

Caractérisation du mélange

*Der eigentliche Verstand kennt die
Bewunderung nicht, er nimmt zur
Kenntnis, er respektiert, er achtet,
das ist alles.*

T. BERNHARD, Alte Meister

Les expériences sont faites avec un mélange de 4-octyloxy-4'-cyanobiphényle (8OCB) et de chlorure de cholestéryle (CC) à 50% en masse, cf. figure 3.1. Le 8OCB a été acheté chez *Synthon Chemicals GmbH* puis purifié par Andrzej Żywociński. Le CC provient de chez *Aldrich*. Il est pur à 95% et a été utilisé sans purification. Ce mélange ne donne pas de phase bleue. Il présente une phase cholestérique possédant une température d'inversion vers 59°C tandis que la transition cholestérique isotrope a lieu vers 67°C. Le mélange cristallise à température ambiante. Il est donc nécessaire de le chauffer autour de 100°C pour le fondre complètement et l'homogénéiser avant chaque utilisation. Malheureusement, le mélange se dégrade rapidement à ces températures, ce qui limite à 4 ou 5 le nombre d'échantillons que l'on peut réaliser avec un même mélange. Notons qu'à 60°C le mélange ne cristallise pas mais se dégrade encore à l'échelle de plusieurs jours. Il en résulte que la température d'inversion dérive vers les basses température d'environ 0,1°C par jour. C'est pourquoi il est nécessaire d'en refaire régulièrement.

Nous avons aussi essayé d'utiliser le même mélange qu'Éber et Jánosy (8CB/CC), mais nous nous sommes heurtés au problème de la cristallisation même à la température d'inversion. D'où notre choix final d'utiliser plutôt le mélange 8OCB/CC.

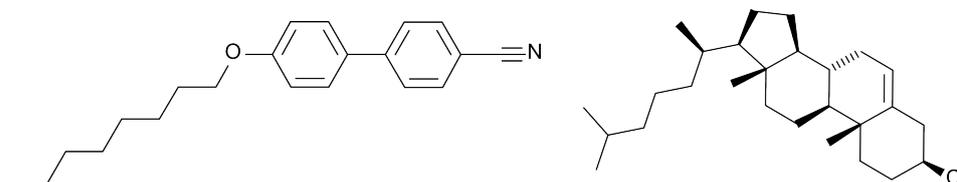


FIGURE 3.1 – Formules chimiques des deux composés du mélange. À gauche, le 8OCB, à droite, la molécule chirale de chlorure de cholestéryle (CC).

Les cellules utilisées dans nos expériences sont constituées de deux lames de verre séparées de 5 à environ 100 μm . Des fils métalliques de diamètre calibré permettent de fixer l'épaisseur des échantillons. Les lames sont lavées et traitées en fonction de l'orientation que l'on veut donner au directeur, homéotrope — c'est-à-dire perpendiculaire aux lames — ou planaire. L'ancrage homéotrope est obtenu grâce au dépôt par trempage d'un film de DMOAP¹ que l'on polymérise ensuite à 110°C pendant 1 heure. L'orientation planaire est obtenue par étalement d'un film de polyimide² par spin-coating. Après polymérisation sous vide à 300°C pendant 1 heure, la lame de verre est légèrement frottée avec un tissu pour définir la direction de l'ancrage planaire. Une fois construites, les cellules sont remplies par capillarité.

Pas cholestérique

Lorsqu'on remplit une cellule traitée en ancrage planaire parallèle avec un cristal liquide cholestérique, la configuration la plus stable du directeur est uniformément torsadée dans l'épaisseur de la cellule et invariante par translation dans le plan des lames. La torsion est quantifiée à cause de l'ancrage aux parois : il ne peut y avoir qu'un nombre entier de demi-pas dans l'épaisseur. L'état le plus stable correspond à la torsion la plus proche de la torsion spontanée du cholestérique. La densité volumique d'énergie élastique vaut en effet $f = \frac{K_2}{2} \left(\frac{n\pi}{d} - q_0 \right)^2$ où n est le nombre de demi-pas dans la zone considérée. La torsion la plus favorable est donc celle correspondant au nombre entier n le plus proche de $\frac{q_0 d}{\pi}$. En refroidissant depuis la phase isotrope, il se forme des zones de stabilités différentes dont les torsions diffèrent d'un ou deux demi-pas. Ces différentes

1. Chlorure de N,N-diméthyl-n-octadécyl-3-aminopropyltriméthoxysilyle.

2. ZLI2650 de chez Merck.

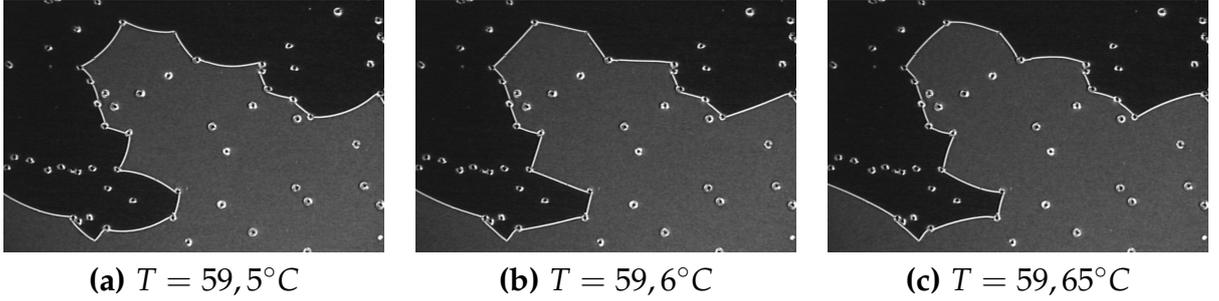


FIGURE 3.2 – Ligne entre une zone déroulée (sombre) et une zone torsadée d'un demi-pas (claire). Épaisseur $20\ \mu\text{m}$.

zones sont séparées par des lignes qui s'accrochent aux poussières ou aux billes qui servent d'espaces dans les cellules commerciales utilisées³, cf. figure 3.2. Si une zone est plus stable que l'autre, elle tend à croître aux dépens de sa voisine. La ligne séparant les deux zones est donc courbée vers la zone la moins stable, cf. figures 3.2(a) et (c). Si les deux zones ont la même énergie $f = \frac{K_2}{2} \left(\frac{n\pi}{d} - q_0 \right)^2 = \frac{K_2}{2} \left(\frac{n'\pi}{d} - q_0 \right)^2$, la ligne qui les sépare est immobile et rectiligne à l'équilibre, cf. figure 3.2(b). On a alors $\frac{n\pi}{d} - q_0 = - \left(\frac{n'\pi}{d} - q_0 \right)$, soit $q_0(T) = \frac{(n+n')\pi}{2d}$. Ce critère permet de repérer les températures pour lesquelles la torsion spontanée est égale à la moyenne arithmétique entre celles des deux zones adjacentes. On peut ainsi mesurer avec précision comment varie la torsion en fonction de la température.

Nous avons constaté que la température d'inversion dépend assez fortement des proportions du mélange : en effet, bien que la précision sur le rapport des masses mélangées soit d'environ 0,1%, la température d'inversion varie de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Néanmoins, la dépendance de la torsion avec la température autour de la température d'inversion est la même pour tous les mélanges. Les épaisseurs des cellules utilisées pour mesurer la torsion sont comprises entre 5 et $20\ \mu\text{m}$.

La variation de la torsion en fonction de la température est modélisée par un polynôme de degré 2 :

$$q_0 = a(T - T_0) + b(T - T_0)^2 \quad (3.1)$$

3. Il s'agit de cellules de 5 à $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur connue avec une incertitude de $\pm 0,2\ \mu\text{m}$ et de surface $1,5\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$. Les surfaces sont traitées en ancrage planaire parallèle. Deux électrodes en ITO permettent d'appliquer une tension électrique sur une surface de $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$. Ces cellules ont été achetées chez *Instec*

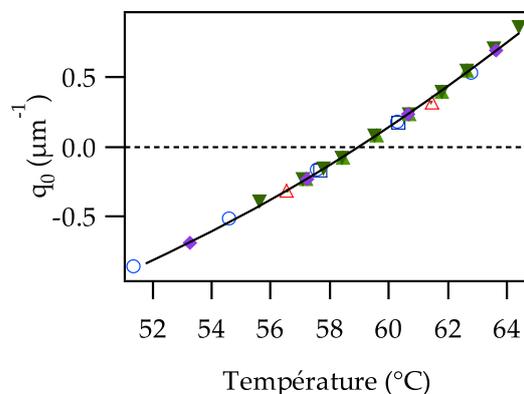


FIGURE 3.3 – Les températures ont été parfois légèrement décalées de sorte que la torsion s’annule systématiquement à 59°C .

L’ajustement des paramètres a et b conduit à

$$a = 0,1365 \pm 0,001 \mu\text{m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{ et } b = 0,0028 \pm 0,0003 \mu\text{m}^{-1} \text{K}^{-2}$$

3.2 Constantes élastiques

Nous avons utilisé trois méthodes pour mesurer les constantes élastiques. Elles ont toutes nécessité d’utiliser un champ électrique. Elles donnent en réalité accès au rapport des constantes élastiques sur $\varepsilon_0\varepsilon_a$ où $\varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ est l’anisotropie diélectrique.

Transition de Fréderickz dans une cellule plane parallèle

Cette méthode consiste à mesurer la capacité de la cellule en fonction de la valeur efficace de la tension alternative appliquée entre les électrodes. Au dessus de la tension seuil de la transition de Fréderickz, qui vaut $\pi \sqrt{\frac{K_1}{\varepsilon_0\varepsilon_a}}$, le directeur se redresse et la capacité de la cellule augmente, cf. figure 3.4. Les mesures sont faites dans le régime diélectrique, à une fréquence de 10 kHz. Lorsque $q_0 = 0$, la totalité de la courbe peut être calculée numériquement en fonction du rapport K_3/K_1 . On peut ainsi déterminer la valeur de K_3/K_1 qui donne le meilleur ajustement [Mor86].

La modélisation utilisée ne tient pas compte de la flexo-électricité.

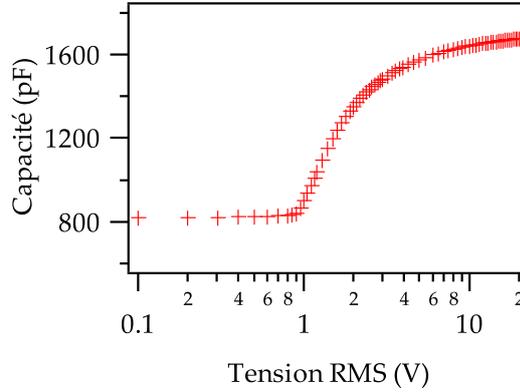


FIGURE 3.4 – Transition de Fréédéricksz en cellule planaire de 10 μm .

Cette méthode n'est donc strictement correcte que si les coefficients flexo-électriques sont très petits [Broo3]. Notons cependant dès maintenant que

1. K_1 est déterminé d'après la valeur du seuil de la transition de Fréédéricksz qui ne dépend pas de la flexo-électricité.
2. la mesure trouvée pour K_3 est compatible avec la valeur obtenue par une autre méthode (présentée au paragraphe 3.2.3), suggérant que les effets flexo-électriques sont ici négligeables.

Les valeurs obtenues sont

$$\frac{K_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,076 \pm 0,006 \text{ V}^2$$

$$\frac{K_3}{K_1} = 1,7 \pm 0,1$$

3.2.2 Transition de Fréédéricksz dans une cellule planaire torsadée

Cette méthode permet de mesurer K_2 . Elle consiste à déterminer par une mesure capacitive comment varie le seuil de Fréédéricksz d'une cellule planaire torsadée d'un quart de tour en fonction de la température et donc de q_0 , cf. figure 3.5. Le carré de la tension seuil efficace en régime diélectrique vaut [Ray86]

$$V_s^2 = \pi^2 \frac{K_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{K_3}{K_1} - \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} \left(1 + \frac{q_0 d}{\pi/2} \right) \right) \quad (3.2)$$

Il est clair que la dépendance de V_s^2 par rapport à la température provient essentiellement de la variation de q_0 , les rapports des constantes

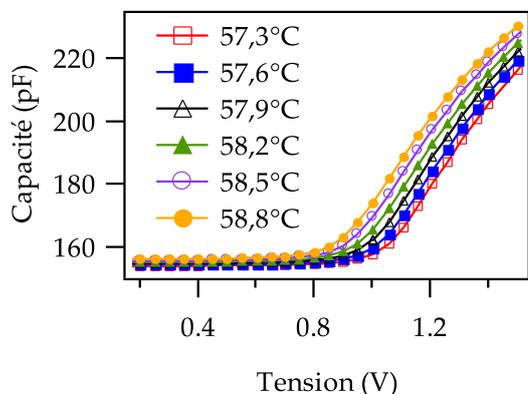


FIGURE 3.5 – Transition de Fréedrickz en cellule torsadée, épaisseur 6,8 μm .

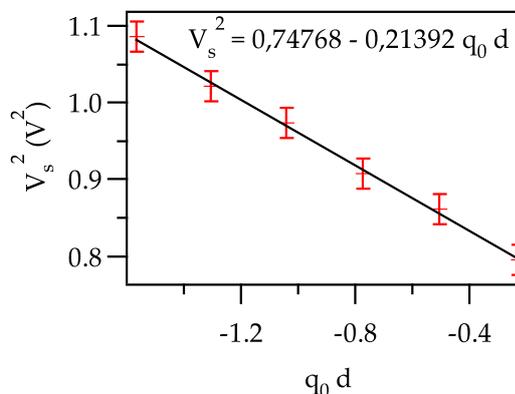


FIGURE 3.6 – Variation de la tension seuil avec la torsion spontanée.

élastiques ne pouvant varier de façon significative lorsqu'on baisse la température de 1°C en dessous de la température d'inversion. En supposant donc que les rapport des constantes élastiques restent constants, nous en déduisons que

$$\frac{d}{dq_0 d} V_s^2 \approx -\pi \frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \quad (3.3)$$

La mesure donne $\frac{d}{dq_0 d} V_s^2 = -0,214 \pm 0,005 \text{ V}^2$ pour $d = 6,8 \mu\text{m}$, cf. figure 3.6, d'où l'on tire

$$\frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,068 \pm 0,002 \text{ V}^2$$

3.2.3 Transition homéotrope-TIC

Lorsque le pas cholestérique est petit devant l'épaisseur de la cellule, l'état homéotrope uniformément déroulé — état nématique — n'est pas stable sans un champ électrique suffisant. Si l'on diminue la tension appliquée, l'expérience montre qu'il existe un seuil de stabilité en dessous duquel des structures complexes — des doigts — nucléent et grandissent lentement jusqu'à remplir toute la cellule. L'état nématique est métastable. Si l'on continue à diminuer la tension, l'état nématique devient instable et se torsade en basculant uniformément dans un état invariant par translation dans le plan des lames (TIC, Translationally Invariant Cholesteric). Le TIC se module ensuite pour redonner des doigts qui sont plus stables [Oswoo].

La limite spinodale (ou limite de stabilité absolue) du nématique homéotrope est atteinte pour une tension V_0 telle que

$$V_0^2 = \frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \frac{K_2}{K_3} (q_0 d)^2 - \pi^2 \frac{K_3}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \quad (3.4)$$

En dessous de cette tension, le nématique homéotrope se transforme spontanément en TIC, ce qui est facilement observable au microscope entre polariseurs croisés. On peut donc accéder à K_2 et K_3 en mesurant V_0^2 en fonction de T .

Plus précisément, nous avons noté que lorsqu'on approche de la limite spinodale V_0 , les doigts deviennent de plus en plus larges et forment un front de croissance qui se propage de plus en plus vite. Cette croissance par front montre que l'état nématique est métastable. En revanche, pour des tensions inférieures au seuil V_0 , le directeur bascule spontanément et de façon homogène dans la zone observée, avant de se moduler en une structure en doigts périodiques. Dans ce cas, on sait que l'état nématique est devenu instable. Pour que le passage d'un régime de croissance à l'autre soit le plus net possible, il faut éviter au maximum les inhomogénéités de température et d'épaisseur.

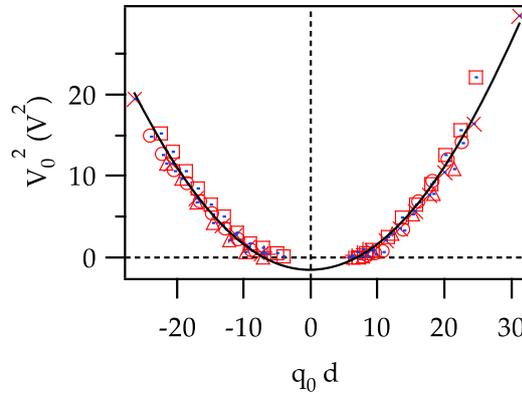


FIGURE 3.7 – Mesures du seuil d'instabilité homéotrope-TIC sur des cellules de 10 à 75 μm .

Nos mesures de la tension critique v_0 en fonction de la torsion sont montrées dans la figure 3.7. Nous voyons que quand le pas cholestérique est suffisamment grand devant l'épaisseur de la cellule, l'état déroulé est stable, même à champ électrique nul. Cela correspond à la partie négative de la parabole, pour laquelle il n'y a pas de données. La valeur de K_3 , qui est tirée de l'ordonnée à l'origine de cette courbe est donc extrapolée.

Par cette méthode, on obtient $V_0^2 = a + b(q_0 d)^2$

avec $a = -1,5 \pm 0,2 \text{ V}^2$ et $b = 0,0312 \pm 0,0006 \text{ V}^2$

On en déduit

$$\frac{K_3}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,15 \pm 0,02 \text{ V}^2 \text{ et } \frac{K_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} = 0,068 \pm 0,011 \text{ V}^2$$

3.3 Constantes diélectriques

Pour déterminer de façon absolue les constantes élastiques, il faut connaître les constantes diélectriques $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} . On verra plus tard que cela sera nécessaire pour estimer le coefficient Lehmann. Cependant, la connaissance de la valeur de ε_a n'a pas d'influence pour conclure sur le fait que le coefficient Lehmann s'annule ou pas à la température d'inversion. En effet, c'est toujours le rapport des constantes élastiques qui intervient, donc les ε_a se simplifient.

Pour mesurer $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} , nous avons comparé la capacité des cellules planaires ou homéotropes avec celle des mêmes cellules vides ($C = \varepsilon \frac{S}{d}$). On peut aussi extrapoler la capacité des cellules planaires à haute tension par rapport au seuil de Fréédéricksz. Dans ce cas, on obtient $\varepsilon_{//}$ à partir des mêmes courbes que celles utilisées pour la mesure des constantes élastiques (1ère et 2ème méthodes, figures 3.4 et 3.5).

La capacité des cellules vides épaisses est très basse ($\sim 13 \text{ pF}$). La capacité des fils étant de l'ordre du pF, il convient d'utiliser plutôt des cellules fines ($5 \mu\text{m}$, 50 pF) pour limiter les erreurs.

On mesure en moyenne

$$\varepsilon_{\perp} = 4,5 \pm 0,2, \varepsilon_a = 4,8 \pm 0,3 \text{ et } \varepsilon_{//} = 9,4 \pm 0,5 .$$

3.4 Indices optiques

Les méthodes envisagées pour tester l'effet Lehmann mettent en œuvre des mesures optiques. Nous avons donc besoin de connaître les indices de réfraction du mélange à la température de compensation.

3.4.1 Mesure de la biréfringence

Nous avons construit des cellules en coin de 0 à 20 , 25 ou $30 \mu\text{m}$, traitées en ancrage planaire parallèle. Le profil d'épaisseur des cellules vides a été calibré en repérant grâce à un microscope la position des franges d'égaies épaisseur en réflexion. Nous avons ensuite mesuré le long du

gradient d'épaisseur l'intensité I transmise entre polariseurs croisés à travers les cellules remplies avec le mélange. L'ordre d'interférence variant avec l'épaisseur de cristal liquide traversé, nous avons :

$$I = \frac{I_0}{2} [1 - \cos(kd(n_e - n_o))] \quad (3.5)$$

L'intensité est mesurée à l'aide d'une caméra CCD. Un filtre interférentiel permet de sélectionner la longueur d'onde, 632 nm. Une autre méthode a consisté à utiliser un laser He-Ne et une photodiode, en déplaçant l'échantillon dans le trajet du faisceau entre polariseurs croisés, cf. figure 3.8.

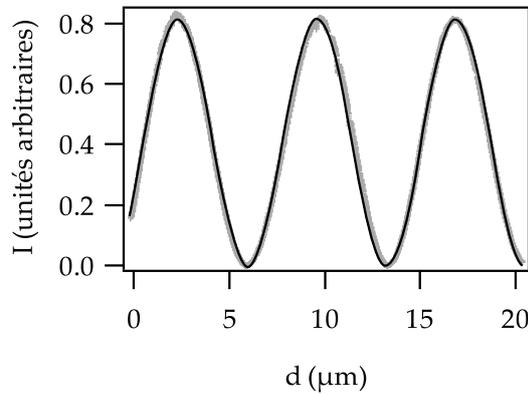


FIGURE 3.8 – Variation de l'intensité lumineuse entre polariseurs croisés en fonction de l'épaisseur et ajustement avec une loi en cosinus.

Les données sont ajustées par une courbe du type $I = a + b \cos(cd + f)$. Le meilleur ajustement donne $c = 0,89 \pm 0,02 \text{ rad } \mu\text{m}^{-1}$. On en déduit que

$$\Delta n = n_e - n_o = 0,090 \pm 0,002$$

3.4.2 Mesure des indices

Le déphasage entre les composantes ordinaire et extraordinaire du champ électrique dû à la traversée d'une cellule homéotrope éclairée en incidence oblique s'exprime comme

$$\psi = kn_o d \left(\sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_e^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_o^2}} \right) \quad (3.6)$$

où i est l'angle d'incidence. Nous avons mesuré ce déphasage pour différentes épaisseurs en utilisant la méthode de l'analyseur tournant décrite au paragraphe 5.1.1, cf. figure 3.9. L'angle d'incidence est le même dans toutes les expériences et vaut $15^{\circ}10'$. La source de lumière est un laser He-Ne.

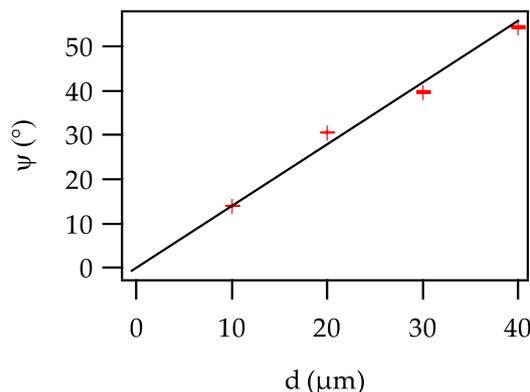


FIGURE 3.9 – Variation du déphasage entre les ondes ordinaires et extraordinaires après la traversée de la cellule.

La régression linéaire donne $\frac{d}{\psi} = 42 \pm 1 \mu\text{m rad}^{-1}$. On en déduit, en utilisant la valeur de la biréfringence Δn trouvée au paragraphe précédent, que

$$n_o = 1,55 \pm 0,01 \text{ et } n_e = 1,64 \pm 0,01$$

3.5 Viscosité rotationnelle

La viscosité rotationnelle γ_1 détermine le temps de réponse du directeur à une sollicitation mécanique ou électrique. La méthode utilisée pour la mesurer consiste à observer la relaxation du champ de directeurs initialement distordu par un champ électrique dans une cellule planaire, après avoir supprimé brutalement le champ électrique. L'intensité du laser He-Ne transmise entre polariseurs croisés à 45° des lignes neutres de l'échantillon est mesurée par une photodiode et enregistrée en fonction du temps par un oscilloscope numérique (*Agilent*). Les cellules utilisées ont une épaisseur de 20 ou 30 μm .

La relaxation du directeur à la température d'inversion à partir d'un état complètement redressé est résolue numériquement en fonction du rapport des constantes élastiques K_3/K_1 et du temps caractéristique $\tau =$

$\frac{\gamma_1 d^2}{K_1 \pi^2}$. À partir de là et connaissant la biréfringence Δn , on peut calculer l'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés. Son ajustement aux données expérimentales en fonction du temps est réalisé sur *Igor* en fixant le rapport K_3/K_1 et permet de déduire τ , cf. figure 3.10.

Notons que l'oscilloscope permet une acquisition à haute fréquence d'échantillonnage, ce qui évite de devoir utiliser des échantillons épais, où la relaxation est certes plus lente puisque $\tau \propto d^2$, mais où le repérage de l'état déroulé est loin d'être évident, comme nous le verrons au paragraphe 5.2.1.

On obtient en moyenne

$$\gamma_1 = 0,075 \pm 0,009 \text{ Pa s}$$

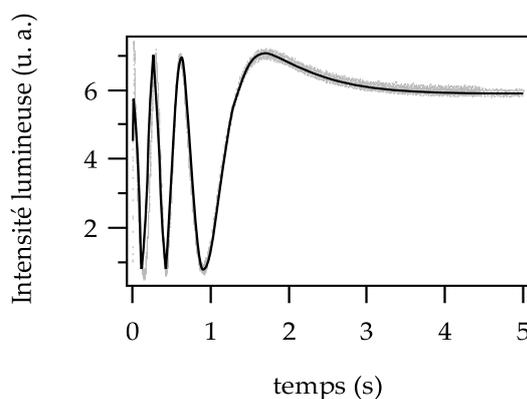


FIGURE 3.10 – Variation de l'intensité transmise entre polariseurs croisés à 45° de la direction d'ancrage en fonction du temps, au cours de la relaxation vers l'état planaire et ajustement par la courbe calculée numériquement. Épaisseur $20 \mu\text{m}$.

3.6 Conductivité électrique

A cause des dégradations chimiques et des pollutions par les bords, la force ionique de la solution augmente au cours du temps. La conductivité augmente donc également. Cependant, on constate que le rapport des conductivités $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$ est quasiment constant. L'impédance de la solution est mesurée en fonction de la fréquence. En dessous de la fréquence de relaxation des charges $\frac{\sigma}{2\pi\epsilon}$, le cristal liquide se comporte comme un conducteur. Au-dessus, il est isolant.

En dessous du seuil de Fréederickz, dans une cellule planaire, la fréquence de relaxation des charges mesurée est $\frac{\sigma_{\parallel}}{2\pi\epsilon_{\parallel}}$ tandis qu'au-dessus du seuil à fort champ électrique (20 V), on mesure $\frac{\sigma_{\perp}}{2\pi\epsilon_{\perp}}$. Le rapport des deux, $\frac{\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}}$, est quasiment indépendant de la force ionique. L'impédance est modélisée par une résistance R en parallèle avec une capacité C . La fréquence de relaxation des charges vaut $\frac{1}{2\pi RC}$. Pour tenir compte de l'impédance finie à haute fréquence, le modèle comporte également une résistance en série attribuable à la couche d'ITO. Enfin, pour tenir compte de l'écrantage des électrodes par les charges libres à très basse fréquence, le modèle comporte en plus une impédance en série constituée d'une grande capacité C' en parallèle avec une petite résistance R' [Baug9]. L'impédance totale s'exprime comme

$$\begin{aligned} Z &= R_{ITO} + \frac{R}{1+(2\pi RCf)^2} + \frac{R'}{1+(2\pi R'C'f)^2} - i \left(\frac{R(2\pi RCf)}{1+(2\pi RCf)^2} + \frac{R'(2\pi R'C'f)}{1+(2\pi R'C'f)^2} \right) \\ &= R_{ITO} + \frac{R}{1+(f/f_0)^2} + \frac{R'}{1+(f/f_1)^2} - i \left(\frac{R f/f_0}{1+(f/f_0)^2} + \frac{R' f/f_1}{1+(f/f_1)^2} \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

où $f_0 = \frac{1}{2\pi RC}$ est la fréquence de relaxation des charges et $f_1 = \frac{1}{2\pi R'C'} \ll f_0$.

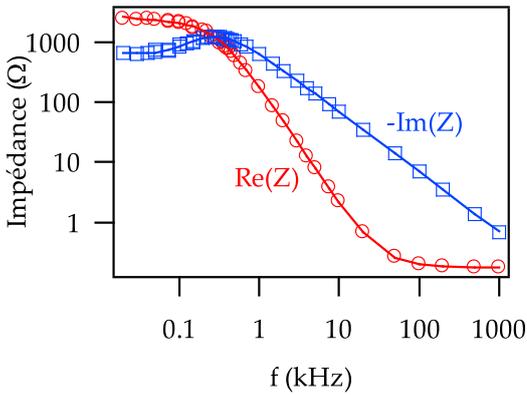


FIGURE 3.11 – Parties réelle et imaginaire de l'impédance de la cellule planaire (0,5 V) en fonction de la fréquence. $T = T_i$, $d = 5 \mu\text{m}$. La fréquence de relaxation des charges vaut ici $f_0 = 291 \text{ Hz}$.

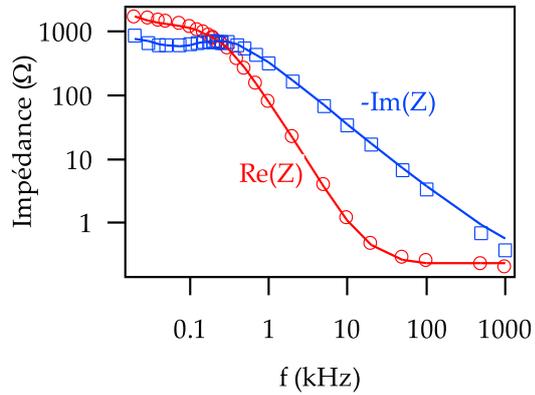


FIGURE 3.12 – Parties réelle et imaginaire de l'impédance dans l'état homéotrope (20 V) en fonction de la fréquence. $T = T_i$, $d = 5 \mu\text{m}$. On trouve $f_0 = 261 \text{ Hz}$.

Les modules des parties réelle et imaginaire de l'impédance ont été ajustés simultanément par la formule de l'impédance déduite du modèle précédent, équation (3.7). L'ajustement simultané consiste à minimiser la somme des écarts quadratiques entre les mesures des parties réelles et imaginaires et les courbes calculées en fonction des paramètres R_{ITO} , R , f_0 , R' et f_1 .

Le rapport des fréquences de relaxation des charges en géométries homéotrope et planaire a été mesuré sur plusieurs cellules, cf. figures 3.11 et 3.12. Nous avons trouvé

$$\frac{\sigma_{//}/\sigma_{\perp}}{\varepsilon_{//}/\varepsilon_{\perp}} = 0,86 \pm 0,03$$