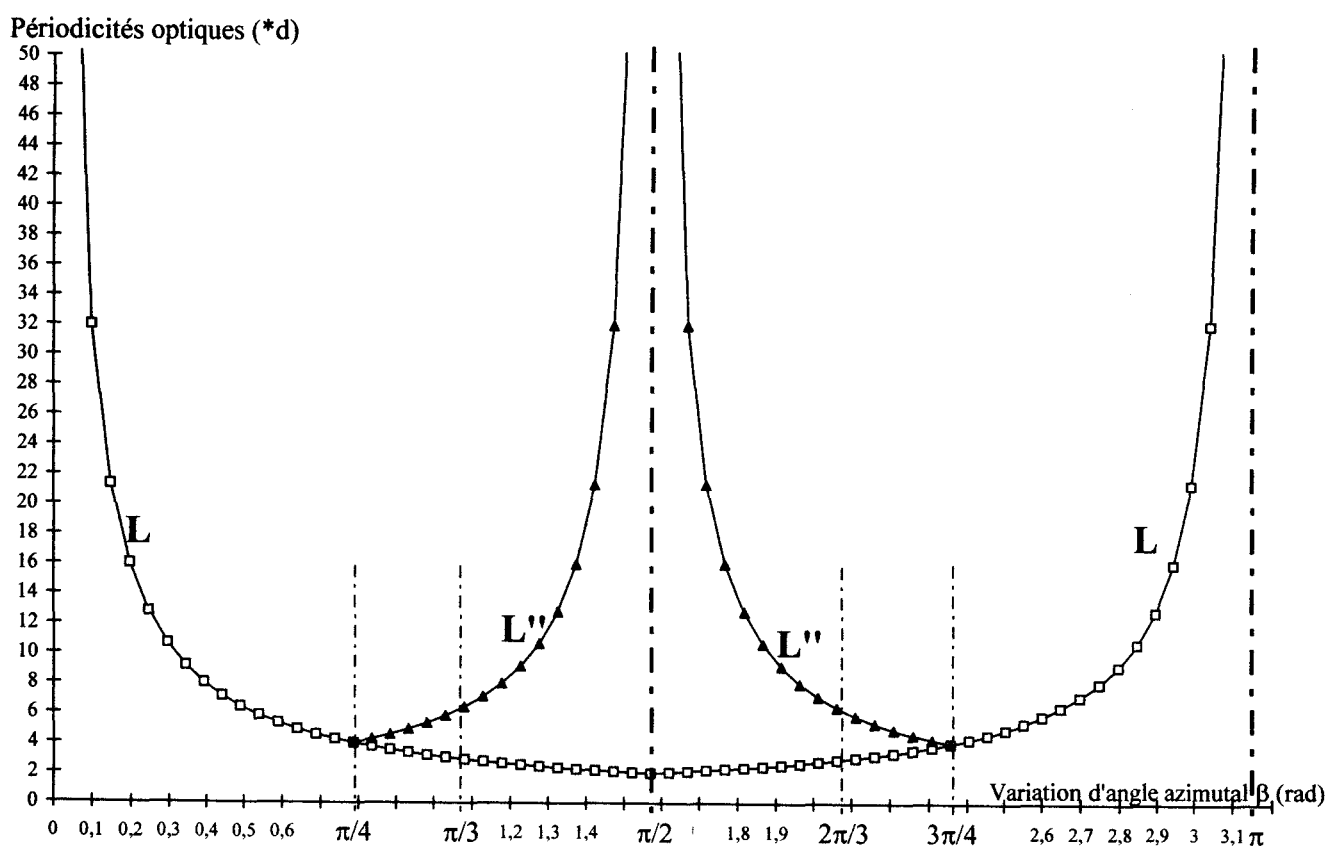


Figure 14 : Evolution des périodicités optiques observables (en nombre de couches d'épaisseur d) en fonction de l'angle β . La courbe L'' est obtenue en considérant une augmentation de l'épaisseur du bord de goutte par bicouches.

Comme précédemment pour la branche (L'), on peut déduire des variations de (L'') (Figure 14) l'évolution du pas en fonction de la périodicité optique observée (Figure 15) : les branches d'asymptotes $\pm 4d$ représentent les variations de pas d'une phase $S_C^* \alpha$ dont l'angle azimutal varie de $\frac{\pi}{4}$ à $\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2}$ à $\frac{3\pi}{4}$; le pas apparent change de signe au passage en $\frac{\pi}{2}$.

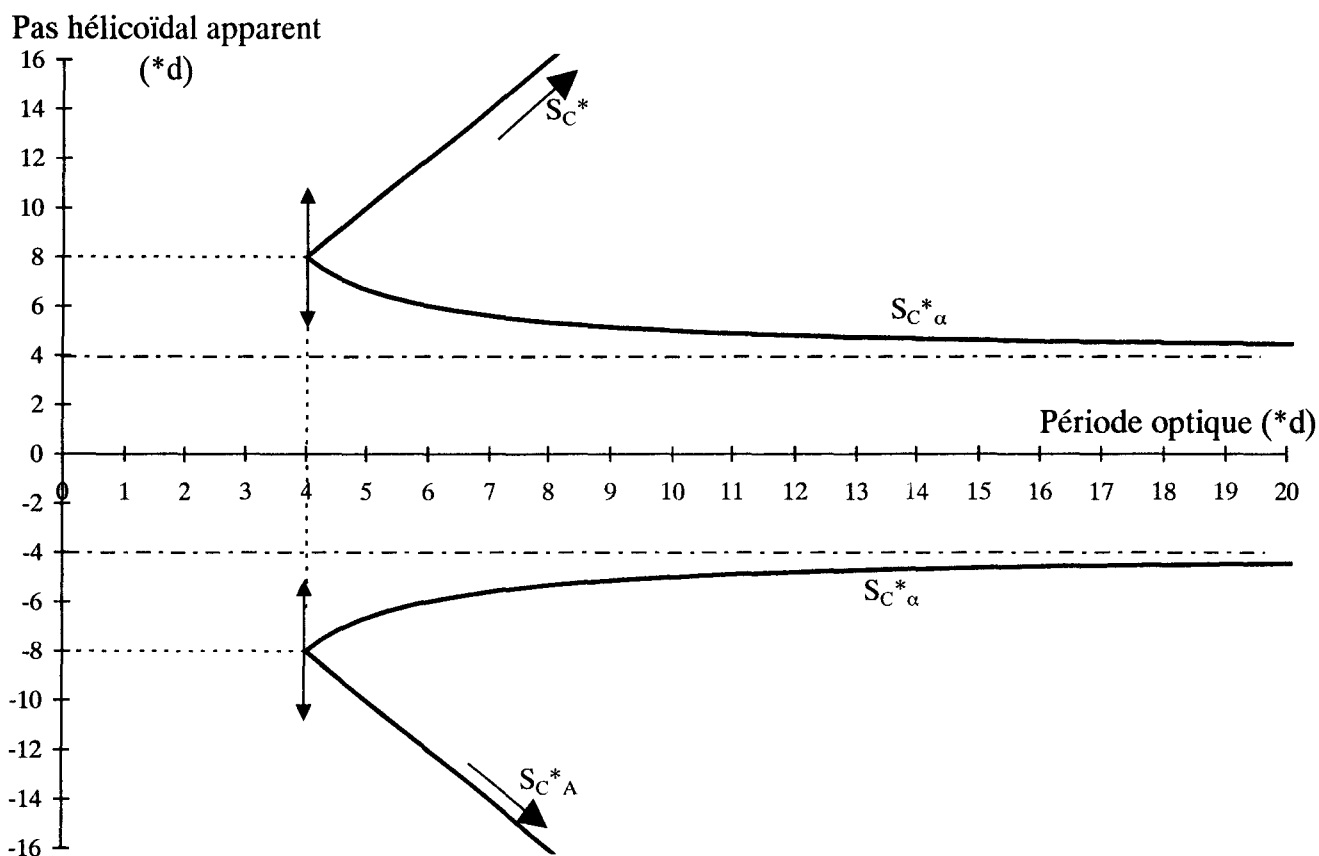


Figure 15 : Evolution du pas hélicoïdal en fonction de la période optique. Ces deux paramètres sont exprimés en nombre de couches d'épaisseur d . Les branches marquées S_C^* et S_C^{*A} correspondent à la période optique décrite par la courbe L de la figure (14). Les branches asymptotes horizontales correspondent à la super-période optique L''. Lorsque $\beta > \frac{\pi}{2}$, on observe une structure de pas apparent négatif (cf figure 4).

e) Contrastes associés aux différents types de périodicité optique

La périodicité optique dite "normale" se traduit, sur l'analyseur légèrement décroisé et après la quart d'onde auxiliaire (Ch III, § 1 - 1), par des variations d'amplitude quasi-sinusoidales (Figure 16) ; si β est très faible, la période (L) est beaucoup plus grande que l'épaisseur des couches, et l'analyseur traduit continûment les variations d'intensité correspondant à la périodicité (L).

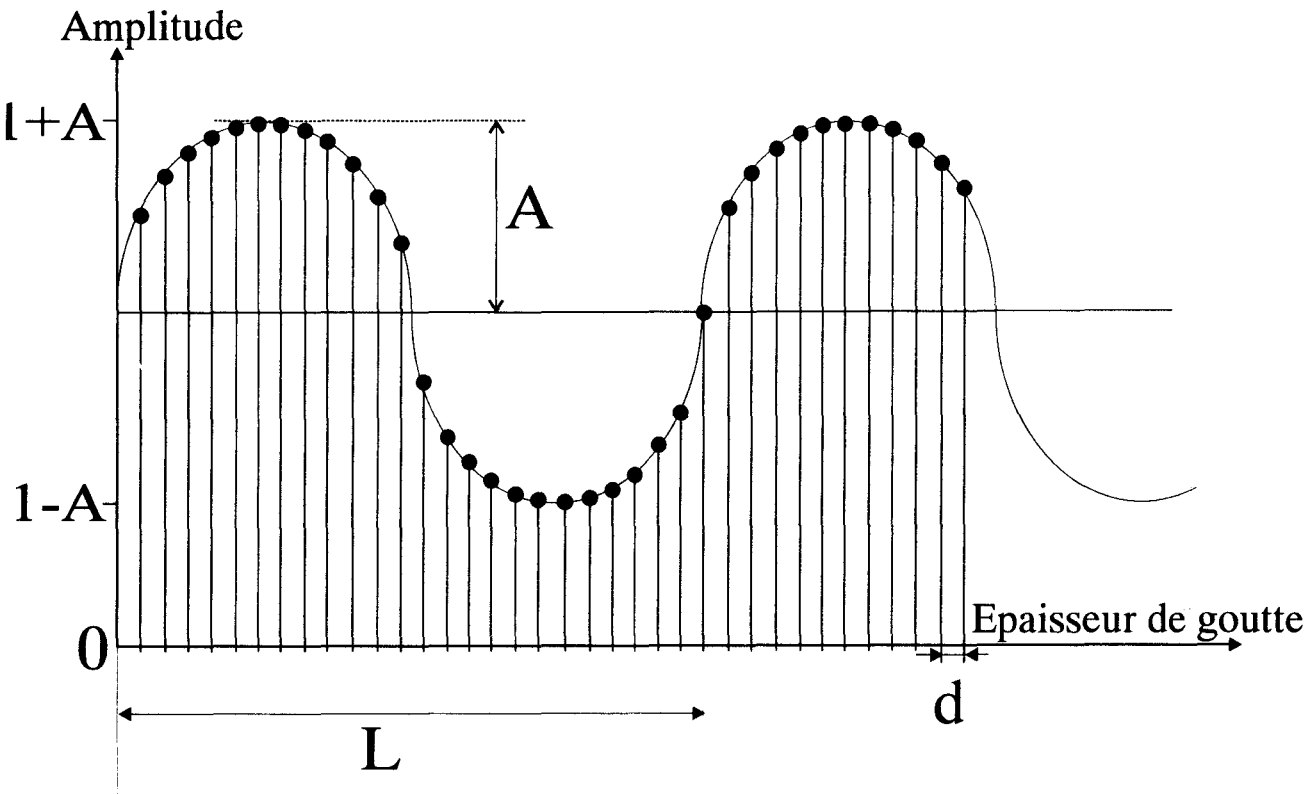


Figure 16 : Variation schématique de l'amplitude lumineuse en fonction de l'épaisseur d'une goutte à structure hélicoïdale à variation d'azimut faible (β petit) : dans ce cas la période optique L est beaucoup plus grande que l'épaisseur des couches smectiques (d). Les points sur la courbe correspondent aux épaisseurs multiples de d : l'amplitude détectée après l'analyseur suit les variations d'amplitude de période L .

Si β croît, la situation se modifie puisque les variations discrètes d'épaisseur correspondent à des points éloignés les uns des autres sur la courbe d'amplitude analysée :

La figure (17-a) est tracée dans le cas particulier $\beta = \frac{4\pi}{9}$ (proche de $\frac{\pi}{2}$) provoquant une période $L = \frac{9}{4} d = 2d + \varepsilon$ avec $\varepsilon = \frac{d}{4}$; si on suppose une augmentation d'épaisseur de la goutte couche par couche, cette période est à l'origine de la super-période (L') tracée à partir des points d'abscisses multiples de d .

La figure (17-b) est tracée dans ce même cas particulier ($\beta = \frac{4\pi}{9}$, proche de $\frac{\pi}{2}$) avec cette fois une augmentation de l'épaisseur de la goutte deux couches par deux couches, la super-période optique (L'') est alors tracée en ne tenant compte que des points d'abscisses multiples de $(2d)$.

Ces courbes montrent le caractère continu des variations d'amplitude malgré le caractère discret de l'épaisseur des gouttes : l'amplitude, quand l'épaisseur de la goutte augmente, croît et décroît lentement sur la surface.

Si on nomme A la différence entre l'amplitude maximale et l'amplitude moyenne à laquelle on donne la valeur arbitraire 1, il devient possible de calculer les contrastes associés aux différents types de périodicités optiques représentées. Les courbes présentées décrivent l'amplitude des phénomènes observés mais l'oeil perçoit uniquement l'intensité des vibrations lumineuses correspondant au carré de cette amplitude : le contraste entre les franges claires et sombres pour la figure (16) s'écrit donc :

$$C_1 = (1+A)^2 - (1-A)^2 = 4A \quad (20)$$

Ce résultat définit le contraste observé dans le cas de la périodicité optique dite "normale" obtenue avec les phases S_C^* .

De même, pour la figure (17-b), le minimum d'amplitude correspond à $(1-A)$ et le maximum à $(1+A)$, soit une situation en tout point semblable à la précédente ; le contraste vaut encore :

$$C_2 = (1+A)^2 - (1-A)^2 = 4A \quad (21)$$

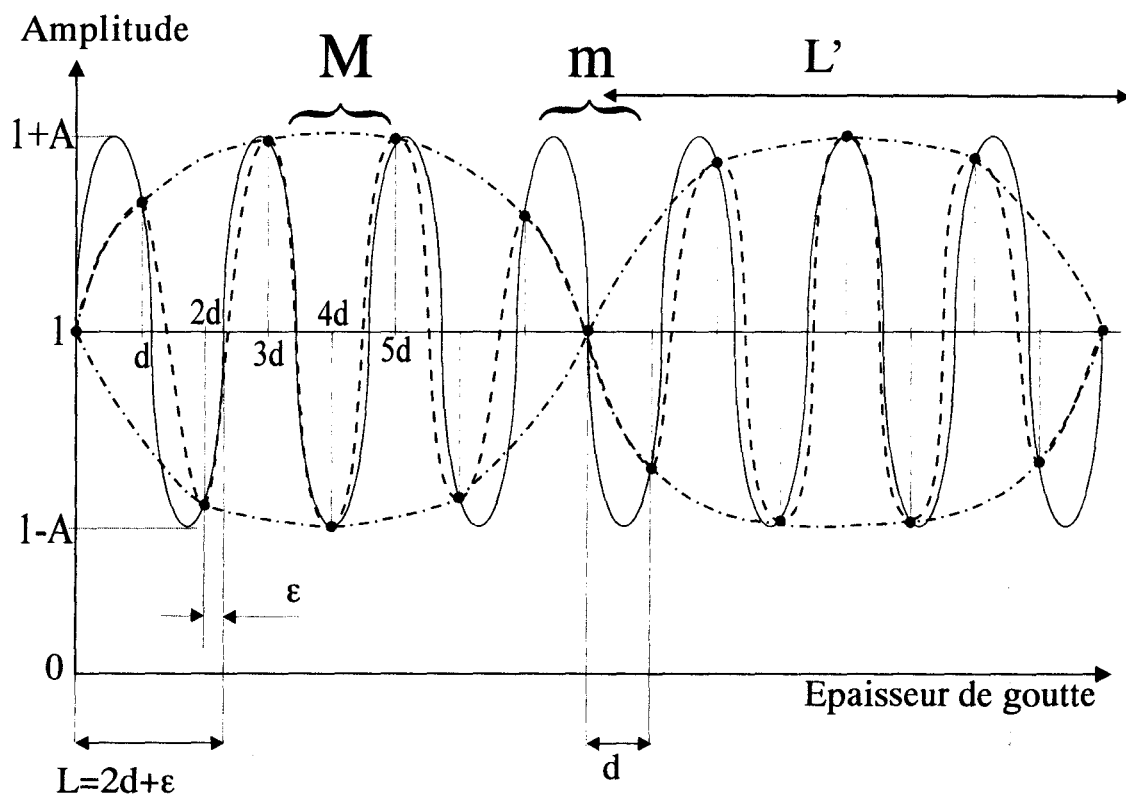


Figure 17a : Variation schématique de l'amplitude lumineuse en fonction de l'épaisseur de la goutte dans le cas où l'augmentation de l'épaisseur du bord de goutte se fait couches par couches et pour une structure où $\beta = 4\pi/9$ (proche de $\pi/2$). La période "normale" L correspondante vaut $L = \frac{9}{4}d = 2d + \epsilon$ avec $\epsilon = \frac{d}{4}$. La sinusoïde continue (—) représente la période optique dite normale L ; les points sur cette courbe correspondent aux épaisseurs multiples de d : l'amplitude lumineuse sur la surface de la goutte évolue comme la courbe pointillée (---) qui relie ces points. Cette courbe appartient à une enveloppe (— . — . — .) dont la période vaut L' . Les zones M , où de fortes variations d'amplitude existent, délivrent des maxima d'intensité et les zones m de variations d'amplitude faible délivrent des minima d'intensité (cf texte).

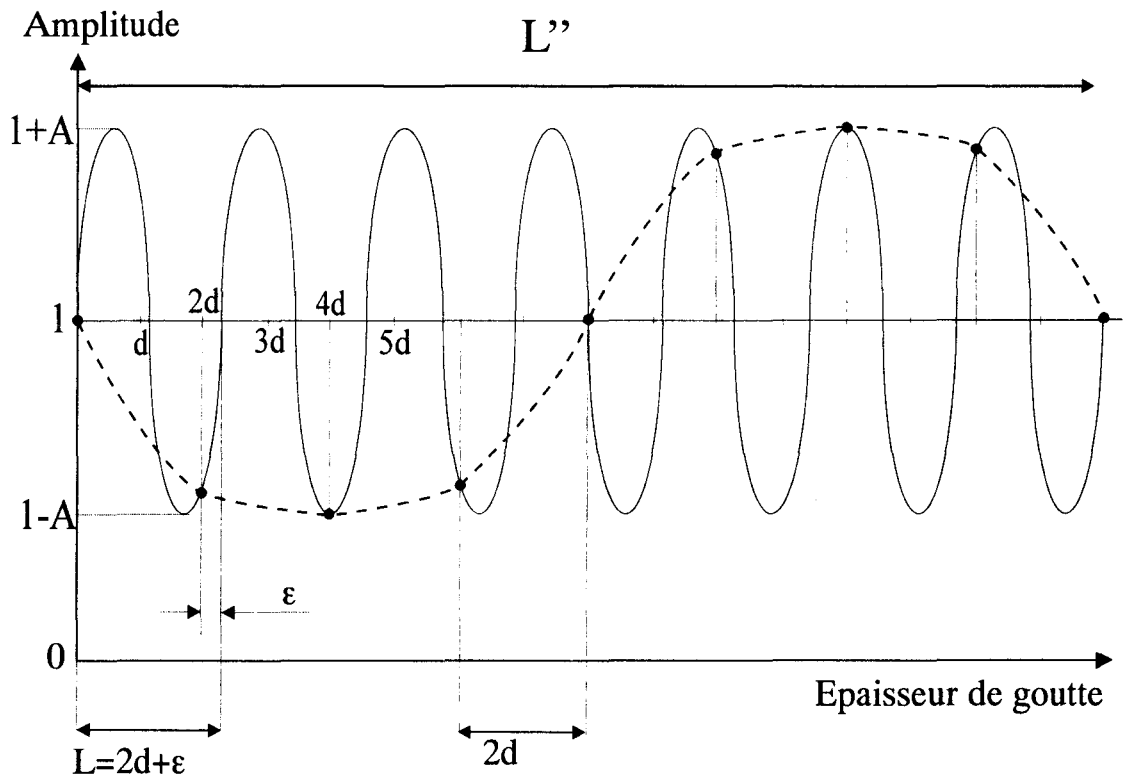


Figure 17b : Variation schématique de l'amplitude lumineuse en fonction de l'épaisseur de la goutte dans le cas où l'augmentation de l'épaisseur du bord de goutte se fait par bi-couches et pour une structure semblable à celle décrite en figure 17-a : $\beta = \frac{4\pi}{9}$. La période "normale" L reste inchangée et vaut $L = \frac{9}{4} d = 2d + \epsilon$ avec $\epsilon = \frac{d}{4}$: elle est représentée par la sinusoïde continue. Les points sur cette courbe aux épaisseurs multiples de $2d$ correspondent à la surface de la goutte : l'amplitude lumineuse (donc l'intensité observable dans ce cas) évolue comme la courbe pointillée (---) qui relie ces points ; la super-période vaut alors L'' , elle est double de la période L précédente (figure 17-a).

Les franges provenant de la super-période optique dans le cas d'un empilement deux couches par deux couches possèdent le même contraste que les franges provenant de la période normale.

Dans le cas de la figure (17-a) où l'augmentation de l'épaisseur de la goutte se fait couche par couche, la super-période prend une autre forme que les deux précédentes. Sur la surface de la goutte, on devrait observer des fluctuations d'amplitude importantes très rapprochées dans la zone M (Figure 17-a) et des fluctuations d'amplitude moins élevées mais tout aussi rapprochées dans la zone m. L'intensité moyenne dans la zone M de plus grande amplitude s'écrit :

$$I_M = \frac{(1+A)^2 + (1-A)^2}{2} = 1 + A^2,$$

tandis que l'intensité moyenne dans la zone m d'amplitude nulle vaut évidemment $I_m = 1$. Le contraste s'écrit alors :

$$C_3 = 1 + A^2 - 1 = A^2 \quad (22)$$

Il est plus faible que dans les deux premières situations proposées ($A \ll 1$) : en particulier il diffère de manière importante pour les empilements monocouche et bicouche.

Comme il a été mentionné précédemment, il n'est pas possible d'observer expérimentalement le passage de la période optique normale (L) à la super-période (L' ou L'') en phase SC^*_α (la branche L n'étant jamais concernée). Ce changement de type de périodicité aurait permis de suivre la continuité du contraste dans le cas d'empilement bicouche (branche L'') ou au contraire d'observer une discontinuité trahissant une super-période évoluant comme la branche L' dans le cas d'empilement monocouche. Nous ne sommes donc pas capables de distinguer les deux types de super-période avec les seules observations microscopiques réalisées en phase SC^*_α .

En phase SC^* et SC^*_A bien identifiées par ailleurs, des phénomènes de périodicité optique apparaissent à l'occasion des déterminations de pas de torsion : dans ce cas, les franges observées correspondent à la branche L de la figure 14. Les franges observées avec les phases SC^*_α présentent un contraste comparable en se référant à la mémoire de l'oeil mais aussi à la qualité des photos obtenues dans les 2 situations : cette similitude de contraste permet de supposer que la phase SC^*_α est décrite par la branche (L'') de la figure (14) (et non la branche (L') de la figure 7).

On peut aussi tenir compte du fait que le contraste est proportionnel à la biréfringence ; celle-ci est très faible dans le cas des phases SC^*_α de tilt proche de

10°, ce qui diminue d'autant plus le contraste. Sur la branche (L'), celui-ci est alors du 2^{ième} ordre ($\sim \delta n^2$) tandis que sur la branche (L'') il est du 1^{er} ordre, raisonnablement plus favorable à une observation expérimentale.

Les deux paragraphes ci-dessus, sans apporter de preuve définitive, corroborent l'hypothèse d'empilement deux couches par deux couches. Seule une étude précise (par ellipsométrie par exemple) de la variation de l'épaisseur des gouttes de phase SC^*_α aplaties peut permettre de choisir de manière rigoureuse et certaine entre les deux interprétations possibles.

3 - Structure de la phase SC^*_α

Les interprétations théoriques développées aux paragraphes précédents lient les phénomènes de périodicité optique prévisibles en phase SC^*_α aux variations d'angle azimutal et aux pas de torsion. La confrontation théorie-expérience montre que la théorie s'appuyant sur une augmentation d'épaisseur deux couches par deux couches aux bords des gouttes est la plus vraisemblable. Dans ce paragraphe, nous confrontons cette approche avec les principaux comportements relevés expérimentalement sur différents composés présentant la phase SC^*_α .

L'étude précise des nombreux comportements possibles de la périodicité optique quand la température décrit l'intervalle des phases SC^*_α a été réalisée par V. Laux [Laux, 1997] sur de nombreux composés. Elle a mis en évidence des scénarios très différents suivant l'historique thermique des échantillons étudiés. Cependant la majorité des scénarios montre une divergence de la périodicité optique sur le domaine d'existence de la phase au cours d'un balayage croissant ou décroissant, en température. Ces scénarios ne seront pas développés dans ce manuscrit mais simplement évoqués de manière succincte.

3 - 1 - Variations de la rotation azimutale avec la température

Les figures (18 - 19- 20) décrivent les variations d'angle azimutal entre couches successives déduites des mesures effectuées sur les composés $n = 8$ (Figure 18), $n = 9$ (Figures 19-a et 19-b) et $n = 10$ (Figure 20).

Pour le composé $n = 9$ (Figures 19), les variations de la périodicité optique ont été présentées au paragraphe (Ch III, § 2 - 2 - 3 - c) (Figures (9) et (10)).

Les mesures de périodicité optique réalisées sur les composés $n = 8$ et $n = 10$ offrent peu de points expérimentaux ; les comportements observés qualitativement lors de ces mesures font l'objet des courbes pointillées. Pour le composé $n = 11$, aucune divergence de la périodicité optique n'est apparue sur le

composé $n = 11$, aucune divergence de la périodicité optique n'est apparue sur le domaine d'existence de la phase $S_{C^* \alpha}$; elle se produit uniquement à la transition $S_{C^* \alpha} - S_{C^*}$: les variations de l'angle azimutal avec la température pour ce composé sont peu importantes et n'ont pas été représentées. Comme expliqué précédemment, les zones de divergence de la période optique correspondent au passage par la valeur $\beta = \frac{\pi}{2}$; de part et d'autre de cette valeur, le pas apparent change de signe (passage d'une structure à caractère ferroélectrique à une structure plutôt antiferroélectrique). Ce changement de signe du pas apparent peut apparaître à haute ou basse température dans l'intervalle de la phase $S_{C^* \alpha}$ selon les composés étudiés et surtout selon l'histoire thermique des échantillons [Laux, 1997]. Les courbes proposées décrivent des comportements généraux habituellement rencontrés.

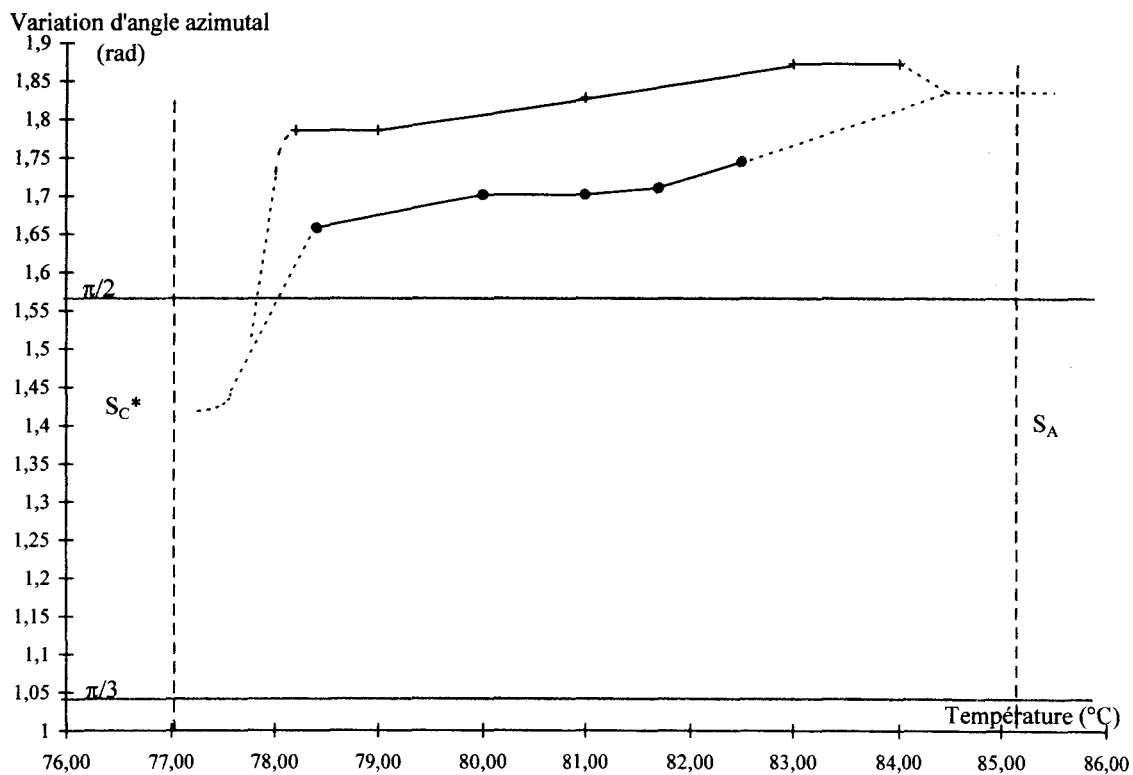
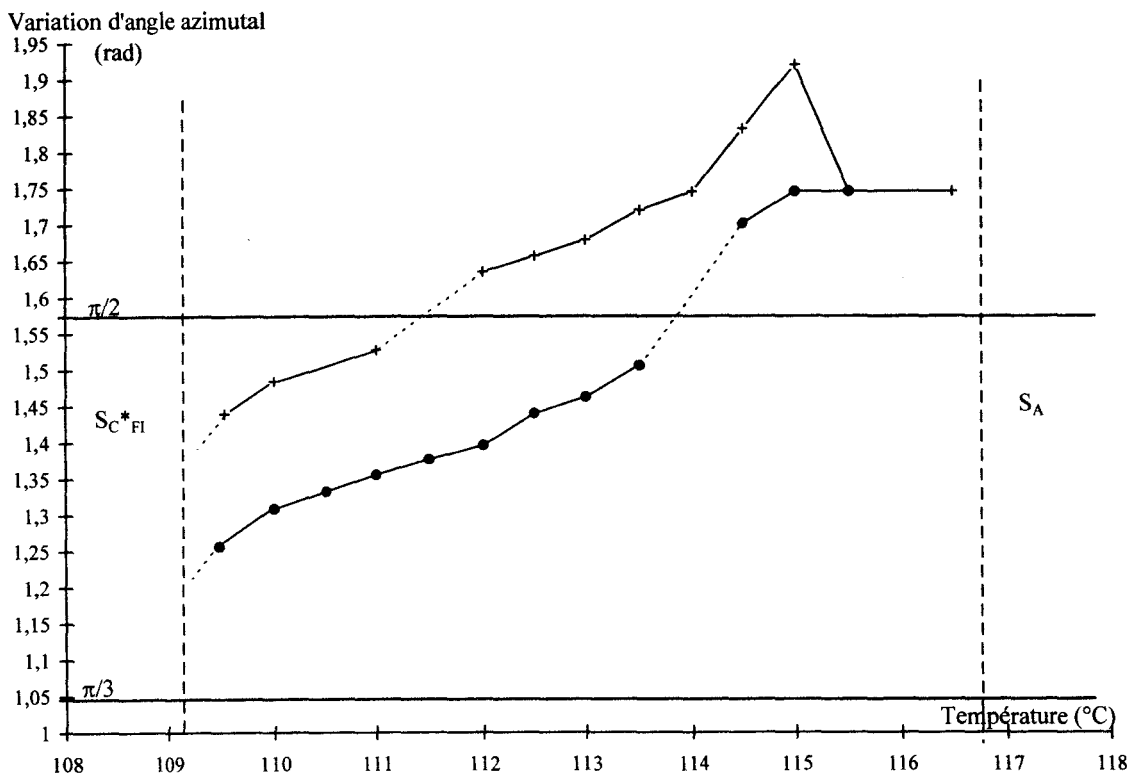
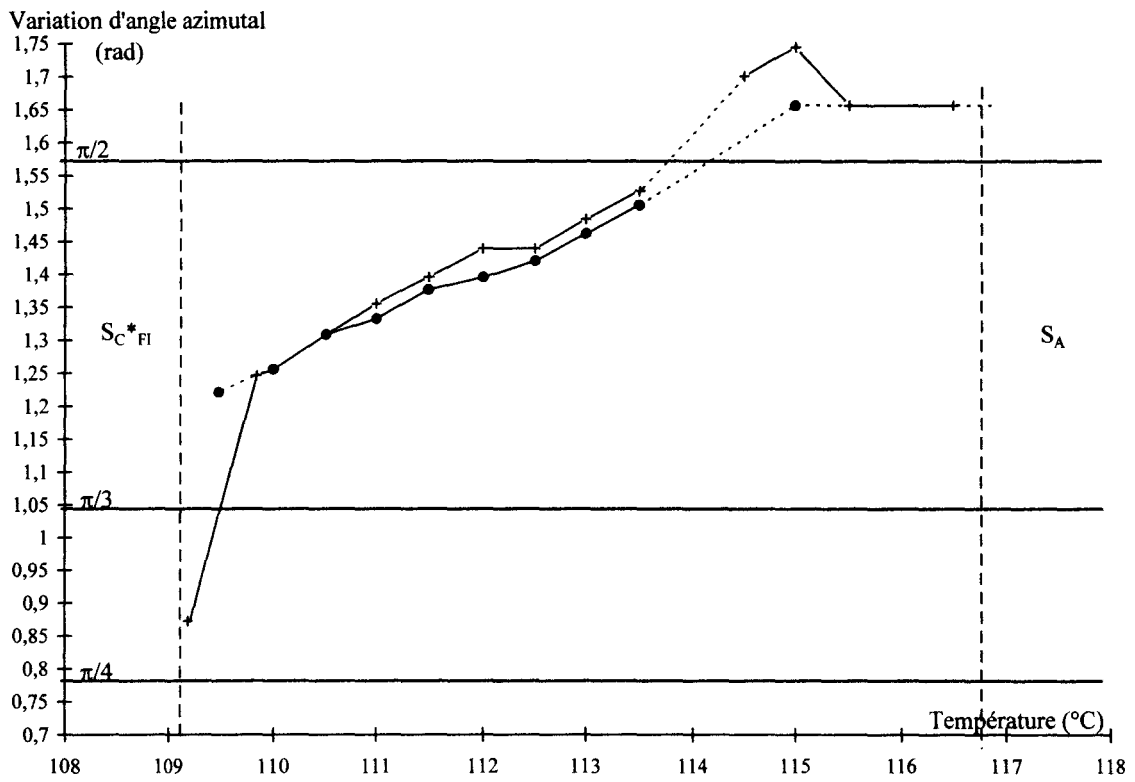


Figure 18 : Evolution de la variation d'angle azimutal (β) en fonction de la température en phase $S_{C^* \alpha}$ pour le composé $n = 8$. Ces courbes sont obtenues en considérant une augmentation de l'épaisseur du bord de goutte par bicouches. Les parties pointillées correspondent à un comportement qualitatif : des valeurs précises de la périodicité optique n'ont pu être obtenues ((+) chauffage, (•) refroidissement).



Figures 19a et b : Evolutions de la variation d'angle azimutal (β) en fonction de la température en phase $S_C^*\alpha$ pour le composé $n = 9$. Ces courbes sont obtenues en considérant une augmentation d'épaisseur du bord de goutte par bicouches. Les variations de la période optique à l'origine de ces résultats sont proposées en figures (9) et (10). Les histoires thermiques des échantillons expliquent les différences entre les courbes obtenues ((+) chauffage, (•) refroidissement).

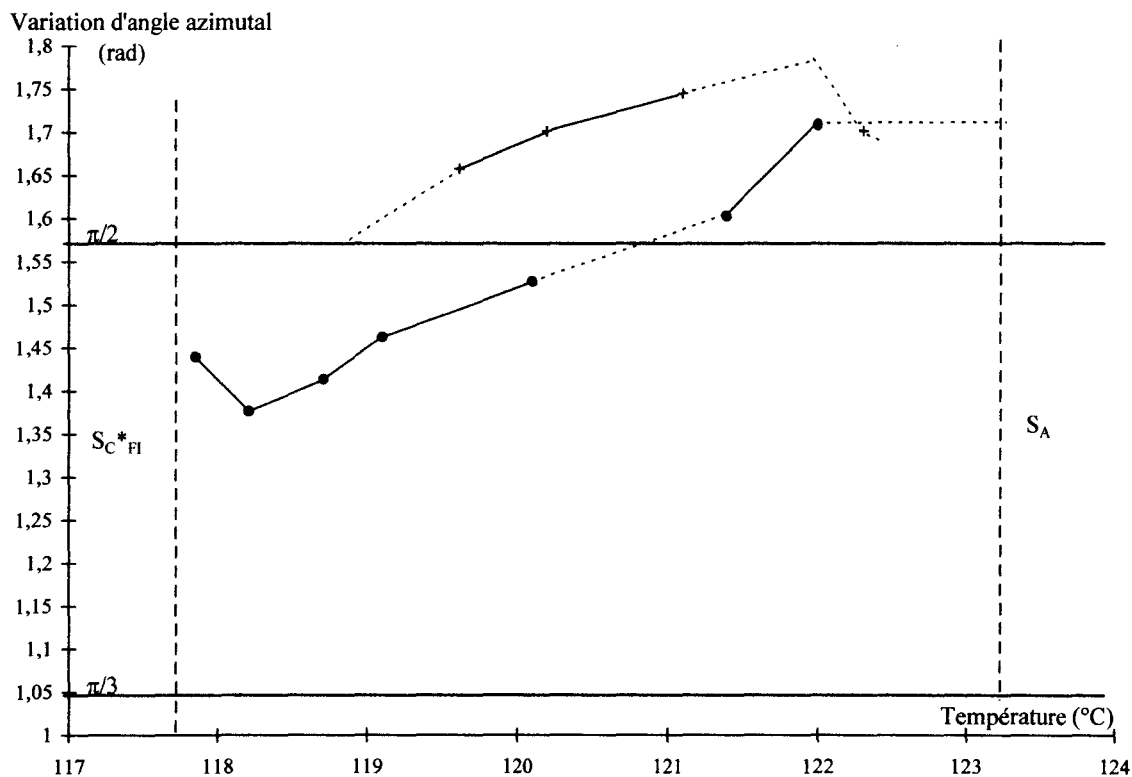


Figure 20 : Evolution de la variation d'angle azimutal (β) en fonction de la température en phase SC^*_α pour le composé $n = 10$. Ces courbes sont obtenues en considérant une augmentation de l'épaisseur du bord de goutte par bicouches. Les parties pointillées correspondent à un comportement qualitatif : des valeurs précises de la périodicité optique n'ont pu être obtenues ((+) chauffage, (•) refroidissement).

3 - 2 - Variations du pas de torsion avec la température

Les figures (21 - 22) proposent l'évolution du pas apparent avec la température du composé $n = 9$ (thiobenzoate) obtenue en s'appuyant sur les résultats du paragraphe (Ch III, § 2 - 2 - 3 - d) résumés par la figure (15) ; le pas est donné par la relation $p = \frac{2\pi}{\beta} d$ et donc exprimé ici en nombre de couches d'épaisseur d .

Les changements de signe du pas apparent se produisent au passage en $\beta = \frac{\pi}{2}$. Les signes de pas sont arbitraires : positif à basse température (de même signe qu'en phase SC^*) et négatif à haute température (de même signe qu'en phase SC^*_A).

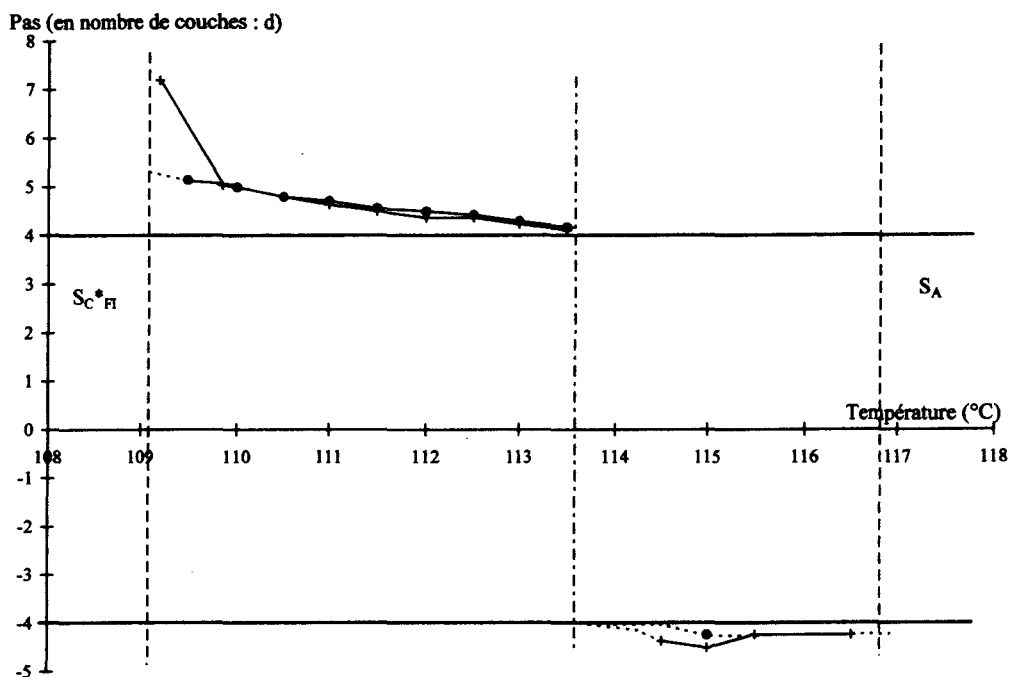


Figure 21 : Evolution du pas de torsion (exprimé en nombre de couches d'épaisseur d) en fonction de la température pour le composé $n = 9$ obtenue à partir de la période optique décrite en Fig (9). Les signes de pas sont arbitraires : positif à basse température et négatif à haute température ((+) chauffage, (•) refroidissement).

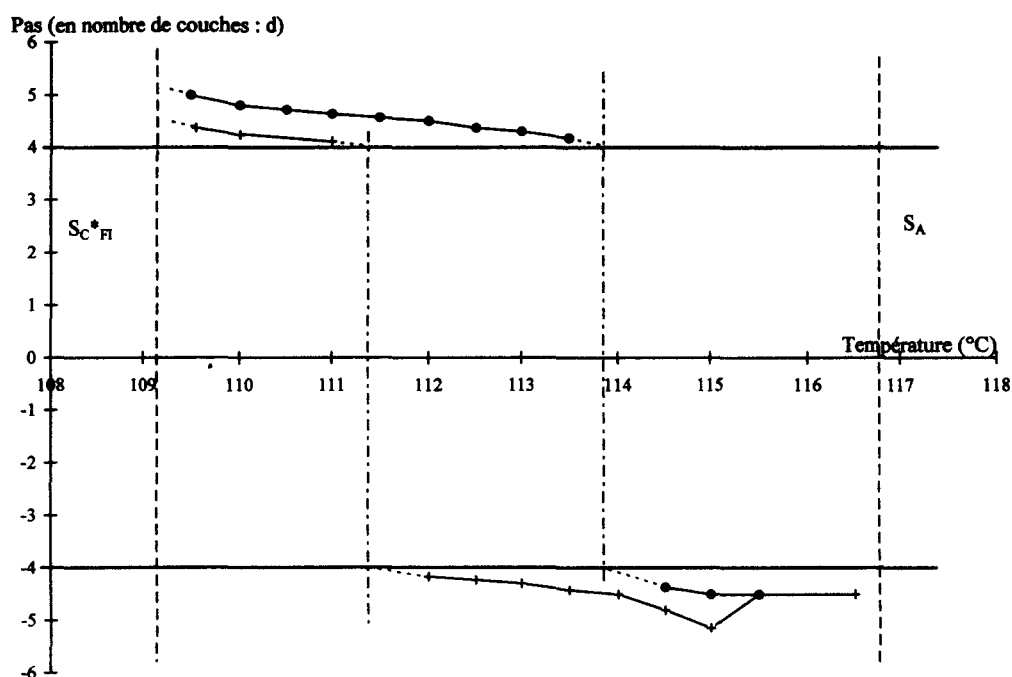


Figure 22 : Evolution du pas de torsion (exprimé en nombre de couches d'épaisseur d) en fonction de la température pour le composé $n = 9$ obtenue à partir de la période optique décrite en Fig (10). Les signes de pas sont arbitraires : positif à basse température et négatif à haute température ((+) chauffage, (•) refroidissement).

Avec notre approche, le pas apparent comporte principalement entre 4 et 5 couches smectiques sur l'intervalle $S_C^* \alpha$. Quelques mesures fournissent des valeurs plus élevées ($p \geq 5 - 7$ couches, Figure 21) à l'approche des transitions : ces valeurs correspondent aux périodes optiques les plus faibles et les plus difficilement mesurables expérimentalement (β proche de $\frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{4}$).

4 - Discussion et conclusion

4 - 1 - Bilan

Les résultats obtenus confirment le caractère hélicoïdal de la phase $S_C^* \alpha$: les franges de Friedel en sont une manifestation évidente.

L'interprétation théorique proposée permet la première obtention directe du pas de torsion apparent dans cette phase : il est très faible (entre 4 et 8 couches smectiques par pas). D'aussi faibles valeurs de pas de torsion expliquent qu'elles n'avaient pu être obtenues expérimentalement auparavant, faute de méthodes de mesure et d'analyse propres à cette phase. Le pas de torsion apparent change de signe lorsque la variation d'angle azimutal entre couches consécutives traverse la valeur $\beta = \frac{\pi}{2}$. Ce changement de signe correspond au passage d'une structure à caractère plutôt ferroélectrique (à basse température) à une structure à caractère plutôt antiferroélectrique (à haute température) : ce résultat est cohérent avec des études menées par d'autres équipes avec des techniques différentes et qui ont été résumées en introduction de ce chapitre.

Les fortes variations d'angle azimutal -de $\frac{\pi}{4}$ à $\frac{3\pi}{4}$ - que subissent les structures $S_C^* \alpha$ sur leur domaine d'existence en température expliquent certains phénomènes apparemment incohérents observés sur les gouttes : les préparations présentant les réseaux de franges ayant conduit aux observations décrites au début de ce chapitre sont exceptionnelles ; la plupart du temps, les réseaux de franges n'existent que sur des petits domaines et des domaines voisins peuvent présenter des comportements contradictoires ; lorsque la variation d'angle azimutal entre couches consécutives est proche de $\frac{\pi}{2}$, de faibles gradients de température dans la préparation provoquent de fortes variations de la périodicité optique (zone de divergence) pouvant être considérées à première vue comme incohérentes. Ce comportement doit être facilité par les faibles interactions énergétiques entre couches successives en phase $S_C^* \alpha$, à la base des divers modèles énergétiques proposés pour ces structures où ne sont prises en

compte que les couches proches voisines [Lormann, 1994, 1995, 1996] [Zeks, 1993] [Cepic, 1995] [Lagerwall, communication privée]. Dans ce cas, toute impureté ou défaut dans l'échantillon entraîne de fortes variations de périodicité optique dans son voisinage.

Ces interprétations des observations sur les bords de goutte $S_C^*_{\alpha}$ montrent que l'augmentation d'épaisseur des gouttes très aplaties se fait de manière discrète. La situation la plus plausible est une augmentation deux couches par deux couches plutôt que couche par couche. Cet état serait dû à la structure hélicoïdale discrète de la phase $S_C^*_{\alpha}$: les molécules appartenant aux couches 2^{ème} plus proches voisines possèdent les mêmes conditions d'ancrage par rapport à la direction de plus grande pente sur la surface de la goutte.

Dans le même ordre d'idées, on peut remarquer que les mesures de la périodicité optique sont réalisées sur des échantillons très aplatissés : le cristal-liquide est fortement contraint par les interactions aux surfaces "cristal-liquide-verre" et "cristal-liquide-air". Cette situation peut induire des modifications importantes de la structure "naturelle" des phases $S_C^*_{\alpha}$ étudiées.

Des mesures de diffraction RX résonante sur des films suspendus réalisées récemment par P. Mach et al [Mach, 1998] [A.M. Levelut, communication privée] sur le composé n = 10 de la même série thiobenzoate conduisent à des pas de torsion variant entre 5 et 8 couches smectiques ($5d < p < 8d$) sur le domaine d'existence de la phase $S_C^*_{\alpha}$. Ces résultats sont compatibles avec les nôtres où les valeurs les plus fréquentes sont de 4 à 5 couches avec l'obtention de quelques valeurs plus élevées (proches de $p = 8d$).

La structure fondamentalement différente des échantillons utilisés dans chacune des méthodes explique les écarts entre les valeurs de pas.

L'histoire thermique des échantillons doit aussi être prise en compte : les résultats obtenus par diffraction RX anormale sur le composé n = 10 ne montrent pas de passage par un pas $p = 4d$ correspondant à une variation d'angle azimutal entre couches consécutives valant $\beta = \frac{\pi}{2}$ mais il faut remarquer que nos observations sur ce composé ont mis en évidence de nombreux scénarios thermiques dont beaucoup n'ont effectivement pas manifesté de divergence de la périodicité optique traduisant ce passage en $\beta = \frac{\pi}{2}$.

4 - 2 - Confrontation à un modèle de structure : la réorientation azimutale

Plusieurs modèles décrivant la structure des phases SC^*_α ont été proposés. Ils sont à des degrés divers confortés par les résultats de certaines des nombreuses expériences menées sur ces phases. Nos résultats de mesure et nos interprétations correspondent au modèle de la réorientation azimutale.

L'origine de ce modèle est basée sur la théorie de Landau des transitions de phases. Orihara et Ishibashi [Orihara, 1990] ont d'abord proposé un développement de l'énergie de Landau mettant en évidence une phase ferriélectrique dont l'angle d'inclinaison des molécules est le même pour toutes les couches et dont la variation d'angle azimutal entre deux couches consécutives est inférieure à 180° .

Lorman [Lorman, 1994, 1995, 1996] a ensuite repris les méthodes de calcul d'Orihara et Ishibashi et a développé un nouveau modèle incluant la chiralité pour expliquer le passage entre les phases SC^*_A et SC^* . La structure obtenue, initialement proposée pour la phase ferriélectrique (SC^*_{FI}) intermédiaire entre les phases ferro (SC^*) et antiferroélectrique (SC^*_A) repose sur une variation de l'angle azimutal entre couches successives qui dépend de la concentration entre molécules droites et gauches et de la température. Cette structure pourrait s'appliquer à la phase SC^*_α intermédiaire entre les phases SC^* (ferro) et S_A mais que certaines mesures affirment comme plutôt antiferroélectrique à haute température.

Le modèle de Zeks et Cepic [Zeks, 1993] [Cepic, 1995, 1996] proposé pour la phase SC^*_α est d'ailleurs très proche de cette description de la phase SC^*_{FI} : ils prennent en compte les interactions jusqu'aux deuxièmes plus proches voisins et développent un modèle discret. Ils obtiennent finalement une phase semblable à une phase SC^* de très petit pas dont la variation d'angle azimutal entre couches consécutives peut varier entre 0 et π avec la température, cette modélisation rejoint celle proposée par Lorman pour la phase SC^*_{FI} .

La figure (23) décrit la structure ainsi obtenue pour la phase SC^*_α .

Ces modèles -de Lorman pour la phase SC^*_{FI} et Zeks et Cepic pour la phase SC^*_α - correspondent parfaitement aux résultats expérimentaux obtenus (Figures (18-19-20)) : le passage d'une phase à caractère plutôt ferroélectrique à une phase plutôt antiferroélectrique se fait par une augmentation de la rotation azimutale entre couches consécutives.

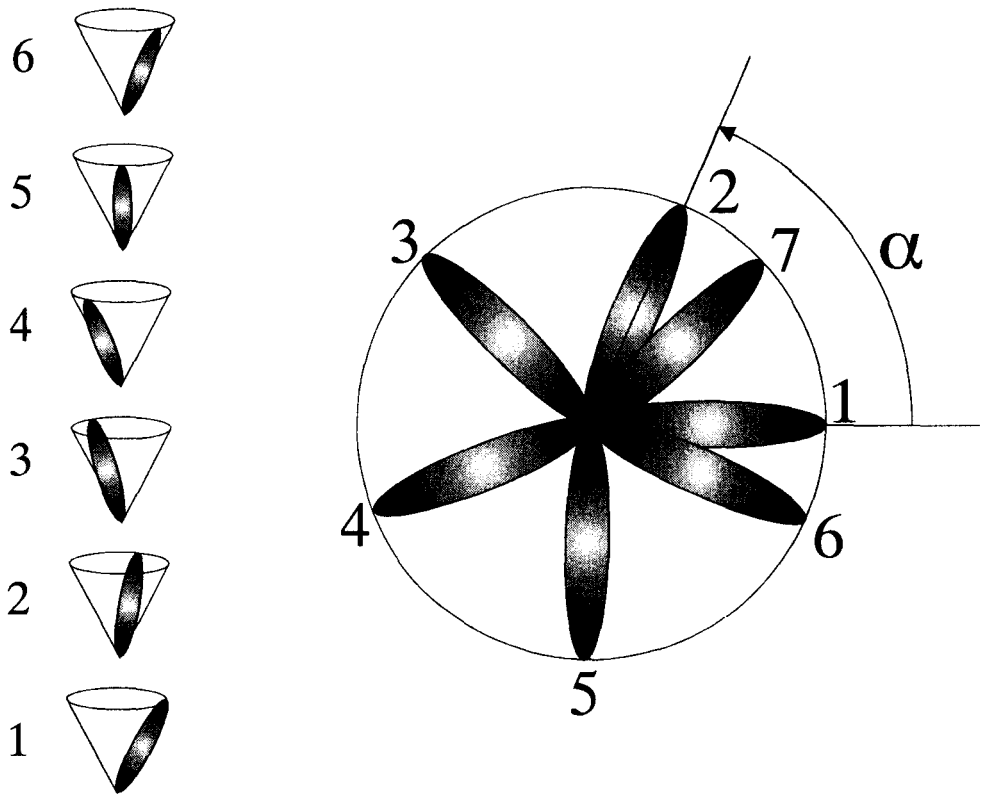


Figure 23 : Structure de la phase SC^*_α d'après le modèle de Zeks et Cepic [Cepic, 1995]. L'angle α peut varier de 0 à π avec la température.

Notre modèle s'inscrit donc dans le cadre général de la réorientation azimutale d'une couche à l'autre. Cependant, sur le domaine d'existence de la phase SC^*_α , les rotations azimutales restent proches de $\frac{\pi}{2}$ (limitées pratiquement au domaine $[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}]$), la valeur $\frac{\pi}{2}$ correspondant à la frontière entre caractère ferro et caractère antiferroélectrique.

CHAPITRE IV

*Etude spectroscopique et observations
optiques de deux séries chimiques
originales*

Depuis la découverte des phases smectiques antiferroélectriques [Chandani, 1989] [Levelut, 1983] [Galerie, 1990] et de leurs applications potentielles, de nombreuses molécules présentant cette caractéristique dans leurs séquences de phases ont été synthétisées.

Récemment, Min-Hui Li [Li, 1998] a obtenu plusieurs nouvelles molécules chirales présentant de larges plages antiferroélectriques dans leurs séquences de phases ; ces molécules présentent l'originalité d'être trimères, en forme de diapasons. Le dispositif spectroscopique mis en place et les techniques de mesure de pas de torsion très faibles décrites au chapitre précédent permettent l'étude de l'hélicité de ces nouveaux composés : nous avons ainsi été amenés à réaliser les mesures de pas dans les différentes phases torsadées. De plus, les observations optiques montrent des comportements nouveaux dans certaines phases. Les résultats obtenus ont été publiés dans un article [Li, 1998] en partie repris dans la première partie de ce chapitre.

De même, les travaux de thèse menés par V. Faye au CRPP ont conduit à de nombreuses séries de composés dont plusieurs ont été caractérisés au laboratoire par V. Laux. Les difficultés rencontrées pour la détermination des pas et l'éventuelle possibilité d'utiliser le dispositif spectroscopique pour ces mesures m'ont amené à m'intéresser à la série nCTBB9*. Cette série présente des phases torsadées antiferroélectriques et des phases inconnues caractérisées par des bosses aplaties en DSC.

Après avoir étudié les modifications de pas des termes de la série, les observations optiques dans le domaine de température des bosses DSC se sont révélées particulièrement originales et nous ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs phases "dites L" jusqu'alors inconnues. Ces résultats nouveaux ont fait l'objet d'un autre article en partie repris dans la seconde moitié de ce chapitre.

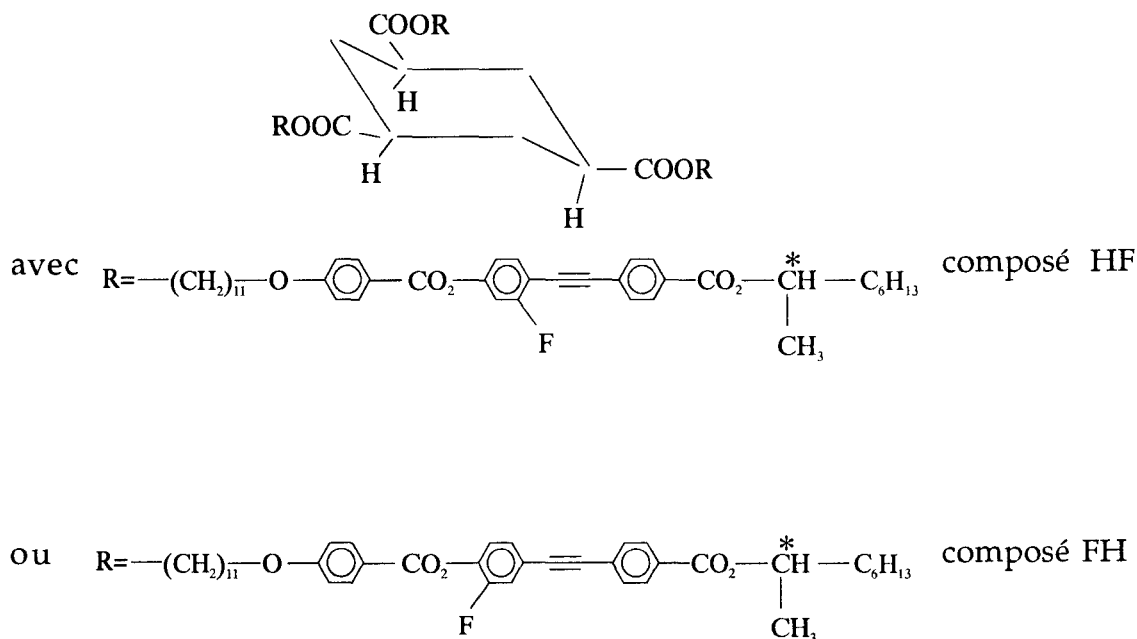
A - Molécules trimères en forme de diapason

1 - Présentation des composés

Les molécules trimères synthétisées par M.H. Li sont composées de trois branches mésogènes (R) identiques jointes par une boucle cyclohexane ; les branches (R) utilisées sont susceptibles de former la phase antiferroélectrique.

Deux molécules trimères ont été étudiées au laboratoire : elles sont uniquement différenciées par la position de l'atome de Fluor sur le noyau

benzénique central des corps mésogènes. Leurs formules générales sont les suivantes :



Les propriétés mésomorphes de ces composés ont été étudiées au CRPP de Bordeaux par DSC associée à l'observation microscopique. La séquence de phases obtenue pour le composé HF est très intéressante en raison du riche polymorphisme obtenu mais aussi grâce à la présence de la phase TGB_A en plus de la phase S_C^*A . Le tableau suivant présente les séquences de phases des deux composés :

HF	K	S_C^*A	S_C^*	$\text{S}_C^*FI(1)$	$\text{S}_C^*FI(2)$	S_C^*	TGB_C	TGB_A	BP	I
Chauffage	• 62.3	• 109.9	• 110.2	• 110.7	• 111.1	-	-	• 115	• 116.6	•
Refroidiss	• 37.5	• 109.4	• 109.7	• 110.2	• 110.6	• 110.7	-	• 114.5	• 116.5	•

FH	K	S_C^*A	S_C^*	$\text{S}_C^*FI(1)$	$\text{S}_C^*FI(2)$	S_C^*	TGB_C	TGB_A	BP	I
Chauffage	• 66	-	• 75.5	-	-	-	-	• 92	• 96	•
Refroidiss	• ≈60	-	• 71	-	-	-	• 76.5	• 91.6	• 95	•

Tableau 1 : Séquences de phases obtenues au chauffage et refroidissement pour les composés HF (par DSC) et FH (observation microscopique).

Il faut noter la présence d'une phase nommée $S\tilde{C}^*$: les observations microscopiques sur des échantillons non alignés réalisées au CRPP [Li, 1998] ont montré l'existence d'une texture sphérulitique avec deux couleurs (rose et verte) séparées par des pincesaux noirs croisés ; des stries circulaires sont visibles dans les sphérulites. Cette texture ressemble fortement à la phase dite "ruban" (antiphase tiltée, $S\tilde{C}$) [Hardouin, 1982] et à la phase chirale modulée tiltée ($S\tilde{C}^*$) proposée récemment dans le cas de quelques dimésogènes chiraux non symétriques [Faye, 1996] : une ondulation des couches smectiques existe perpendiculairement à la normale aux couches.

Dans la suite, nous considérerons que nous sommes en présence d'un tel type de structure ($S\tilde{C}^*$) mais des études complémentaires s'avèrent nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Enfin, les études réalisées par diffraction RX dans les différentes phases ont montré que les molécules trimères doivent adopter une conformation en forme de diapason : deux modèles d'arrangement les plus vraisemblables des molécules (Figure 1) sont ainsi proposés pour décrire les structures possibles fournissant les phases TGB_A et les phases S_C .

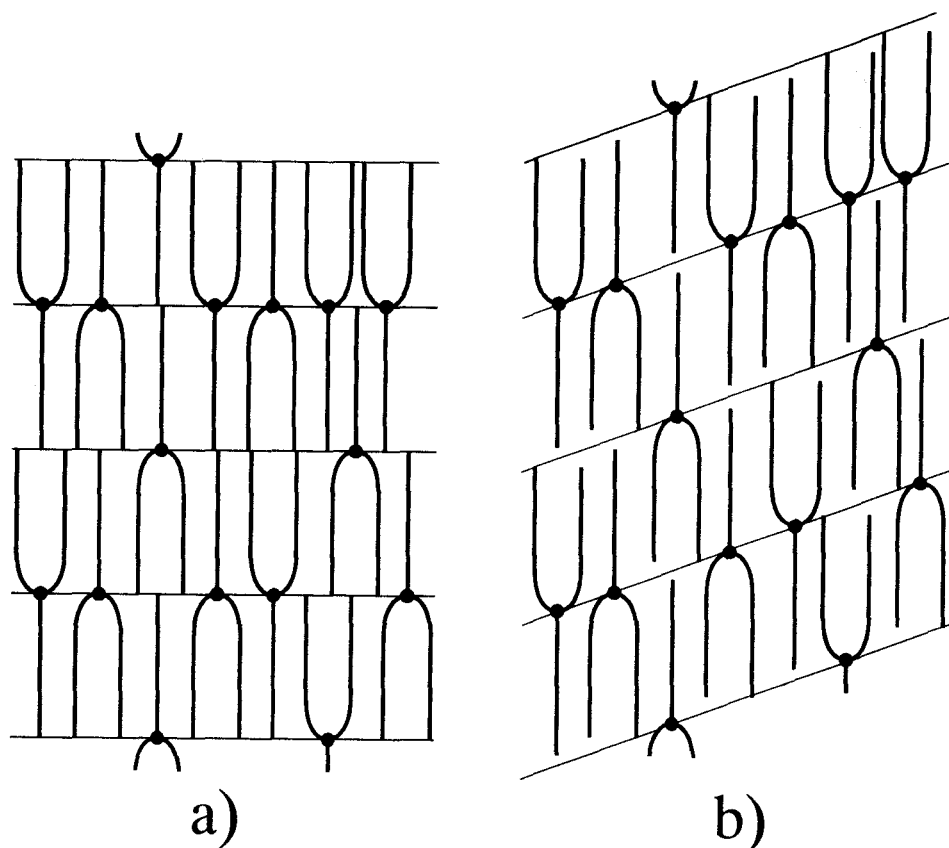


Figure 1 : (a) modèle d'arrangement des molécules pour la structure S_A
 (b) modèle d'arrangement des molécules pour la structure S_C

2 - Mesure des pas de torsion et observations microscopiques

2 - 1 - Composé HF

Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer les variations du pas hélicoïdal avec la température dans les différentes phases :

* En phase TGB_A , les mesures sont réalisées par la méthode bien connue de Grandjean-Cano déjà décrite au Ch II, § 2 - 1. Dans le même temps, l'analyse de la lumière réfléchie sélectivement par l'échantillon permet de confirmer les mesures réalisées.

* Pour les phases SC^* et $S\tilde{C}^*$, l'impossibilité d'obtenir une conformation pseudo-homéotrope de qualité suffisante pour la méthode de Grandjean-Cano nous a amené à réaliser les mesures de pas uniquement grâce au montage spectroscopique présenté au Ch II, § 1 - 2 sur des gouttes pseudo-homéotropes : le cristal liquide est déposé sur une lame préalablement frottée unidirectionnellement sur un velours enduit d'une pâte de diamant, ce qui induit une orientation préférentielle sur la surface de la lame, le caractère pseudo-homéotrope des échantillons est obtenu grâce à la tendance naturelle du produit à prendre une conformation homéotrope sur la lame support.

* Les premières observations en phase SC^*_A ont montré l'existence d'un pas de torsion trop faible pour donner lieu à une réflexion sélective dans notre bande spectrale d'analyse. Aucune texture de Grandjean-Cano n'étant observable, les mesures de pas ont été réalisées sur gouttes orientées comme pour l'étude de l'hélicité en phase SC^*_α : la technique expérimentale est en tout point semblable à celle décrite au Ch III, § 1 - 2. Dans le cas de la phase SC^*_A , les franges de Friedel sont facilement observables : la forte inclinaison des molécules sur les couches mesurée par rayons X ($\theta = 32^\circ$) [Li, 1998] donne une biréfringence élevée dans les plans smectiques, occasionnant l'obtention d'un contraste suffisant pour une observation aisée des franges de Friedel.

Il a été montré au chapitre III (Figures 8 et 15) que les phénomènes optiques observés en phase SC^*_A ($\beta \approx \pi$) présentent une périodicité optique égale au demi-pas de torsion. Le dénombrement des franges de Friedel contenues dans une interfrange de "coin" permet de mesurer la période optique et donc d'obtenir les pas de torsion.

Les variations des pas de torsion mesurés dans les différentes phases sont rassemblés sur la figure (2).

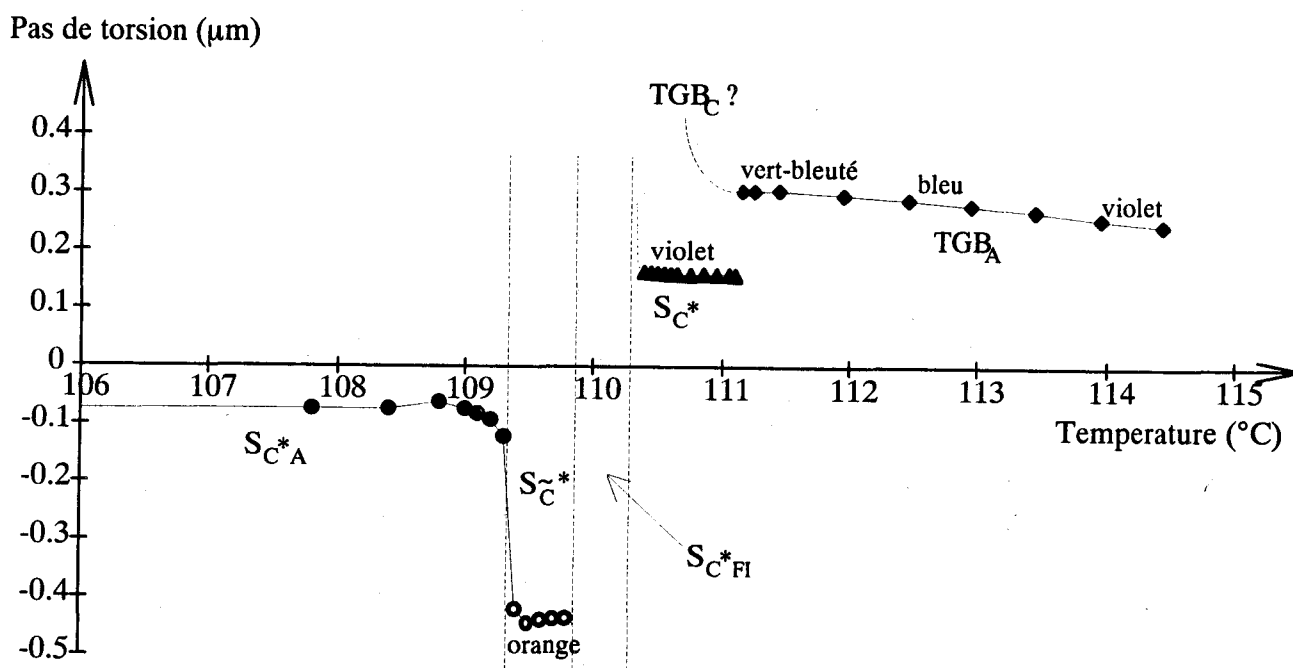


Figure 2 : Variation des pas hélicoïdaux dans les différentes phases du composé HF en fonction de la température.

Le pas en phase S_{C^*A} est très faible : $0,075 \mu\text{m}$ pour $T < 108^\circ\text{C}$; après une légère diminution à $T = 108,8^\circ\text{C}$, le pas augmente lentement jusque $p = 0,12 \mu\text{m}$ à $109,4^\circ\text{C}$; il croit alors très brutalement et atteint un plateau à $p = 0,43 \mu\text{m}$ en phase S_{C^*} où l'échantillon développe de la réflexion sélective orange. La transition entre les phases S_{C^*A} et S_{C^*} est marquée par la traversée furtive de la préparation par un spectre visible, prouvant ainsi l'observation de la réflexion sélective $\lambda = np$ (et non $\lambda = 2np$). Dans cette phase S_{C^*} , la bande spectrale réfléchie est très

large, au moins trois fois plus importante que dans le cas de la réflexion sélective $\lambda = np$ observée sur d'autres composés en phase SC^* ou SC^*_A . Ce fait est probablement lié à une forte dispersion de la direction de l'axe hélicoïdal qui ne reste pas parfaitement perpendiculaire au plan de l'échantillon. Cette hypothèse est corroborée par la texture très particulière de cette phase sur gouttes aplaties : la photographie (1), sur laquelle apparaît la couleur orange due à la réflexion sélective montre la présence de stries périodiques très caractéristiques.

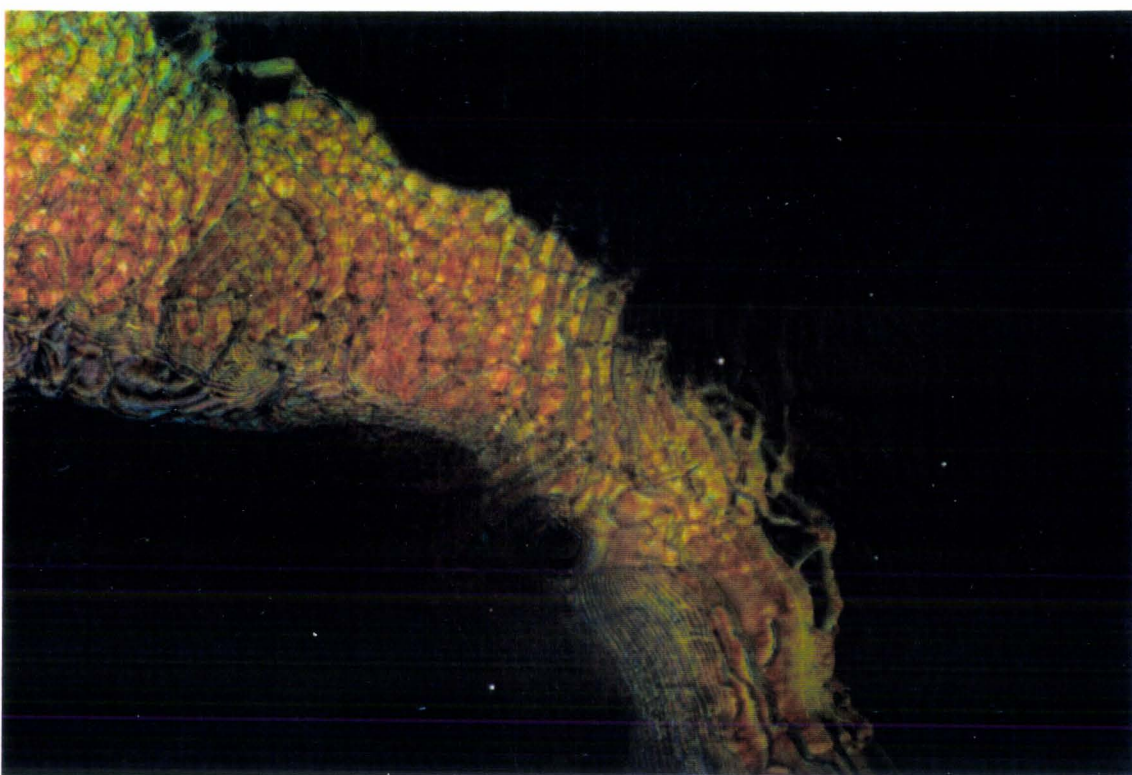


Photo 1 : Textures observées sur des gouttes aplaties pseudo-homéotropes à $T = 109,6^\circ\text{C}$. De la gauche vers la droite, on distingue les phases SC^*_A , $S\tilde{C}^*$ (striée et présentant une couleur orange) et SC^*_{FI} .

Il est important de noter que si nous sommes bien en présence d'une phase inclinée modulée ($S\tilde{C}^*$), ce serait la première fois qu'un pas hélicoïdal serait mesuré dans une telle structure.

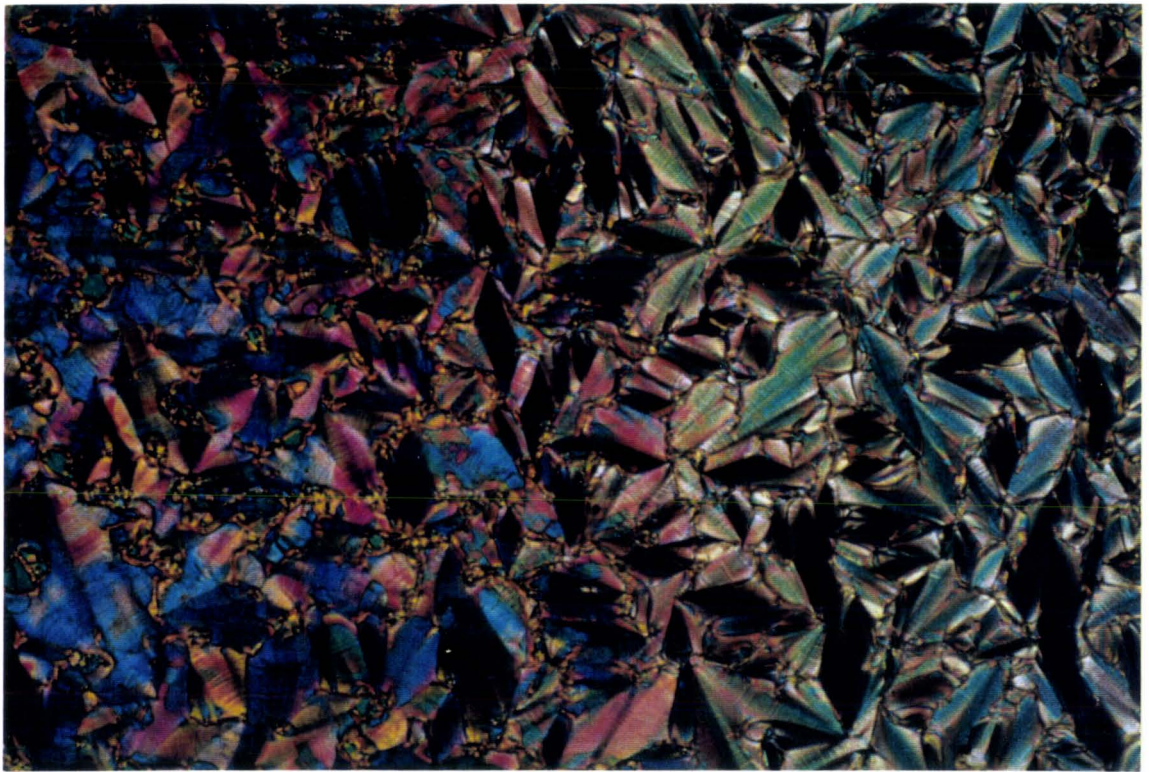
Dans les phases ferriélectriques, le sens de l'hélice change mais nous avons été incapables d'obtenir des informations concrètes concernant les valeurs de pas dans cette région.

En phase SC^* , le pas est faible et reste quasi-constant : environ $0,16 \mu\text{m}$ à 111°C près de la phase TGB_A et $0,165 \mu\text{m}$ à l'approche de la transition vers la phase ferriélectrique : la réflexion sélective ($\lambda = 2np$) produit une belle couleur violette. La transition $SC^* - SC^{*FI(2)}$ est marquée par un accroissement rapide du pas de torsion accompagné par la traversée furtive de deux spectres visibles. En phase TGB_A , le pas varie lentement de $0,24 \mu\text{m}$ à $T = 114,5^\circ\text{C}$ à $0,3 \mu\text{m}$ à $T = 111,2^\circ\text{C}$, les couleurs de réflexion sélective vont du violet à une teinte vert-bleuté. Les observations réalisées montrent que le composé étudié possède une aptitude particulière à former la phase TGB_C en même temps que la phase SC^* :

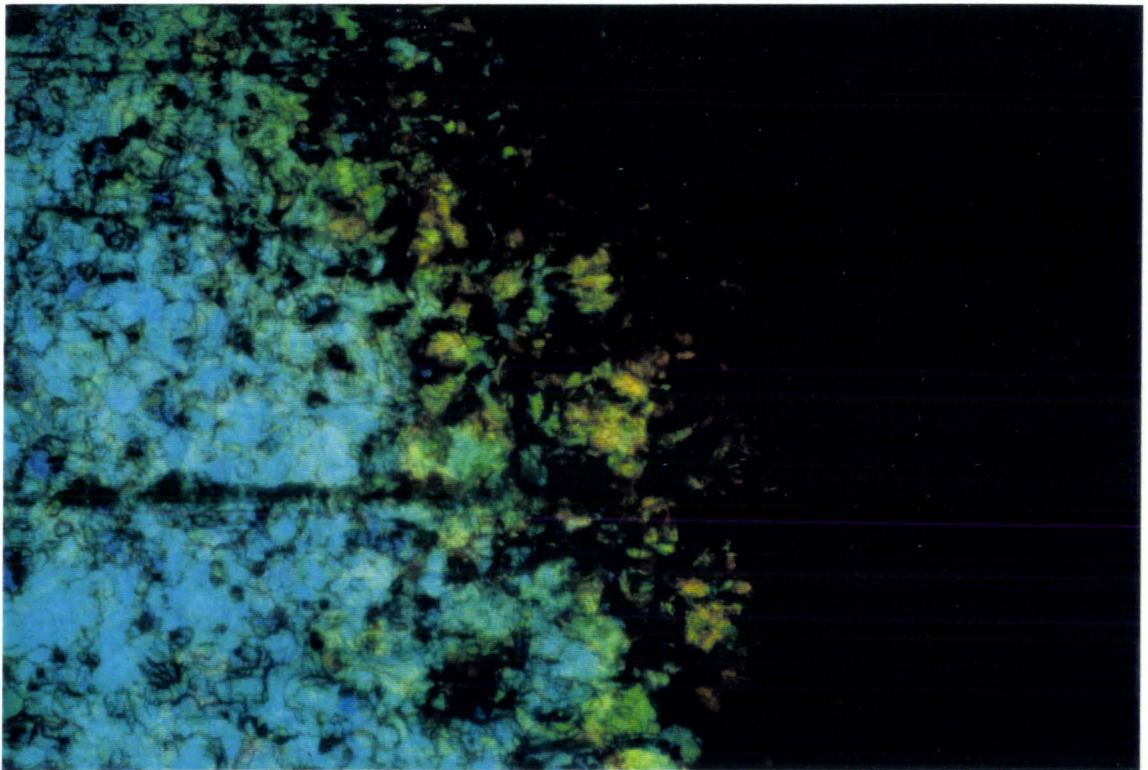
en effet, au refroidissement, l'échantillon orienté planaire en phase TGB_A conserve une texture TGB dans certains domaines. Ces domaines, qui semblent posséder une structure TGB_C , sont différenciés des domaines TGB_A par des valeurs de pas plus élevées caractérisées par des couleurs verte, orange et quelquefois grises. Ces régions coexistent alors avec des domaines où des coniques focales SC^* sont parfaitement visibles. La texture TGB peut parfois être maintenue jusqu'en phase $SC^{*FI(2)}$ et elle se transforme alors en coniques focales striées caractéristiques des phases smectiques ferriélectriques. Quelques coniques focales striées, curieusement colorées quand elles sont observées en lumière transmise, présentent les mêmes couleurs de réflexion sélective que la phase TGB_C quand elles sont observées en réflexion (Photographies (2a) et (2b)). Un tel comportement semble montrer la présence d'une structure à double torsion : une hélice perpendiculaire aux couches smectiques (dans le plan de l'échantillon) révélée par les lignes de déchiralisation (stries) et une hélice TGB perpendiculaire au plan de l'échantillon, révélée par les couleurs de réflexion sélective.

Ces régions TGB_C peuvent aussi apparaître à basse température sur des échantillons homéotropes :

à haute température, la phase TGB_A est complètement enroulée et forme dans cette géométrie des coniques focales similaires à celles observées pour des phases cholestériques : ceci est dû à l'orientation de l'axe hélicoïdal dans le plan de la préparation.



(a)



(b)

Photos 2 : Textures observées à $110,2^{\circ}\text{C}$ en lumière transmise (a) et réfléchie (b) dans une même cellule prismatique d'angle faible présentant une orientation planaire. En (a), on distingue des coniques focales striées caractéristiques de la phase ferriélectrique ; sur le côté gauche de la photo, on remarque des couleurs inhabituelles. En (b), les couleurs de réflexion sélective de la phase TGB_C sont visibles sur la gauche de la photo.

A plus basse température, la phase S_C^* apparaît généralement sous deux formes différentes : la texture pseudo-homéotrope avec des couleurs de réflexion sélective violettes contenant de nombreux filaments caractéristiques de l'aptitude à former la phase TGB et une texture de coniques focales dans lesquelles la phase TGB_C est totalement enroulée. Quelques filaments peuvent être maintenus jusqu'en phase ferriélectrique.

Enfin, nous pouvons remarquer que la structure TGB_C n'a pas été observée par diffraction des rayons X sur des échantillons épais et qu'aucune signature de phase TGB_C n'est apparue en DSC. En ce qui concerne la phase S_C^* , lors des mesures de pas, les plages d'existence sont plus larges que celles observées en DSC et RX. Ces observations sont certainement à mettre en relation avec la très faible épaisseur de nos échantillons.

Enfin, remarquons que, que ce soit lors des mesures de pas ou en DSC et RX, la phase S_C^* n'apparaît jamais seule.

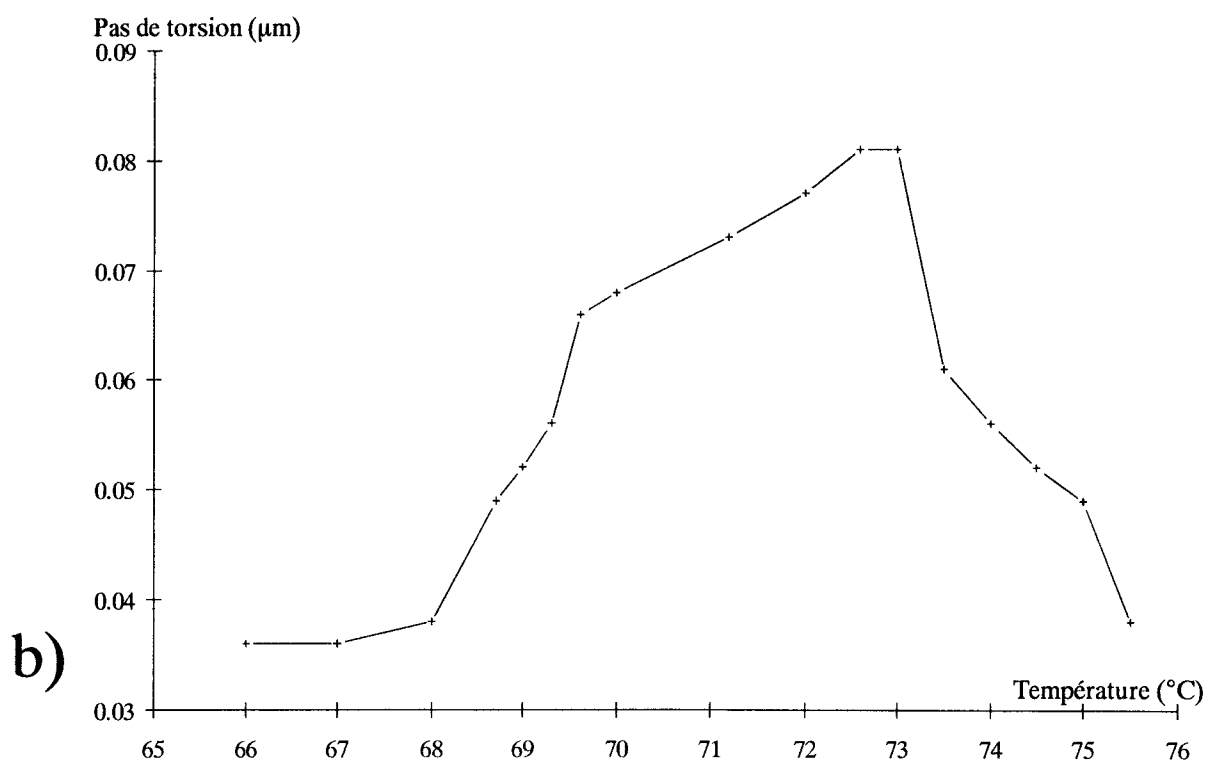
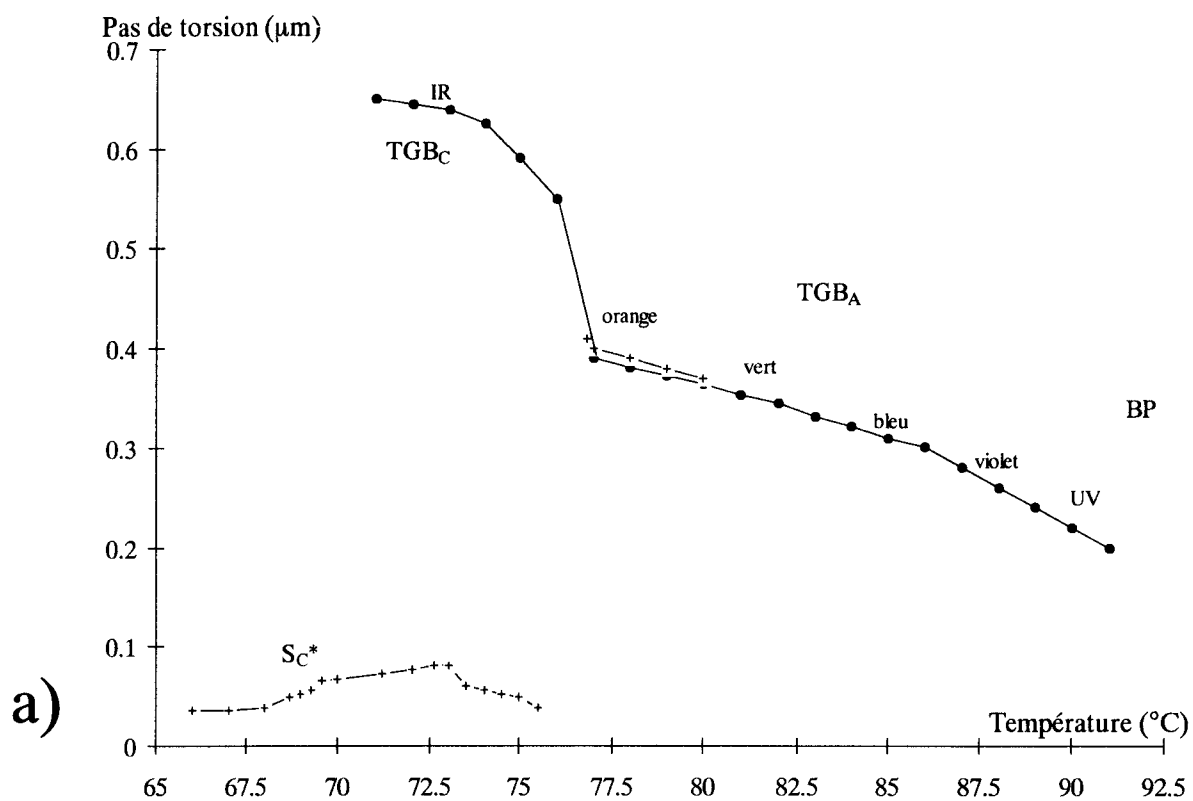
2 - 2 - Composé FH

Le composé FH offre nettement moins d'intérêt que le précédent : le polymorphisme proposé est nettement plus restreint puisqu'on ne constate la présence que des phases S_C^* , TGB_C , TGB_A et bleue ; les mesures de pas ont toutefois été réalisées dans les différentes phases torsadées et ont montré quelques comportements intéressants.

Les pas de torsion en phase TGB_A et TGB_C ont d'abord été étudiés par la méthode habituelle de Grandjean-Cano mais les pas obtenus par cette technique ne correspondent pas à ceux obtenus à partir de la mesure des longueurs d'onde réfléchies sélectivement au niveau des grandes épaisseurs de la préparation ; ceci est dû à la grande viscosité du composé qui ne permet pas aux défauts de Grandjean de se déplacer correctement au niveau des faibles épaisseurs du prisme. C'est donc à l'aide du spectroscopie et sur des échantillons d'épaisseurs importantes que les mesures de pas dans ces deux phases ont été réalisées. Pour permettre au composé d'atteindre son état d'équilibre, une attente de quelques minutes après chaque variation de la température est nécessaire avant de procéder à la mesure du pas.

En phase S_C^* , les mesures ont été effectuées à températures croissantes sur goutte à surface libre (cf Ch III) : la périodicité des franges de Friedel observées vaut là-aussi la moitié du pas de torsion (comme en phase antiferroélectrique pour le composé HF).

Les figures (3 a et b) fournissent les variations de pas dans les différentes phases rencontrées.



Figures 3 a et b : Variations des pas hélicoïdaux en fonction de la température pour le composé FH : (a) pour toutes les phases torsadées, (b) pour la phase S_C^* . ((+) chauffage, (•) refroidissement).

Au refroidissement, la transition BP-TGB_A s'effectue à T = 91,6 °C. En phase TGB_A, le pas augmente alors continûment d'une valeur de 0,2 µm à T = 91,5 °C jusqu'à p = 0,39 µm à la transition TGB_C - TGB_A (T = 76,5 °C).

La transition TGB_A - TGB_C est caractérisée par une nette augmentation du pas jusqu'à environ 0,6µm ; on observe ensuite une stabilisation de celui-ci jusqu'à la transition TGB_C - S_C* où p = 0,65 µm.

En ce qui concerne la phase S_C* (figure 3-b), le pas de torsion reste stable de 65°C à 68°C (p = 0,035 µm) puis augmente brusquement jusqu'à une valeur de 0,066 µm à T = 69,6°C. Il augmente ensuite plus lentement jusqu'à T = 73 °C ; à cette température, le pas commence à décroître fortement jusqu'à T = 76,4 °C. La dernière valeur mesurable a été obtenue à T = 75,5 °C avec un pas d'environ 0,035 µm. Au chauffage, la transition S_C* - TGB s'effectue à T = 76,5 °C et on observe alors la phase TGB_A. On retrouve ensuite la courbe décrivant le pas en phase TGB_A.

Quelques points intéressants peuvent être mis en évidence :

- le pas de torsion mesuré dans la phase TGB_A est faible, ce qui est à mettre en relation avec l'existence de la phase bleue qui apparaît souvent sur des composés à forte chiralité.

- on constate une absence totale de divergence du pas en phase TGB_C qui pourrait être imputée à la forte viscosité du composé qui bloque l'évolution du pas de torsion.

- en phase S_C*, le pas est extrêmement petit (jusque 0,035 µm). Le contraste est suffisant pour permettre de le mesurer ; cela suggère que la biréfringence dans le plan des couches en phase S_C* est élevée et l'angle de tilt important.

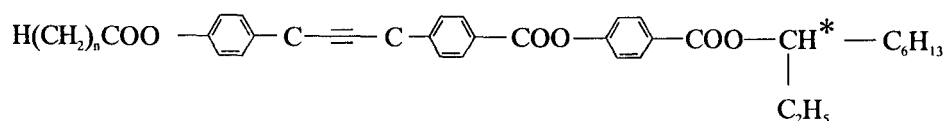
Cette très forte torsion en phase S_C* et le comportement particulier du pas en phase TGB_C (absence de divergence) a suggéré la possibilité d'existence de la phase TGB_C* avec maintien de la torsion S_C* dans les blocs ; des manipulations postérieures de rayons X réalisées par Min-Hui Li contredisent cette hypothèse.

- on constate un hystéresis important entre le chauffage et le refroidissement avec notamment la quasi-disparition de la phase TGB_C au chauffage.

B - Série nCTBB9* à phases antiferroélectriques et isotropes anormales

1 - Présentation de la série

La formule générale est la suivante :



avec $n = 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$, et 16.

Le polymorphisme des divers termes a été déterminé au CRPP par DSC couplée à l'observation microscopique ; la figure (4) propose les thermogrammes obtenus pour les composés $n = 8, 10, 12$ et 14. Le tableau 2 donne les températures et enthalpies de transition pour toute la série.

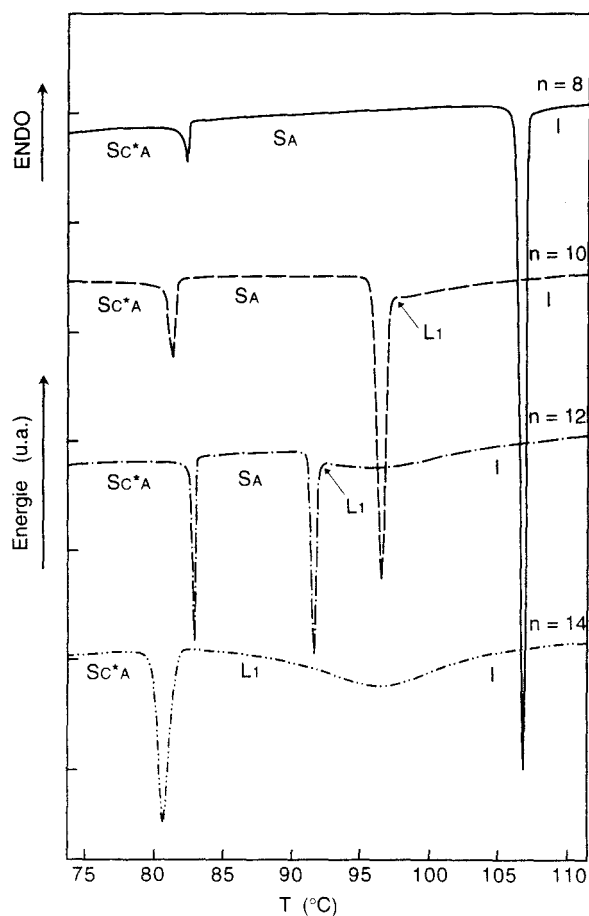


Figure 4 : Thermogrammes obtenus au refroidissement ($-3^\circ\text{C}/\text{min}$) pour différentes longueurs (n) de la chaîne terminale de la série $nCTBB9^*$.

n	K	S_{I^*A}	S_{C^*A}	S_A	L_1	I
8	• < 50	• 68,5 2,25	• 82,6 0,24	• 106,9 3,36	—	•
9	• < 50	• 61,2 1,89	• 81,9 0,39	• 105,2 2,37	—	•
10	• 56,4 ⁺ 34,8	• 56,9 2,47	• 81,7 0,43	• 96,9 1,72	• ~ ?	•
11	• 74,3 ⁺ 44,1	• (58,4) 3,74	• 81,1 0,54	• 93,4 1,35	• ~ 96	•
12	• 80,1 ⁺ 49,6	• (62,2) 4,92	• 83,0 0,68	• 91,7 0,94	• ~ 97	•
14	• 81,6 ⁺ 52,3	• (65,3) 8,2	• (80,8) 1,14	—	• ~ 97 2,6	•
16	• 81,3 ⁺ 54,6	• (68,5) 12,0	• (75,1) 1,14	—	• ~ 95 3,5	•

Tableau 2 : Températures (°C) et enthalpies (kJ/mol) de transitions obtenues au refroidissement (-3°C/min) pour la série nCTBB9*.

+ : Températures et enthalpies de fusion déterminées en montée de température (5°C/min).

Pour $n = 8$, à haute température, le thermogramme présente un pic fin caractérisant la transition $S_A - I$. Aucune texture particulière n'a été observée en phase I pour ce composé. Le composé $n = 9$ présente un comportement en tout point comparable.

Pour $n \geq 10$, les thermogrammes présentent un pic fin puis une large bosse caractéristique de la phase L. Le pic fin traduit la transition $S_A - L$ ou $S_{C^*A} - L$, la large bosse traduisant à priori la transition $L - I$. On remarque que plus n est grand, plus le domaine d'existence de la phase L est large, et plus la phase S_A est réduite jusqu'à disparaître.

On peut noter que deux dérivés racémiques ont été étudiés par DSC au CRPP : $n = 8$ et $n = 16$; l'information importante apportée par cette étude est que la bosse isotrope n'existe plus dans de telles structures, la phase L est remplacée dans la séquence par la phase S_A pour le composé $n = 16$: l'existence de la phase L est donc liée à la pureté énantiomérique et la disparition de la phase S_A .

2 - Mesure du pas de torsion en phase S_C^*A

Les variations du pas d'hélice ont été étudiées pour chaque composé de la série, quelques courbes types sont présentées en Figure (5).

Des résultats comparables ont été obtenus au chauffage comme au refroidissement : seuls les résultats obtenus au refroidissement seront présentés ici.

L'impossibilité d'obtenir des prismes de Grandjean-Cano présentant une orientation pseudo-homéotrope correcte nous a amené à réaliser les mesures de pas grâce à l'analyse spectrale des longueurs d'onde réfléchies sélectivement par des gouttes pseudo-homéotropes déposées sur des lames de verre traitées (cf chapitre III et IV).

Pour le composé $n = 8$, la transition $S_A - S_C^*A$ apparaît à $T = 83,5^\circ\text{C}$; le pas vaut alors $0,67 \mu\text{m}$. Au refroidissement, il croit rapidement pour atteindre $p = 1,1 \mu\text{m}$ à $T = 78^\circ\text{C}$ (cette valeur de pas correspond à la limite supérieure des pas mesurables avec notre montage spectroscopique) ; on peut supposer par extrapolation des courbes obtenues que le pas de torsion est supérieur à $2 \mu\text{m}$ à la transition $S_C^*A - S_I^*A$ ($T = 71,2^\circ\text{C}$). Des comportements similaires ont été observés pour les autres composés de la série (figure 5) : les principales valeurs les concernant sont rassemblées dans le tableau (3) dans lequel figurent les valeurs des températures haute et basse de transition concernant la phase S_C^*A et les pas qui leurs sont associés.

La figure (5) et le tableau (3) montrent l'existence de grandes variations des pas de torsion avec une amplitude qui décroît avec la longueur de la chaîne aliphatique : pour le composé $n = 14$ le pas varie très peu, il est quasiment constant pour $n = 16$. On peut noter que la longueur de la chaîne joue aussi un rôle important sur les valeurs des pas mesurés qui diminuent quand n augmente.

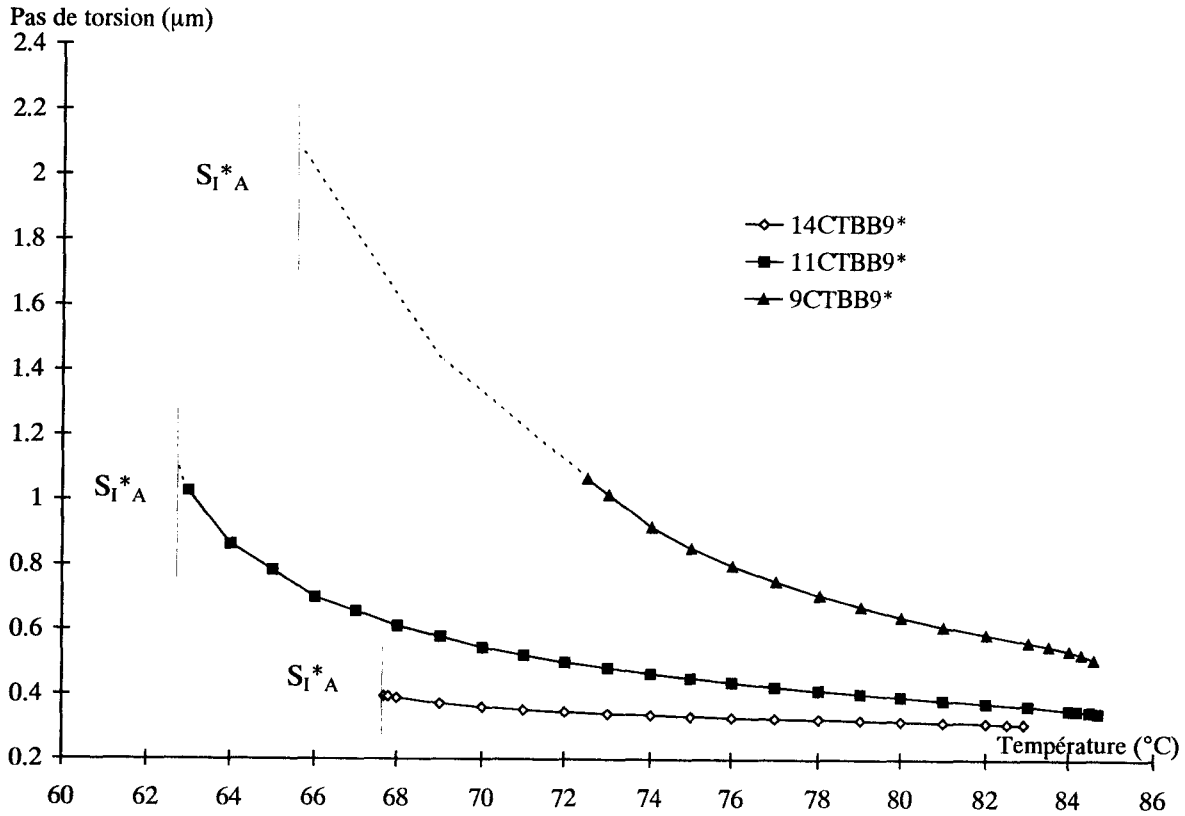


Figure 5 : Variations du pas de torsion (μm) avec la température en phase S_{C^*A} . Les mesures ont été réalisées au refroidissement par analyse spectrale de la lumière réfléchie sélectivement.

	$T_{S_{C^*A} - S_{I^*A}}$ (°C)	$P_{S_{C^*A} - S_{I^*A}}$ (μm)		$T_{S_{C^*A} - S_{A \text{ or } L(1)}}$ (°C)	$P_{S_{C^*A} - S_{A \text{ or } L(1)}}$ (μm)
n = 8	71.2	> 2		83.5	0.67
n = 9	65.5	≈ 2		84.6	0.51
n = 10	61	≈ 1.6		83.7	0.36
n = 11	62.5	1.2		84.7	0.35
n = 12	63.9	0.65		84.5	0.31
n = 14	67.7	0.4		82.9	0.31
n = 16	70.5	0.31		78.7	0.31

Tableau 3 : Valeurs des pas de torsion mesurés en phase S_{C^*A} près des transitions basses et hautes températures.

3 - Description des phases isotropes anormales

L'observation optique des gouttes aplaties utilisées pour la détermination des pas révèle d'étranges phénomènes dans les domaines de température qui correspondent aux bosses détectées en DSC. Ces phénomènes existent pour les divers termes de la série à l'exception des composés $n = 8$ et $n = 9$ pour lesquels aucune texture particulière n'apparaît en phase isotrope.

Pour $n = 10$ à $n = 12$, la phase S_C^*A homéotrope développe de belles couleurs de réflexion sélective et de nombreux fils de Grandjean-Cano. A la transition $S_C^*A \rightarrow S_A$, l'échantillon reste homéotrope. Il est gris - noir quand il est observé entre polariseurs croisés et présente des défauts linéaires fins qui sont souvent générés par les fils de Grandjean. Ces défauts se transforment ensuite progressivement en "Schlieren" plus épais dans lesquels un intense mouvement brownien peut être observé. La transition $S_A \rightarrow L$ se manifeste par l'apparition d'interfaces ayant l'apparence de gouttes de tailles croissantes. Les "Schlierens" restent visibles dans cette phase "quasi-liquide" et leur contraste diminue progressivement quand l'échantillon est chauffé vers la phase isotrope.

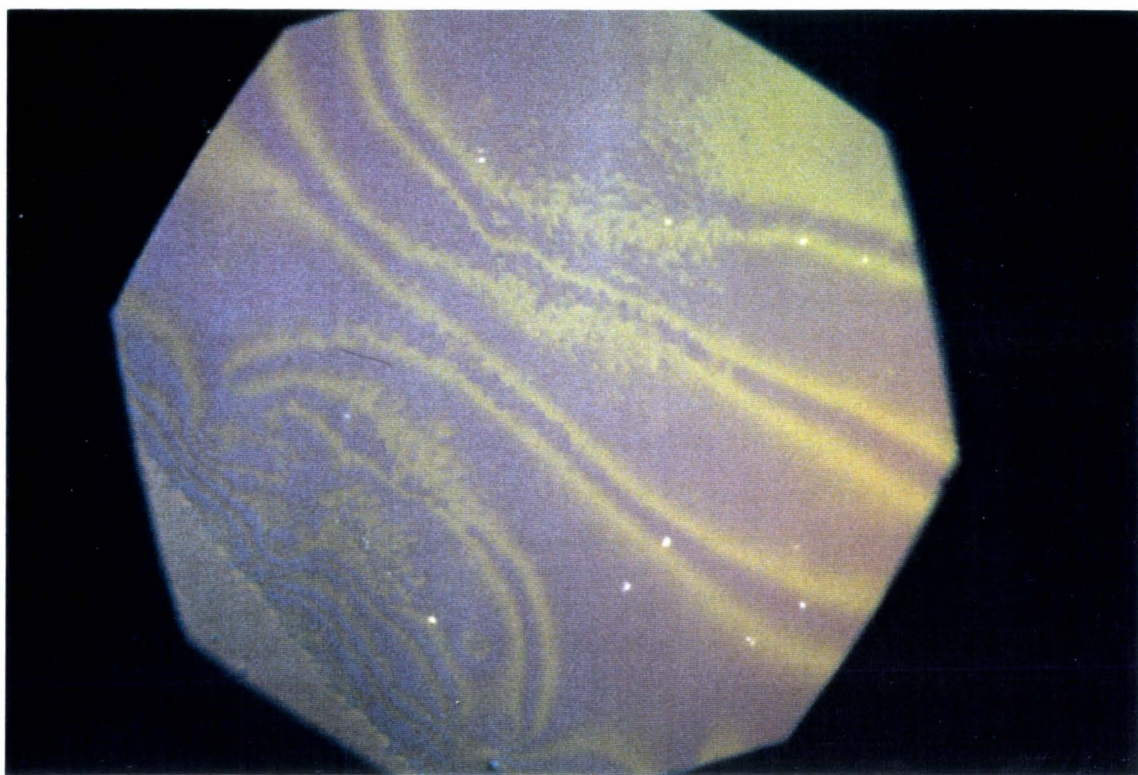
Pour les composés $n = 14$ et $n = 16$, la phase S_C^*A se transforme directement en phase L. Les fils de Grandjean-Cano de la phase S_C^*A et les Schlieren de la phase L se développent fréquemment aux mêmes endroits, très souvent de manière circulaire. Ces phénomènes semblent montrer que la présence des Schlieren dans la phase L peut être liée à la torsion en phase S_C^*A .

Pour $n = 16$, trois événements apparaissent dans la phase L à des températures bien définies. Quand on s'approche de ces températures, le mouvement brownien devient de plus en plus intense et les Schlieren lisses se transforment soudainement en Schlieren striés, qui se transforment à nouveau immédiatement en Schlieren lisses (photographies 2a-b).

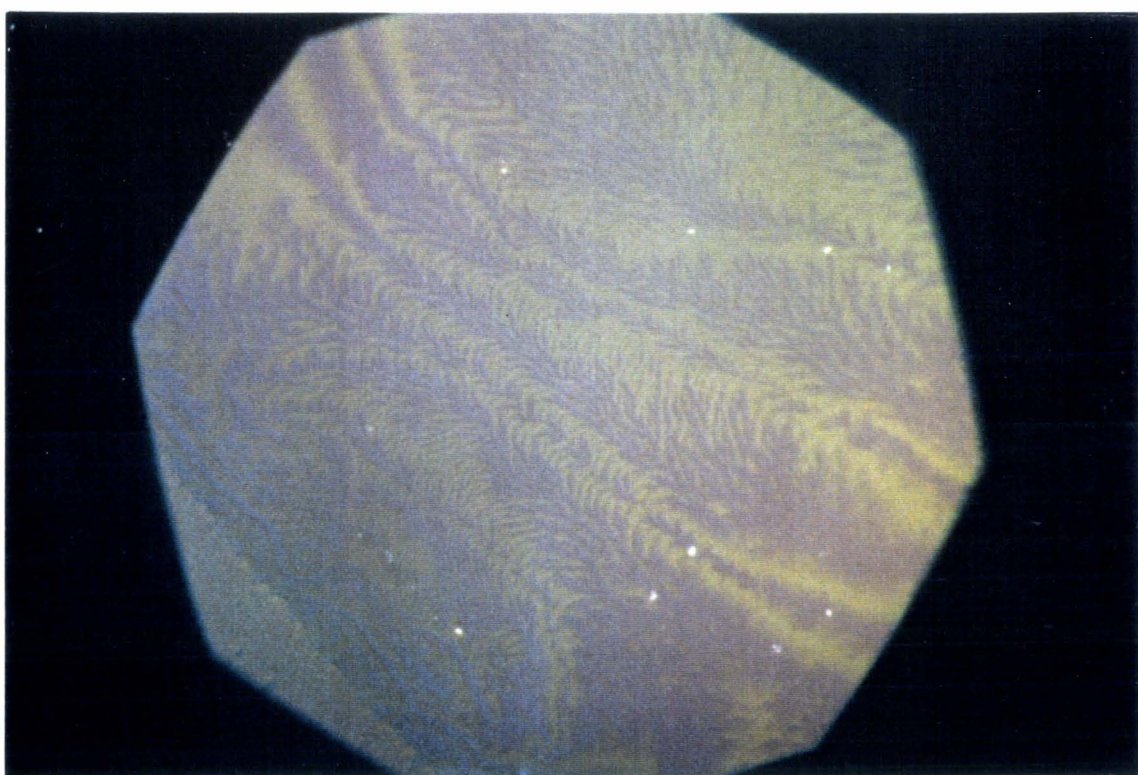
De tels événements apparaissent trois fois en phase L pour le composé $n = 16$; aucun phénomène semblable n'a été détecté pour les autres composés. Les températures de transition entre ces différents états sont les suivantes :

chauffage :	S_C^*A	80,3	$L_{(1)}$	81	$L_{(2)}$	82,2	$L_{(3)}$	85,7	$L_{(4)}$	97	I
refroidissement :	S_C^*A	79,8	$L_{(1)}$	80,2	$L_{(2)}$	81,4	$L_{(3)}$	85,2	$L_{(4)}$	96	I

Contrairement aux transformations nettes entre les états $L_{(x)} \leftrightarrow L_{(y)}$, les températures des transitions L - I données ici sont celles pour lesquelles on constate un changement du contraste des Schlieren (le contraste des Schlieren s'estompe progressivement).



a)



b)

Photos 2a-b : Transformation entre les états $L_{(3)}$ et $L_{(4)}$ du composé 16CTBB9* observée sur goutte pseudo-homéotrope aplatie.

(a) Schlieren lisses observés en phase L_3 ; au centre de la photographie, on distingue le début de la transformation

(b) entre les états $L_{(3)}$ et $L_{(4)}$ ($T = 85,7^\circ\text{C}$). Les Schlieren lisses de la phase $L_{(3)}$ se transforment soudainement en Schlieren striés ; ensuite, les Schlieren striés se transforment à nouveau en Schlieren lisses, les textures des états $L_{(3)}$ et $L_{(4)}$ sont absolument semblables.

Il est difficile pour l'instant de donner une interprétation à ces événements optiques qui apparaissent dans la phase dite "L" (ou les phases L) du composé $n = 16$. Des textures analogues présentant des Schlieren ont aussi été observées dans des phases isotropes anormales d'autres systèmes chiraux présentant les séquences $TGB_A - L - I$ [Nguyen, 1996], $N^* - BP - I$ [Crooker, 1989] et $TGB - BP - I$ [Li, 1996] [Li, 1997].

La texture des phases L des divers composés (avec la séquence $SC^*_A - L - I$) présente de fortes analogies avec celle des phases BP III.

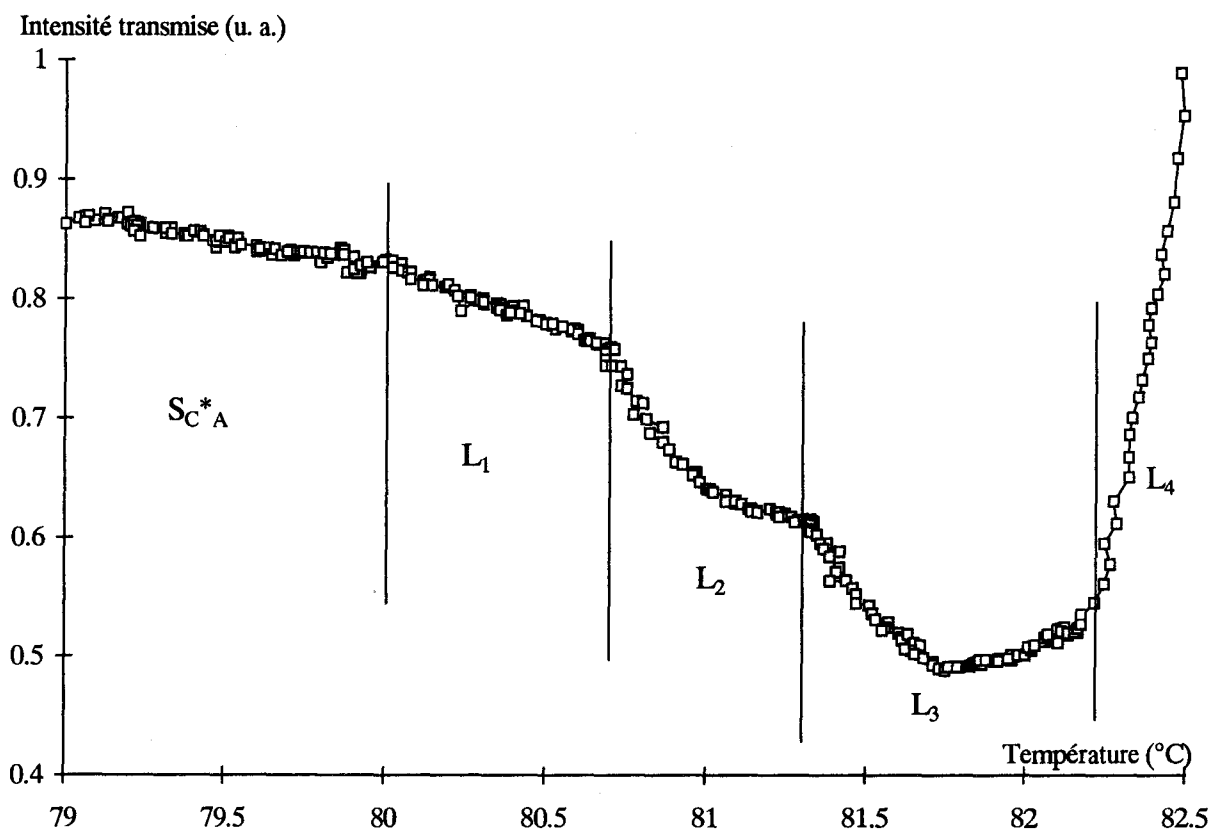


Figure 6 : (D'après M. Ismaïli) Intensité transmise en phases L par le composé 16CTBB9* inséré dans une cellule de mesure d'environ $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'échantillon est orienté homéotrope. La lumière incidente provient d'un laser He-Ne et ne traverse pas de polariseur ni d'analyseur. Les résultats sont obtenus au chauffage (+ $0,2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

Pour terminer la description des phénomènes observés près de la phase isotrope sur le composé $n = 16$, on peut noter que malgré des textures totalement comparables dans chacun des états $L_{(x)}$ (on ne peut différencier à l'oeil nu ces différents états), l'intensité lumineuse transmise par des échantillons éclairés en lumière polarisée ou non subit des fortes variations d'une phase $L_{(x)}$ à l'autre. Cette technique permet d'ailleurs de trouver rapidement les températures de transition entre les différents états. Ces différences de niveaux d'intensité montrent clairement que le composé $n = 16$ subit des changements structuraux lors des transitions précédemment décrites (figure (6)).

4 - Discussion

Nos observations optiques des divers termes de la série $nCTBB9^*$, initialement destinées à des mesures de pas, nous ont permis de montrer pour la première fois l'existence de phases isotropes anomales sur des composés antiferroélectriques. Ces phases sont présentes uniquement sur des composés chiraux ; de plus, la présence de Schlieren circulaires souvent générés par les fils de Grandjean présents en phase SC^*A semble montrer que ces phases sont liées à la chiralité des composés.

Les événements thermiques associés à ces phases, pic fin suivi d'une bosse aplatie, ont déjà été observés sur quelques systèmes comme ceux présentant la phase TGB_A ou la phase cubique D [Nguyen, 1996] [Goodby, 1994]. De même, entre les phases N^* et isotropes peuvent apparaître des phases dites "phases bleues" [Crooker, 1989] où le thermogramme décrivant la séquence BPI - BPIII - I est similaire à celui observé dans notre étude.

D'après Goodby [Goodby, 1995], dans le cas de la séquence $TGB - L - I$, la transition se ferait en deux temps : le pic net correspondrait à la fusion des réseaux de dislocations, ne laissant en place que des blocs résidus de la structure smectique précédente séparés par du liquide ; la bosse correspondrait alors à la fusion lente de ces blocs smectiques isolés. Il propose un processus comparable dans le cas des phases D et BP (fusion des réseaux puis fusion lente d'entités isolées). Des études expérimentales [Kutnjak, 1995, 1996] [Singh, 1997] et théorique [Lubensky, 1996] récentes ont d'ailleurs confirmé un tel type de comportement pour la transition entre les systèmes à phase bleue (BPI) et la phase isotrope.

Nous avons montré que les phases L sont de plus en plus stables quand la longueur de la chaîne (n) augmente. Il a aussi été montré [Faye, 1998] que le champ seuil nécessaire pour détruire la structure antiferroélectrique augmente avec l'accroissement de n : les interactions antiferroélectriques semblent se

renforcer avec l'augmentation de n . Cela amène à penser que les phases L observées pourraient en fait être composées de domaines isolés à caractère interne antiferroélectrique (molécules appariées dans une configuration antiferroélectrique par exemple) séparés par du liquide. Cette explication séduisante des phénomènes observés ne répond toutefois pas à quelques interrogations :

- que se passe-t-il lors de la transition $S_A - L$?
- que représentent les trois événements optiques observés pour le composé $n = 16$?

Des études complémentaires sont nécessaires pour tenter d'élucider la structure de ces phases L.

Conclusion Générale

Le contenu de ce mémoire porte sur les propriétés structurales des phases hélicoïdales et frustrées de cristaux liquides récents : TGB, $S_C^* \alpha$, ferro et antiferroélectriques. Les prévisions et interprétations théoriques reposent sur la modélisation de ces phases par des empilements hélicoïdaux de lames biréfringentes ; les approches expérimentales sont basées sur des méthodes d'analyse spectrale et des techniques d'observation microscopique mises au point au laboratoire.

La première partie du travail concerne les phases TGB. Les similitudes entre les modèles de structure en blocs proposés pour ces phases et les empilements hélicoïdaux de lames biréfringentes sont importantes : les méthodes d'analyse de la propagation de la lumière dans la direction de l'axe de torsion de ces empilements antérieurement mises au point au laboratoire nous ont permis de prévoir l'existence théorique de deux séries de bandes de réflexion sélective dont les positions spectrales sont en relation directe avec la structure étudiée : pas de torsion et nombre de blocs par pas.

Afin de détecter ces bandes de réflexion, un montage d'analyse spectrale a été mis en place : il permet le contrôle optique des échantillons et l'analyse de la lumière transmise et réfléchie. Malgré les bonnes performances de ce dispositif, les bandes multiples de réflexion sélective prévues théoriquement n'ont pu être mises en évidence tant en phase TGB_A qu'en phase TGB_C.

Pour la phase TGB_C, l'absence des phénomènes valide la description de la torsion proposée par Ivan Dozov : le basculement des molécules à travers le cône smectique C permet l'existence de la torsion au sein des blocs sans dépenser une forte énergie smectique. La rotation du directeur nématique le long de l'axe hélicoïdal ne subit donc que de faibles modulations au niveau des joints de grain ; celles-ci sont insuffisantes pour provoquer l'existence de bandes de réflexion sélective expérimentalement observables.

En phase TGB_A, les mesures récentes de Navailles et al ont montré l'existence d'un grand nombre de blocs par pas ($40 < N < 60$) sur des composés analogues aux nôtres, ce qui rejette les bandes de réflexion sélective dans l'Ultra Violet. Cette augmentation du nombre de blocs permet à la structure TGB_A d'adopter une torsion quasi-continue du directeur nématique, dont les modulations résiduelles sont indétectables par notre dispositif.

Aussi bien en phase TGB_A qu'en phase TGB_C, la quasi-continuité de la torsion du directeur nématique est assurée grâce à la rupture périodique des couches smectiques, ce qui justifie la dénomination, communément admise, de blocs smectiques pour ces types de phases.

A l'extérieur des bandes de réflexion sélective, les vibrations itératives permettent de calculer les propriétés optiques des empilements hélicoïdaux. Cette méthode nous a permis d'interpréter une anomalie mise en évidence à l'occasion des manipulations précédentes : entre polariseur et analyseur croisés, les échantillons TGB présentent une forte dispersion spectrale de l'intensité réfléchie ; ces phénomènes optiques dépendent de la température. La comparaison des spectres calculés théoriquement et relevés expérimentalement permet de décrire les variations du pas de torsion avec la température pour les composés étudiés mais ne permet pas d'obtenir le nombre de blocs par pas : les phénomènes observés sont dus à la structure hélicoïdale des phases TGB, leur aspect discontinu (en blocs) apparaît moins déterminant.

Parallèlement à l'étude théorique proposée, la méthode géométrique de Poincaré confirme que les phénomènes optiques anomaux observés résultent de la biréfringence elliptique des phases TGB ; elle se montre en outre bien adaptée à l'étude qualitative de situations expérimentales variées.

La deuxième partie du mémoire concerne l'hélicité de la phase $S_C^* \alpha$ dont la torsion a pu être mise en évidence au laboratoire à partir d'observations optiques réalisées sur des gouttes à surface libre par V. Laux lors d'une thèse précédente. La structure torsadée des phases se manifeste par une périodicité des phénomènes optiques observés à la surface des gouttes ; la période mesurée varie avec la température et présente fréquemment une divergence sur la plage d'existence de la phase étudiée. Une méthode d'interprétation de ces propriétés a été proposée par V. Laux mais cette méthode, basée sur la théorie des milieux biréfringents à torsion continue de De Vries ne s'applique correctement qu'aux mesures sur gouttes S_C^* ou $S_C^* A$ pour lesquelles les variations d'orientation entre couches smectiques successives sont faibles.

L'arrangement hélicoïdal des couches smectiques en phase $S_C^* \alpha$ justifie l'utilisation des vibrations itératives pour interpréter ces propriétés optiques. Nous avons ainsi pu montrer que la périodicité observée manifeste les coïncidences entre la torsion intrinsèque de la phase et le gradient d'épaisseur des bords de goutte. Il est alors possible d'en déduire les variations du pas de torsion et de l'angle azimutal entre couches successives sur la plage de température $S_C^* \alpha$: les pas mesurés sont très faibles, constitués de 4 à 8 couches smectiques.

L'angle azimutal subit des variations comprises entre $\frac{\pi}{4}$ et $\frac{3\pi}{4}$ pour les composés étudiés ; le passage par la valeur $\frac{\pi}{2}$ se traduit par une divergence de la pseudo-période optique et est associé à un changement de signe de la torsion apparente :

ceci correspond au passage d'une structure à caractère ferroélectrique ($\beta < \frac{\pi}{2}$) à une structure à caractère plutôt antiferroélectrique ($\beta > \frac{\pi}{2}$). Il faut remarquer que ces résultats confirment le modèle de structure $S_{C^*}\alpha$ calculé par Zeks et Cepic : la méthode, dite de réorientation azimutale, consiste à décrire la phase $S_{C^*}\alpha$ comme une phase de très petit pas dans laquelle l'orientation entre couches successives peut varier entre 0 et π selon la température.

Enfin le dispositif spectroscopique mis en place nous a amené à étudier plusieurs séries de composés dont l'architecture moléculaire nouvelle laissait entrevoir des comportements originaux :

- dans une première série de composés à molécules trimères, la présence d'une phase chirale modulée ($S_{C^*}^{\sim}$) est fortement suspectée ; des mesures de pas ont pu y être effectuées. Dans la même série, sur des échantillons très minces, ont été observés des comportements particuliers tels que des domaines présentant une double torsion : une torsion TGB_C associée à une torsion ferro ou ferriélectrique. Dans l'autre série à molécules trimères, la mise en évidence de phases S_{C^*} à très petit pas et grand angle de tilt nous a laissé espérer un moment la découverte de phases TGB_C^* . Quoiqu'il en soit, l'architecture en forme de diapason de ces molécules semble être le gage de polymorphismes riches et originaux.

- une autre série de composés à phases antiferroélectriques a aussi été étudiée. Les mesures de pas en phase antiferroélectrique ont pu être réalisées grâce au dispositif d'analyse spectrale mais l'intérêt majeur de cette série a résidé dans la mise en évidence -notamment photométrique- de plusieurs phases isotropes anormales notées L dont la signature globale en DSC prend la forme d'un pic net suivi d'une bosse aplatie.

BIBLIOGRAPHIE (par ordre alphanumérique).

1. **Bahr Ch.**, Fliegner D., Booth C.J., Goodby J.W., *Europhys. Lett.*, **26**, p 539 (1994)
2. **Bahr Ch.**, Fliegner D., Booth C.J., Goodby J.W., *Phys. Rev. E*, **51**, 3823 (1995).
- Bouchta A.**, Nguyen H.T., Achard M.F., Hardouin F., Destrade C., Twieg R.J., Maaroufi A., Isaert N., *Liq. Cryst.*, **12** (4), p 575 (1992)
- Bouchta A.**, Nguyen H.T., Navailles L., Barois P., Destrade C., Bougrioua F., Isaert N., *J. Mater. Chem.*, **5** (12), p 2079 (1995)
- Bougrioua F.**, Thèse d'Université Lille I, n°2077 (1997)
- Brunet M.**, Isaert N., *Ferroelectrics*, **84**, p 25 (1998)
- Cano R.**, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, **91**, 20 (1968)
- Cepic M.**, Zeks B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **263**, p 61 (1995)
- Cepic M.**, Zeks B., *Liq. Cryst.*, **20** p 29 (1996)
- Chandani A.D.L.**, Goreka E., Ouchi Y., Takezoe H., Fukuda A., *J. Appl. Phys.*, **28**, 1265 (1989)
- Cluzeau P.**, Nguyen H.T., Destrade C., Isaert N., Barois P., Babeau A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **260**, p 69 (1995)
- Crooker P.P.**, *Liq. Cryst.*, **5**, 751 (1989)
- De Gennes P.G.**, *Solid St. Comm.*, **10**, p 753 (1972)
- De Vries H.**, *Acta Phys.*, **4**, p 219 (1951)
- Dozov I.**, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (21), p 4245 (1995)
- Faye V.**, Babeau A., Placin F., Nguyen H.T., Barois P., Laux V., Isaert N., *Liq. Cryst.*, **21**, 485 (1996)
- Faye V.**, Faye V., Rouillon J.C., Nguyen H.T., Détré L., Laux V., Isaert N., *Liq. Cryst.*, **24** (5), 747 (1998)
- Friedel G.**, *Ann. de Phys.*, **9**, p 273 (1922)
- Fukui M.**, Orihara H., Yamada Y., Ishibashi Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 849 (1988)
- Galerie Y.**, Liebert L, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 906 (1990)
- Galerie Y.**, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1299 (1994)
- Goodby J.W.**, Waugh M.A., Stein S.M., Chin E., Pindak R., Patel J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, p 8119 (1989) ; *Nature (London)*, **337**, p 187 (1989)
- Goodby J.W.**, Nishiyama I., Slaney A.J., Booth C.J., Toyne K.J., *Liq. Cryst.*, **14**, 37 (1993)
- Goodby J.W.**, Dunmur D.A., Collins P.J., *Liq. Cryst.*, **19**, 703 (1995)
- Goring P.**, Pezll G., Diele S., Delavier P., Siemensmeyer K., Etzbach K.H., *Liq. Cryst.*, **19**, 629 (1995)
- Grandjean F.**, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **172**, 71 (1922)
- Haller I.**, Huggins H.A., Freiser M.J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, p 53 (1972)

- Hardouin F.**, Nguyen H.T., Achard M.F., Levelut A.M., *J. Phys. Fr. Lett*, 43, 327 (1982)
- Hiraoka K.**, Takanishi Y., Sharp K., Takerzoe, H., Fukuda A., *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 1819 (1991)
- Ho W.M.**, Wong H.N.C., Navailles L. Destrade C., Nguyen H.T., Isaert N., *Tetrahedron*, 51 (27), 7373 (1995)
- Ihn. K.J.**, Zasadzinski, J.A.N, Pindak R., Slaney A.J., Goodby J.W., *Science*, 258, p 275 (1992)
- Isaert N.**, Berthault J.P., Billard J., *J. Optics (Paris)*, 11, p 17 (1980)
- Isaert N.**, thèse n°489, Université de Lille I (1980)
- Isozaki T.**, Suzuki Y., Kawamura I., Mori K., Yamamoto N., Yamada Y., Orchara H., Ishibashi. Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1573 (1991)
- Isozaki T.**, Hiraoka K., Takanishi Y., Takezoe H ; Fukuda A., Suzuki Y, Kawamura I., *Liq. cryst.*, 12, 59 (1992)
- Joly G.**, Billard J., *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 275 (B), p 285 (1972)
- Joly G.**, Billard J., *J. Optics (Paris)*, 13, p 227 (1982)
- Joly G.**, Thèse d'état n°608, Université de Lille I (1984)
- Joly G.**, Isaert N., *J. Optics (Paris)*, 16 (5), p 203 (1985)
- Joly G.**, Isaert N., *J. Optics (Paris)*, 17, p 211 (1986)
- Kutjnak Z.**, Garland C.W., Passmore J.L., Collins P.J., *Phys. Rev. Lett.*, 74, 4859 (1995)
- Kutjnak Z.**, Garland C.W., Schatz C.G., Collins P.J., Booth C.J., Goodby J.W., *Phys. Rev. E*, 53, 4955 (1996)
- Kutzumitsu S.**, Yamode M., Yano S., *Liq. Cryst.*, 16, 1109 (1994)
- Laux V.**, Isaert N., Nguyen H.T., Cluzeau P., Destrade C., *Ferroelectrics*, 179, 25 (1996)
- Laux V.**, thèse n°2076, Université de Lille I (1997)
- Legrand C.**, G.D.R. Crist. Liq. ferro., Garchy (1984)
- Lehmann O.**, *Z. Physik. Chem.*, 4, p 462 (1889)
- Levelut A.M.**, Germain C., Keller P., Liebert L., Billard J., *J. de Phys. (Paris)*, 44, 623 (1983)
- Li M.H.**, Nguyen H.T., Sigaud G., *Liq. Cryst.*, 20, 361 (1996)
- Li M.H.**, Laux V., Nguyen H.T., Sigaud G., Barois P., Isaert N., *Liq. Cryst.*, 23, 389 (1997)
- Li M.H.**, Détré L., Cluzeau P., Isaert N., Nguyen H.T., *Liq. Cryst.*, 24 (3), 347 (1998)
- Lormann V.L.**, Bulbitch A.A., Toledano P., *Phys. Rev. E*, 49, p 1367 (1994)
- Lormann V.L.**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 262, p 437 (1995)
- Lormann V.L.**, *Liq. Cryst.*, 20, p 267 (1996)
- Lubensky T.C.**, *Physica A*, 220, 99 (1995)

- Lubensky T.C., Stark H., Phys. Rev. E, 53, 714 (1996)**
- Mach P., Pindak R., Levelut A.M., Barois P., Nguyen H.T., Huang C.C., Furenlid L., soumis à Phys. Rev. Lett. (1998)**
- Navailles L., Barois P., Nguyen H.T., Phys. Rev. Lett., 71, 545 (1993)**
- Navailles L., Barois P., Nguyen H.T., Phys. Rev. Lett., 72, 1300 (1994)**
- Navailles L., Pindak R., Barois P., Nguyen H.T., Phys. Rev. Lett. 74 (26), 5224 (1995)**
- Navailles L., Pansu B., Gorre-Talini L., Nguyen H.T., Phys. Rev. Let., soumis (1998)**
- Nguyen H.T., Twieg R.J., Nabor M.F., Isaert N., Destrade C., Ferroelectrics, 121, 187 (1991)**
- Nguyen H.T., Bouchta A., Navailles L., Barois P., Isaert N., Twieg R.J., Maaroufi A., Destrade C., J. Phys. II France 2, p 1889 (1992)**
- Nguyen H.T., Rouillon J.C., Cluzeau P., Sigaud G., Destrade C., Isaert N., Liq. Cryst., 17, p 751 (1994)**
- Nguyen H.T., Babeau A., Rouillon J.C., Sigaud G., Isaert N., Bougrioua F., Ferroelectrics, 179, 33 (1996)**
- Orihara H., Ishibashi Y., Jpn. J. Appl. Phys., 29, 115 (1990)**
- Pansu B., oral à la 17^{ième} Conf. Int. sur les Cristaux Liquides, Strasbourg (1998).**
- Petit M., Barois P., Nguyen H.T., Europhys. Lett., 36 (3), p 185 (1996).**
- Philip J., Lalanne J.R., Marcerou J.P., Sigaud G., J. Phys. II France, 4, p 2149 (1994)**
- Philip J., Lalanne J.R., Marcerou J.P., Sigaud G., Phys. rev. E, 52, p 1846 (1995)**
- Poincaré H., Théorie Math. de la lumière , II, Carré, Paris, p 275 (1892)**
- Renn S.R., Lubensky T.C., Phys. Rev. A, 38, p 2132 (1988)**
- Renn S.R., Lubensky T.C., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 209, p 349 (1991)**
- Renn S.R., Phys. Rev. A, 45 (2), p 953 (1992)**
- Reusch E., Ann. der Phys. Chem., 18, p 628 (1869)**
- Singh U., Collins P.J., Booth C.J., Goodby J.W., J. Phys. II Fr, 7, 1683 (1997)**
- Srajer G., Pindak R., Wangh M.A., Goodby J.W., Patel J.S., Phys. Rev. Lett., 64 (13), p 1545 (1990)**
- Takanishi Y., Hiraoka K., Agrawal V.K., Takezoe H., Fukuda A., Matshushita M., Jpn. J. Appl. Phys., 30, p 2023 (1991)**
- 79. Vallat J.F., Martin J.C., J. Optics, 8, p 365 (1977)**
- 80. Zeks B., Cépéc M., Liq. Cryst., 14, p 445 (1993)**