

François PORZIO⁽¹⁾ et Armand SOLDERA^{(1)*}

⁽¹⁾ Centre Québécois des Matériaux Fonctionnels (CQMF),
Département de Chimie, Université de Sherbrooke,
Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada
Département de Chimie, Université de Sherbrooke, 2500,
Boulevard de l'Université, Sherbrooke (Québec), J1K 2R1, Canada
Tel: +1-819-821-7650, Fax: +1-819-821-8017,
armand.soldera@usherbrooke.ca

Introduction aux cristaux liquides et à la phase inclinée smectique C

Résumé

Plus de 100 ans après leur découverte, les cristaux liquides (CL) fascinent encore. Cet article se veut une introduction qui, nous l'espérons, vous donnera le goût d'en savoir davantage sur ces étranges matériaux. Cette association de deux mots contradictoires (cristaux et liquides) révèle déjà à elle seule leur caractère surprenant. Levons tout de suite le voile sur cette antinomie. Plutôt que d'observer un composé cristallin qui se liquéfie, ou l'inverse, il faut appréhender un CL comme un état de la matière intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide. Il y a tant à dire sur ces systèmes si captivants que l'exposé qui en sera fait ici ne peut être exhaustif. Nous aborderons dans un premier temps ce que sont les CL et quels en sont les types les plus communément rencontrés. La phase smectique C sera toutefois examinée un peu plus attentivement, car l'arrangement des molécules en son sein lui confère des propriétés fort intéressantes. Grâce à son étude, le lien d'une complexité insoupçonnée entre le microscopique et le macroscopique peut être abordé. Nous verrons que la relation structure-propriété est loin d'être triviale.

Abstract

Introduction to liquid crystals and the tilted smectic C phase
More than 100 years after their discovery, liquid crystals (LC) are still fascinating. This article is intended to be an introduction, which we hope, will make you want to learn more about these strange yet interesting materials. The combination of two

contradictory words (liquid and crystal) already reveals their strangeness. Let us lift the veil from this antinomy right away. In fact, rather than observing a crystalline compound that melts or vice versa, you must consider a LC as an intermediate state between the crystalline state and the liquid state. There is so much to say about these systems, hence the following presentation cannot be exhaustive. We will discuss at first what the LC are and which types are most commonly encountered. The smectic C phase will however be considered a little more carefully because the arrangement of the molecules within it leads to some interesting properties. Through its study, the link of unsuspected complexity between the microscopic and the macroscopic levels can be addressed. We will definitively see that the structure-property relationship is far from trivial.

Keywords

Liquid crystal, mesophase, smectic C, isomer

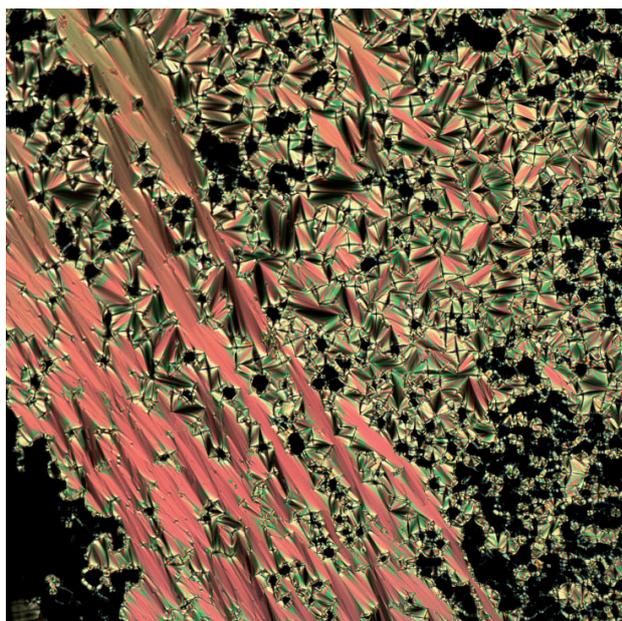
1. Les mésophases

Un cristal liquide (CL) est un matériau qui possède deux propriétés simultanément : la propriété de fluidité propre aux liquides, et celle de biréfringence, une propriété d'anisotropie associée aux cristaux. À la Figure 1 est présenté un composé CL observé au microscope optique en lumière polarisée, mais photographié à deux températures différentes. L'échantillon se trouve placé entre deux polariseurs croisés. De ce fait, si l'échantillon était isotrope, ou du moins

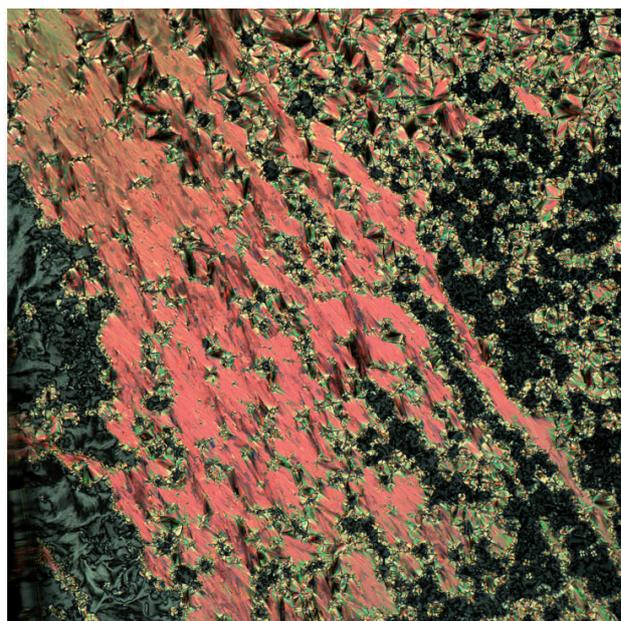
pseudo-isotrope dans la direction d'observation, la polarisation de la lumière ne serait pas altérée, et de ce fait, la lumière ne pourrait parvenir jusqu'à notre œil : ce serait le noir complet. En revanche toute anisotropie entraîne une rotation de la polarisation incidente. L'image obtenue est dans ce cas caractéristique de l'anisotropie résultant de l'arrangement des molécules. Plus spécifiquement, la formation d'une phase liquide cristalline, par refroidissement, génère automatiquement des défauts tels que la rencontre de deux plans de nucléation. La topologie associée à ces défauts est une empreinte d'un certain arrangement des molécules et donne ces images si caractéristiques, que l'on dénomme « textures ». Les deux textures des Figures 1_a et 1_b, sont différentes, mais montrent certaines caractéristiques morphologiques communes. Ces deux images correspondent bien au même échantillon, même composé et même région spatiale ; seule la température y diffère. Elles ont été respectivement photographiées à 100 et 90°C. Les domaines colorés de la Figure 1_a sont appelées « coniques focales », et révèlent que nous sommes en présence de la mésophase dite « smectique A » (SmA). Certains domaines sont noirs, et peuvent indiquer soit l'absence de matière, soit un liquide, soit une isotropie dans le plan des lamelles. En baissant la température, ces coniques focales « se brisent » et nous observons une texture appelée « coniques focales bri-

sées ». Par contre, les parties noires deviennent bleutées avec des franges, ce que l'on dénomme « texture de Schlieren ». Il y avait donc bien de la matière à ces emplacements. Nous lèverons le voile sur ces zones noires lors de notre discussion sur l'arrangement des molécules. Nous pouvons toutefois dire que nous sommes en présence d'une phase « smectique C » (SmC). Grâce aux textures, il est donc possible avec un microscope en lumière polarisée, de faire une première observation quant aux types de phases liquides cristallines que le composé présente [1].

L'appellation « cristal liquide » semble donc inappropriée car ce n'est ni un cristal ni un liquide. La terminologie associée à cet état de la matière (additionnel aux classiques solide, eau, et gaz), a d'ailleurs fait débat à la fin du XIX^{ème} siècle. En 1922, Friedel va remplir le vide lexical en proposant le vocable « mésophase », reflétant la phase intermédiaire se trouvant entre le liquide, sans ordre local mais hautement symétrique, et le cristal, un réseau tridimensionnel bien défini [2]. Ce nouveau mot est en effet dérivé des mots grecs *mesos* et *phasis*, qui signifient respectivement « intermédiaire » et « état ». L'introduction de l'ordonnement des molécules au sein de ces phases permet d'envisager de nombreux états intermédiaires entre les phases liquide et cristalline. La molécule constitutive de la phase liquide cristal-



a) 100 °C



b) 90 °C

Figure 1 : Caractère anisotrope d'un cristal liquide, révélé par microscopie optique en lumière polarisée. Les deux exemples présentés correspondent aux textures d'un même composé photographiées à deux températures différentes, exhibant deux phases liquides cristallines distinctes : a) une phase SmA à 100°C, et b) une phase SmC à 90°C.

line porte intrinsèquement un caractère anisotrope, du fait de la différence de permittivité diélectrique entre la composante selon l'axe moléculaire et celle de l'axe perpendiculaire à celui-ci. Une telle molécule est généralement dénommée « mésogène », exprimant ainsi qu'elle a la possibilité de donner naissance à une mésophase, au sein du matériau formé d'un grand nombre de telles molécules. Une telle organisation fait que cette anisotropie moléculaire devient visible macroscopiquement. L'anisotropie des mésophases provient, dans le cas le plus simple, d'un ordre orientationnel. Si cet ordre orientationnel est le seul observé dans la mésophase, il s'agit de la phase CL « nématique ». D'autres degrés d'ordres positionnel et/ou orientationnel peuvent s'y ajouter. S'y associe alors l'apparition de défauts lors de la formation des mésophases, qui permettent de les identifier.

Les cristaux liquides ont été découverts à la fin du 19^{ème} siècle grâce aux travaux pionniers de Reinitzer et Lehman [3]. Chacun de leur côté, ils avaient observé que certaines substances, des dérivés du cholestérol, présentaient une phase trouble et visqueuse par augmentation de la température. À plus haute température encore, ce liquide visqueux devenait un liquide clair. L'intérêt pour ce nouvel état de la matière resta toutefois anodin jusqu'aux années 1960, lorsque des applications industrielles commencèrent à être envisagées, notamment avec l'exploitation de l'effet « twisted nematic » [4]. Une décennie plus tard, les technologies utilisant les CL se sont imposées à nous, et elles continuent de le faire depuis : de nouveaux mésogènes ne cessent d'être synthétisés par les chimistes, et les ingénieurs et physiciens continuent de leur trouver de nouvelles applications. Cet état de la matière n'a pas encore révélé tous ses mystères, et de nombreux groupes de recherche continuent à tenter de les percer.

2. Les mésogènes

L'organisation que l'on retrouve au sein des mésophases, et qui génère ces si belles textures (Figure 1), provient originellement de la structure particulière des mésogènes. Ils peuvent être classés principalement selon deux catégories : les CL lyotropes et les CL thermotropes. Dans le cas des CL lyotropes, les mésophases se forment en faisant varier la concentration du solvant.

Les savons entrent dans cette catégorie. D'ailleurs, le mot smectique employé pour qualifier un certain type de mésophase, provient du grec *smectos*, qui veut précisément dire savon. Donc en vous lavant les mains, vous formez, à une certaine concentration, des mésophases. Mais celles-ci ne peuvent être utilisées dans votre écran de télévision. Ce sont les CL thermotropes qui y sont employés. Dans leur cas, les mésophases apparaissent et disparaissent par variation de la température. Il est de plus possible, grâce à des mélanges incluant de nombreuses molécules, d'obtenir les propriétés requises pour que vous puissiez profiter pleinement de votre émission de télévision sur votre écran à CL. Si vous avez déjà vécu un hiver rigoureux, vous avez sûrement remarqué une plus grande rétention des chiffres sur l'écran CL d'un autoradio. Cela est dû à une plus grande viscosité du mélange de CL qui avait été optimisé pour fonctionner à des températures plus élevées.

Les CL peuvent également être classés selon la structure des mésogènes. On les trouve sous forme de bâtonnets, de disques ou de bâtonnets courbés, et ils sont respectivement appelés calamitiques, discoïques ou de type banane. Pour chaque cas, ce sont des molécules possédant deux propriétés au caractère opposé. Les molécules formant les CL lyotropes sont composées d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile. Les mésogènes thermotropes calamitiques, dont il va être question dans la suite de cet article, sont constitués d'un corps rigide et de chaînes terminales aliphatiques flexibles. Leur structure est illustrée dans la Figure 2. La partie rigide de ces molécules est associée aux propriétés d'alignement des molécules et donc à l'anisotropie : la constante diélectrique, qui caractérise le déplacement des électrons, est plus importante dans une direction que dans l'autre. Les chaînes alkyles flexibles sont associées à la fluidité des matériaux CL. D'un point de vue thermodynamique, les chaînes aliphatiques vont avoir tendance à être liquides à température ambiante, tandis que le corps rigide sera amené à engendrer une phase cristalline. C'est la conciliation de ces deux propriétés qui est à la source même de l'apparition des mésophases. Peut-on toutefois prédire les mésophases qui pourraient apparaître à partir du simple dessin d'une molécule ? C'est une question qui est en fait loin d'être résolue, comme nous allons pouvoir en discuter.

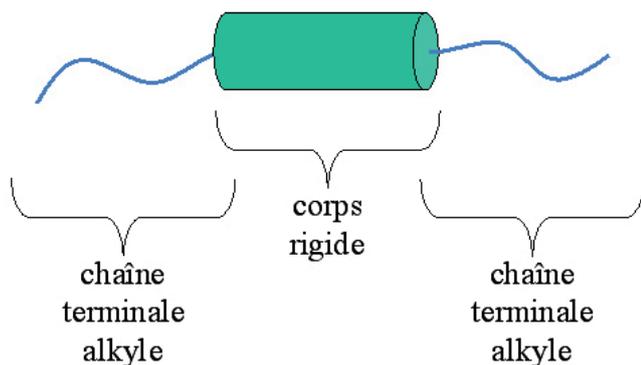


Figure 2 : Forme simplifiée d'un mésogène calamitique.

L'arrangement selon lequel les mésogènes s'organisent les uns par rapport aux autres permet de classer les mésophases. Les travaux de Friedel de 1922 ont posé les bases de cette troisième terminologie en distinguant les phases nématique et smectiques [2]. Les trois mésophases les plus communes : nématique, smectique A et smectique C, vont être discutées.

3. Les mésophases

3.1. La phase nématique

Il s'agit de l'une des mésophases caractérisées par Friedel en 1922. Tel que cela a été précédemment discuté, la phase nématique est la mésophase possédant le plus bas niveau d'organisation. Au sein de cette mésophase, les molécules s'alignent selon un ordre orientationnel préférentiel. L'organisation nématique, présentée dans la Figure 3, est caractérisée par un vecteur directeur, généralement noté \vec{n} , qui correspond au vecteur de l'axe principal moléculaire moyenné sur l'ensemble des molécules i . Sur cette figure, nous pouvons constater que les molécules ne sont pas toutes parallèles : il faut en fait considérer l'alignement selon \vec{n} comme une moyenne dans le temps et dans l'espace. Une fois ces moyennes prises en compte, le groupe de symétrie de cette mésophase est $D_{\infty h} \otimes T(3)$ [5]. Pour caractériser la qualité de cet alignement, il faut prendre en considération l'angle ψ_i entre l'axe principal de la molécule i et le directeur \vec{n} . Cela permet de définir le paramètre d'ordre (PO) nématique, à partir du second terme du polynôme de Legendre, P_2 [6] :

$$S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cdot \cos^2 \psi_i - 1) \right\rangle = \langle P_2(\cos \psi_i) \rangle \quad \text{Eq. 1}$$

Lorsque toutes les molécules sont alignées selon \vec{n} , S est égal à 1, sa valeur maximum. Bien sûr, compte tenu de l'agitation thermique des molécules, cette valeur n'est jamais atteinte. Lorsque le système est isotrope, la dispersion des valeurs de ψ_i entraîne $S = 0$.

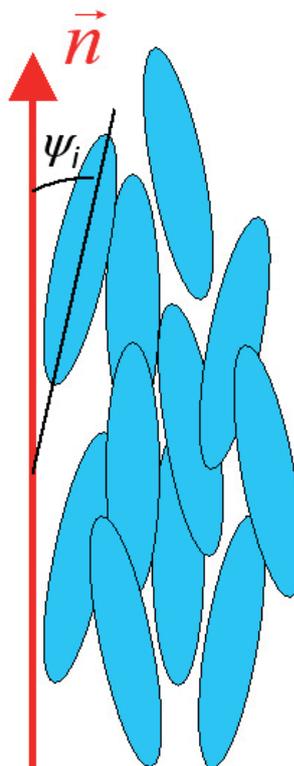


Figure 3 : Représentation de la phase nématique. Les molécules sont en moyenne alignées selon le directeur \vec{n} .

À l'ordre orientationnel présent dans la phase nématique, peut s'ajouter un ordre positionnel. On définit alors les phases « smectiques », impliquant une organisation en couches.

3.2. La phase smectique A

Tout comme dans la phase nématique, les molécules au sein de la phase SmA sont préférentiellement alignées selon un directeur \vec{n} . Toutefois, à la différence de la phase nématique, les molécules y sont organisées en couches perpendiculaires à ce directeur, tel que cela est montré dans la Figure 4. Mais attention, à l'intérieur d'une couche de hauteur d , les centres de masse sont distribués aléatoirement

dans le plan parallèle à cette couche. Autrement dit, si nous coupons une tranche parallèle d'une couche SmA, nous observerions un liquide en deux dimensions. Comme nous l'avons précisé, la texture en conique focale observée dans la Figure 1_a, est caractéristique de l'arrangement des molécules au sein de cette phase. Les zones noires ne sont pas des zones sans matière comme l'a montré la comparaison avec la Figure 1_b. Ces zones sont en fait des domaines où le directeur est en moyenne perpendiculaire au plan de la photo. Donc pour ces domaines, et selon l'axe de la photographie, nous pouvons dire que c'est exactement comme si nous observions un liquide isotrope. Ainsi, la polarisation de la lumière demeure inchangée lors de son passage dans ces domaines. Cette texture, qui apparaît noire, est appelée « texture homéotrope » ou « texture pseudo-isotrope ». Elle donne naissance à la texture de Schlieren dans la phase SmC lorsque les axes moléculaires ne sont plus en moyenne parallèles à l'axe d'observation. Le groupe de symétrie de cette mésophase est $D_{\infty h} \otimes T(2)$ [5].

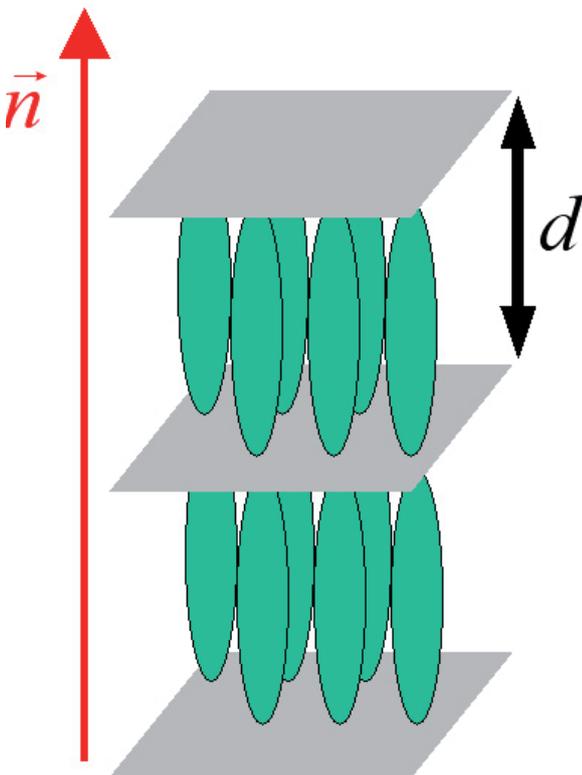


Figure 4 : Représentation de la phase SmA. Outre l'ordre orientationnel selon le directeur \vec{n} , les molécules sont disposées en couches.

Au PO définissant la qualité de l'alignement des molécules (Équation 1), il faut définir un autre PO pour rendre compte de la qualité de l'empilement en couches des molécules au sein de la phase SmA. Ce PO (paramètre d'ordre) est défini par [6] :

$$\tau = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \right\rangle \quad \text{Eq. 2}$$

avec z_i et d , respectivement la position du centre de masse de la molécule i et la distance inter-couches. Le PO SmA τ correspond à la valeur moyenne d'une onde de densité. Si l'onde de densité des centres de masse est périodique de période d , τ est égal à 1, sa valeur maximale. Cette fois encore, à cause de l'agitation thermique, une telle valeur n'est jamais atteinte. En revanche, si les centres de masse sont distribués aléatoirement, $\tau = 0$.

De nombreuses études par rayons X ont montré que certaines phases SmA possédaient une distance inter-couches considérablement plus faible que la longueur du mésogène. Les théories modernes considèrent que pour ces phases SmA, les mésogènes possèdent un angle d'inclinaison aléatoire, de sorte que pour une certaine portion spatiale, la moyenne des axes moléculaires y est perpendiculaire aux couches. En particulier, le modèle du cône diffus, proposé par de Vries, décrit la phase SmA comme une structure dans laquelle les mésogènes sont inclinés dans les couches, mais possèdent un angle azimutal aléatoire (Figure 5) [7]. Cependant, nous devons faire attention à ne pas confondre cette mésophase avec l'arrangement SmC (Figure 6), abordée dans la section suivante, pour lequel les angles azimutaux sont localement ou globalement corrélés.

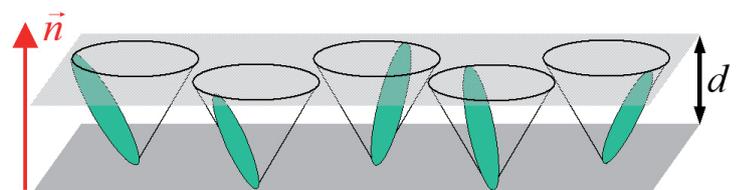


Figure 5 : Représentation de la phase SmA de type de Vries selon le modèle du cône diffus.

Les phases smectiques décrites par Friedel dans ses travaux de 1922 sont toutes du type SmA. Friedel ne disposait pas d'un diffractomètre à rayons X, un outil encore fort moderne à l'époque. Il a toutefois pu élucider l'empilement en couches grâce à une étude géométrique des coniques focales, caractéristiques des textures des phases SmA. Il s'agit sans équivoque d'un travail des plus impressionnants. L'attribution de lettre aux différents types de smectique est apparue en 1966 dans les travaux de Sackmann [1]. L'ordre alphabétique est associé à l'ordre chronologique de la caractérisation des différentes phases smectiques. Par exemple, la phase SmB fut caractérisée après la SmA mais avant la SmC.

3.3. La phase inclinée smectique C

Bien que la lettre C ait été affectée en 1966, des observations de substances présentant la phase SmC avaient déjà été reportées quelques décennies auparavant. Dans la phase SmC, les mésogènes sont, en moyenne, alignés selon le directeur \vec{n} , comme dans le cas de la phase nématique, et sont organisés en couches, comme dans la phase SmA ; ils sont de plus inclinés par rapport à la normale aux couches, tel qu'illustré dans la Figure 6. Tout comme dans la phase SmA, les centres de masse des molécules sont distribués aléatoirement à l'intérieur d'une couche, dans le plan parallèle à celle-ci. La phase SmC peut être en fait être considérée comme l'homologue incliné de la phase SmA.

Dans un domaine homogène d'une phase SmC, c'est-à-dire dans une portion spatiale délimitée de celle-ci, les mésogènes sont inclinés dans la même direction. Cela signifie que dans un tel domaine les axes moléculaires sont alignés dans la couche par rapport à la normale, mais également à travers une succession de couches.

Pour définir la qualité de l'ordre des molécules dans la phase SmC, aux deux PO associés aux phases nématique et SmA, il faut ajouter un terme additionnel qui définit l'inclinaison par rapport aux couches [6] :

$$\eta_N = \langle \sin(2 \cdot N \cdot \theta_i) \cos \varphi_i \rangle \quad \text{Eq. 3}$$

avec θ_i et φ_i , respectivement l'angle polaire (également appelé angle d'inclinaison SmC) et l'angle azimutal de l'axe principal de la molécule i dans un système de coordonnées sphériques où le plan (\vec{x}, \vec{y}) est confondu avec le plan des couches smectiques (Figure 6). N est un paramètre qui maximise la valeur du PO SmC pour un angle donné. Par exemple, lorsque N est égal à 2, la valeur du PO est maximale lorsque l'angle d'inclinaison des molécules est $22,5^\circ$. Lorsque les angles polaires et azimutaux sont identiques pour les i molécules. S'il y a une distribution aléatoire des angles, ou si l'arrangement est de type SmA, alors $\eta_N = 0$. Il faut noter que l'angle de $22,5^\circ$ est la valeur optimale pour révéler un maximum de contraste entre deux états pour des applications en affichage [8].

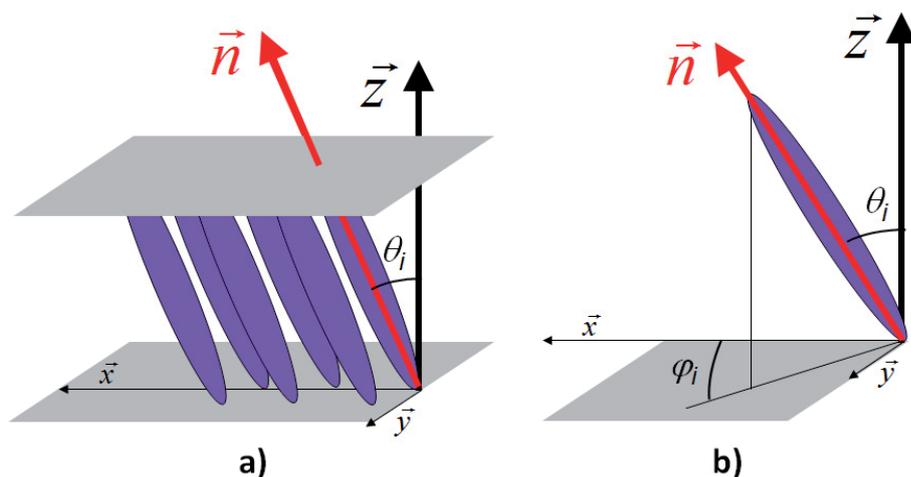


Figure 6 : Représentation de la phase smectique C, a) un arrangement de molécules et b) le détail d'une molécule. Outre l'ordre orientationnel et l'alignement en couche des centres de masse, les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches.

Le groupe de symétrie de la phase SmC achirale est $C_{2h} \otimes T(2)$ [5]. La présence d'une chiralité, c'est-à-dire la présence d'un centre chiral dans le mésogène ou dans un dopant, au sein du matériau CL, supprime le plan de symétrie miroir présent dans la phase SmC (le plan (z, \mathbf{n}) dans la Figure 6). De ce fait, la phase acquiert une nouvelle symétrie, $C_2 \otimes T(2)$, et est désormais potentiellement ferroélectrique au niveau local microscopique, et/ou optiquement (optique non-linéaire) active, au niveau macroscopique [5]. On parle alors de phase SmC chirale ou SmC*. L'arrangement des molécules dans cette mésophase diffère de l'arrangement SmC achiral dans la distribution des angles azimutaux. L'angle azimutal, φ_i , diffère légèrement d'une couche à l'autre. En fait, ils présentent tous le même signe à travers la succession des couches smectiques. Cette situation est illustrée à la Figure 7 sur laquelle la variation de l'angle azimutal φ_i a été exagérée pour mieux révéler l'arrangement. Ainsi, si nous projetons les axes principaux moléculaires dans le plan (x, y) , nous ferions apparaître une hélice.

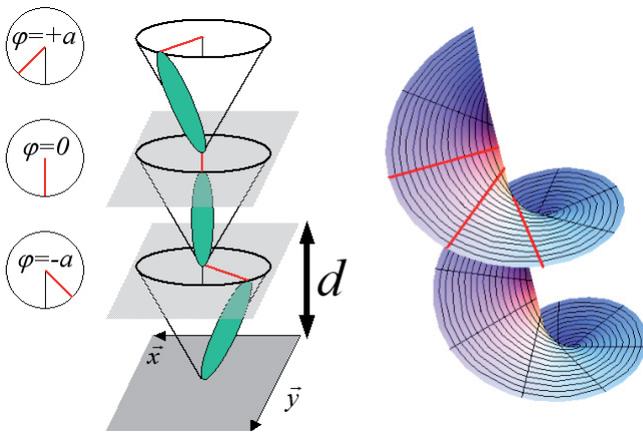


Figure 7 : Représentation de la phase smectique C chirale. La distribution des angles azimutaux génère une hélice (1).

Regardons de plus près les Figures 6 et 7 : la mésophase est non centrosymétrique et les plans d'inclinaison des molécules sont légèrement décalés de couche en couche. Selon le groupe de symétrie de la phase SmC*, les dipôles moléculaires ne s'annulent pas au sein d'une couche smectique (Figure 6). De ce fait, la phase SmC* y présente une polarisation nette spontanée parallèle aux couches. C'est d'ailleurs pour cela qu'elle est généralement dénommée « phase liquide cristalline ferroélectrique ». Il faut

cependant préciser que cette appellation est à proprement parler incorrecte puisque la condition de bistabilité, c'est-à-dire deux états stables équivalents, n'est pas satisfaite dans l'état naturel de cette mésophase [5]. Le terme anglais « helielectric » est préférable pour la caractériser, mais il est rarement employé [9]. Cet adjectif provient du fait que la chiralité génère la formation d'une hélice. Par sa forme, l'hélice détruit toute possibilité d'avoir une direction privilégiée pour mener à l'existence d'une polarisation spontanée macroscopique. Cependant, l'utilisation d'un dispositif approprié permet de satisfaire la condition de ferroélectricité, en supprimant la formation de l'hélice. Le dispositif ferroélectrique qui permet de générer cette bistabilité électrique, se dénomme en anglais « Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal cell » ou « SSFLC cell ». Il consiste en deux lamelles séparées d'une distance de 2 à 4 μm entre lesquelles est introduit le composé CL [8]. Cette faible épaisseur entre les cellules empêche la formation d'une hélice grâce aux interactions de surface. L'application d'un champ électrique externe permet alors d'aligner les dipôles moléculaires, ce qui génère une polarisation macroscopique. Cette bistabilité est utilisée pour des applications en affichage et en optique non-linéaire [10, 11].

3.4. Autres mésophases

La phase cholestérique, également appelée phase smectique cholestérique ou nématique chirale, est un autre exemple de mésophase présentant une chiralité [5]. Elle se présente comme un empilement de couches nématiques dont les directeurs \mathbf{n} tournent légèrement d'une couche à l'autre, formant ainsi une hélice. C'est cette mésophase qui est utilisée pour les applications courantes des CL : écran plat des télévisions, thermomètres, ...

Outre les mésophases précédemment citées, il existe d'autres mésophases moins utiles d'un point de vue application, car la viscosité γ est plus importante. La phase smectique B (SmB) correspond à l'arrangement des molécules de la phase SmA, mais les mésogènes γ sont arrangés selon un réseau hexagonal dans le plan parallèle aux couches smectiques. Dans le cas de la phase smectique E (SmE), le réseau est

orthorhombique. Une phase SmE est souvent obtenue par refroidissement d'une phase SmB, qui implique une contraction du réseau hexagonal. Les phases smectiques F (SmF) et G (SmG) présentent, comme la phase SmC, des molécules inclinées, mais elles sont placées dans un réseau hexagonal. La différence entre ces deux mésophases réside dans la longueur de corrélation entre les couches : elle est nettement plus importante pour la phase SmG. Il devient alors difficile de différencier une telle mésophase d'un cristal.

4. Cette molécule peut-elle mener à la formation de la phase SmC ?

La phase smectique C, compte tenu de ses applications potentielles lorsqu'elle est porteuse d'une chiralité, est un sujet de recherche qui demeure très prisé. Prédire, à partir du simple dessin d'une molécule, la formation et la stabilité de la phase SmC, sans avoir recours à la synthèse, est donc très attractif. Il faut pour ce faire, posséder un modèle théorique adéquat pour décrire la mésophase. De nombreux modèles existent et ont pour principale finalité d'expliquer l'origine de l'angle d'inclinaison. Il faut souligner que le type de modèle dont il va être question, ne doit pas être confondu avec la théorie de Landau appliquée aux CL par de Gennes, dans laquelle l'angle d'inclinaison correspond directement à un paramètre d'ordre, qui apparaît dans le développement de l'énergie libre [12]. Dans les modèles discutés ci-après, l'angle d'inclinaison est une conséquence de la transition de phase, et non sa force motrice.

4.1. Une question de dipôles : le modèle de McMillan

Le modèle de McMillan est l'un des premiers modèles à avoir été globalement accepté, mais il a depuis été remis en cause par certaines contradictions avec des données expérimentales. Il s'appuie sur l'observation expérimentale que la plupart des mésogènes présentant la phase SmC sont des molécules possédant des moments dipolaires aux extrémités du corps rigide de la molécule [13]. Le traitement mathématique de ce modèle est bâti autour d'interactions dipolaires provenant des moments dipolaires permanents des molécules. Ces dipôles doivent être suffisamment impor-

tants et dirigés vers l'extérieur de l'axe moléculaire principal. Dans le cadre de ce modèle, illustré dans la Figure 8, les mésogènes sont considérés en libre rotation autour de l'axe moléculaire principal dans les phases nématique et SmA. Il est à remarquer que, par effet de moyenne, cette libre rotation élimine les interactions entre les dipôles des molécules. À plus basse température, plus précisément à la transition vers la phase SmC, cette rotation devient gelée. Ainsi, les moments dipolaires externes antiparallèles peuvent désormais s'aligner afin de minimiser l'énergie de l'arrangement. Cet alignement crée un moment de torsion qui induit l'inclinaison des mésogènes dans la couche smectique.

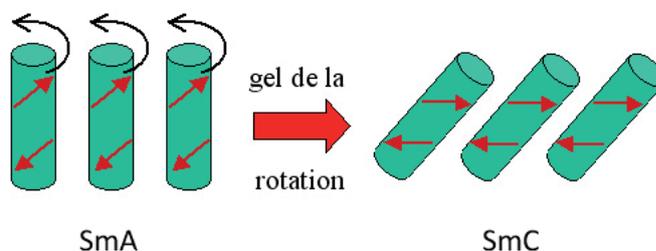


Figure 8 : Modèle de la phase SmC de McMillan. L'origine de l'inclinaison des mésogènes provient de l'alignement des dipôles internes.

Selon ce modèle, nous voyons qu'un smectogène C, doit posséder, à chaque extrémité de son corps rigide, un atome capable de donner naissance à un moment dipolaire, c'est-à-dire un atome électronégatif ou possédant un doublet électronique non-liant.

4.2. Une question de forme : le modèle de Wulf

À la différence du modèle dipolaire de McMillan, le modèle de Wulf est uniquement basé sur des facteurs stériques, c'est-à-dire sur la forme des molécules [14]. L'observation expérimentale à l'origine de ce modèle est que les molécules présentant la phase SmC arborent une forme symétrique en zig-zag. Le traitement mathématique de ce modèle est ainsi construit autour d'un terme d'interaction qui reproduit les effets de cette forme. L'empilement optimal, c'est-à-dire de plus basse énergie, de ces molécules en zig-zag est la force motrice qui induit l'existence d'un angle d'inclinaison. Le traitement mathématique développé dans l'article originel de Wulf [14] est plus général que celui de McMillan [13]. Toutefois, en assumant la même condition que celle exposée dans l'article de McMillan, c'est-à-

dire une organisation en couches smectiques, nous concluons que le modèle de Wulf repose également sur le gel de la rotation autour de l'axe moléculaire. Cette situation est illustrée dans la Figure 9. Dans les phases nématique et SmA, la libre rotation des molécules empêche l'empilement optimal des molécules. En revanche, lorsque celle-ci gèle, les molécules s'imbriquent les unes avec les autres.

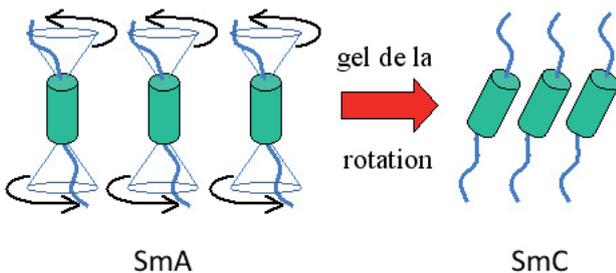


Figure 9 : Modèle de la phase SmC de Wulf. L'origine de l'inclinaison des mésogènes provient des effets stériques.

4.3. La question est-elle réglée ?

Il y a cependant un problème important avec ces deux modèles : nous savons expérimentalement que les molécules sont également en libre rotation dans la phase SmC [15,16]. Cela va à l'encontre des modèles de McMillan et de Wulf. Il existe d'autres modèles qui sont, en général, des évolutions ou des combinaisons de ces deux modèles fondamentaux. Un modèle mathématique très intéressant est celui développé par Govind. Il est également basé sur la présence de dipôles, mais il ne nécessite pas le gel de la rotation des smectogènes autour de leur axe principal [6]. Toutefois, afin d'être en accord avec l'expérience, ce modèle impose que l'angle d'inclinaison ne soit permis que dans un seul plan. Une telle restriction n'a pas d'origine mathématique mais permet au modèle de fonctionner.

Chronologiquement parlant, les efforts de synthèse déployés afin d'obtenir les premiers CL ont abouti à la formulation de facteurs empiriques, tels que la présence de dipôles ou la forme des molécules. C'est pour rationaliser l'utilisation de ces facteurs empiriques que des modèles ont ensuite été proposés. Toutefois, tous les modèles développés jusqu'à ce jour sont imparfaits. Ils ont au minimum l'un des défauts suivants : (i) Ils sont focalisés sur un détail particu-

lier, par exemple la présence de dipôles ou la forme de la molécule. (ii) Ils s'appuient sur des conditions expérimentalement erronées, par exemple le gel de la rotation autour de l'axe moléculaire. (iii) Ils imposent artificiellement une restriction, par exemple l'inclinaison des molécules est contrainte à se produire dans un seul plan. En somme, aucun des modèles ne possède un niveau de détail suffisant pour nous permettre de prédire les effets d'un changement au niveau atomistique, et donc *in fine* de savoir si une molécule donnera ou pas naissance à la phase SmC.

Bien que ces théories soient imparfaites et qu'elles montrent que notre compréhension de l'origine de la formation de la phase SmC demeure incomplète, elles révèlent des facteurs empiriques quant à l'apparition de cette mésophase. Ces facteurs sont aujourd'hui encore utilisés et ont d'ailleurs permis la conception des molécules dont il va être question dans la prochaine section. Il a cependant été nécessaire de synthétiser ces molécules afin de s'assurer de l'existence d'un domaine de stabilité thermique de la phase SmC dans le polymorphisme liquide cristallin expérimental. Un modèle permettant des prédictions plus précises quant à l'existence de cette mésophase, ainsi qu'à la largeur de son domaine d'existence en température, est donc souhaitable. Puisqu'il limite le recours à une procédure par essai-erreur, un tel outil serait un atout majeur tant sur le plan économique que sur le plan du développement durable. Pour atteindre cet objectif, les développements informatiques et l'amélioration des codes de calcul de ces dernières décennies nous offrent désormais une nouvelle opportunité : l'utilisation de la simulation atomistique. Fort de certains succès concernant la simulation des phases nématique [17] et SmA [18], percer les secrets de la phase SmC [19, 20] devient désormais possible, et est discuté au prochain paragraphe.

5. Polymorphisme liquide cristallin d'isomères

Bien que les modèles décrivent un comportement moyen des mésogènes, les détails atomistiques ont un grand impact sur le polymorphisme liquide cristallin expérimental. Comme nous allons le voir, un simple changement de direction d'un dipôle au sein du corps rigide ou un changement d'atome, peut aboutir ou non à la formation de la phase SmC.

La forme générale des mésogènes calamitiques que nous étudions au laboratoire est illustrée dans la Figure 10. Il s'agit de molécules constituées d'un corps rigide avec une chaîne alkyle à chacune de ses extrémités. Le corps rigide comprend un groupement tolane et un cycle benzénique, liés par un groupe ester. À l'autre extrémité du tolane se trouve un second groupe ester, qui peut être un ester sulfonique ou un ester carboxylique. Ces deux possibilités définissent les séries des Sulfinates [21] et des Carboxyles [22]. Pour chacune de ces deux familles, il est possible de considérer deux directions du dipôle à l'intérieur du corps rigide, et qui sont caractérisées par les deux flèches, *bleue* et *rouge*, dans la Figure 10, définissant ainsi des isomères structuraux. La longueur de chaîne peut également être changée : $p = 6$ ou 10 atomes de Carbone, par exemple.

D'une manière assez surprenante, les polymorphismes liquides cristallins expérimentaux des deux familles de molécules, qui ne diffèrent que par la nature du dipôle à l'extrémité du corps rigide (un atome de Carbone ou de Soufre), sont radicalement différents. Pour la famille des Carboxyles, nous observons que c'est la direction de l'ester à l'intérieur du corps rigide qui dicte l'apparition de la phase SmC : seules les molécules avec la direction *rouge* présentent cette mésophase. En revanche, pour la famille des Sulfinates, ce sont les

deux molécules avec 10 atomes de Carbone dans les chaînes alkyles terminales pour lesquelles se développe la phase SmC. Pour cette seconde famille, c'est d'ailleurs la molécule avec la direction *bleue* qui exhibe le domaine de stabilité thermique de la phase SmC le plus large. Nous voyons donc que les polymorphismes liquides cristallins sont différents à l'intérieur même de ces familles. En particulier, ils sont différents entre isomères. L'un des isomères peut montrer un domaine de stabilité en température de la phase SmC de ~ 30 K (Sulfinates, 10 atomes de Carbone, *bleue*) et l'autre un domaine de température inférieur à 2 K (Sulfinates, 10 atomes de Carbone, *rouge*). L'un des isomères possède un domaine de stabilité de la phase SmA de ~ 79 K mais pas de phase SmC (Carboxyles, 10 atomes de Carbones, *bleue*) et l'autre un domaine de température de ~ 55 K où la phase SmC est stable puis un domaine de températures de la phase SmA de ~ 19 K (Carboxyles, 10 atomes de Carbones, *rouge*). L'apport de la simulation atomistique devient alors intéressant car les interactions d'isomères y sont décrites avec les mêmes équations et les mêmes paramètres. De ce fait, tout changement observé dans les données de simulation sera imputé à une différence dans les caractéristiques moléculaires. Nous invitons le lecteur intéressé à en savoir davantage, à se référer à deux publications principales de notre laboratoire [19,20].

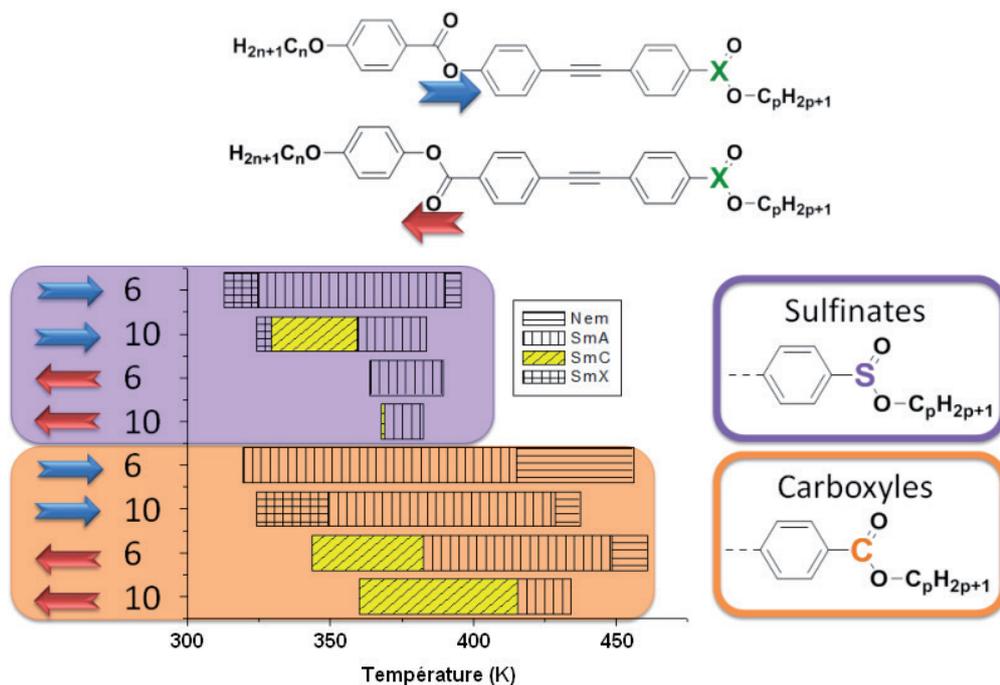


Figure 10 : Représentation du polymorphisme liquide cristallin de huit molécules réparties selon deux familles.

6. Conclusion

L'association des deux mots antinomiques, cristal et liquide, au lieu du terme plus approprié de mésophase, laisse entrevoir le caractère étrange de ce qui était encore un nouvel état de la matière à la fin du 19^{ème} siècle. Voici comment nous pouvons résumer la situation : pour certains matériaux il existe des états intermédiaires entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope; les molécules de ces matériaux sont appelées des mésogènes; ces mésogènes concilient une partie rigide et une partie souple dans le cas des CL thermotropes. Il apparaît que ces états intermédiaires présentent à la fois la propriété de fluidité des liquides et la propriété d'anisotropie des cristaux. Les textures qu'ils révèlent sous nos yeux à l'aide d'un microscope optique en lumière polarisée, en changeant la température, ne peuvent que nous émerveiller et nous donner l'envie d'en voir plus et d'en connaître davantage. D'un point de vue plus technique, la phase SmC chirale offre l'intérêt d'être non-centrosymétrique et a ainsi le potentiel de conserver, au niveau macroscopique, une propriété qui apparaît au niveau microscopique de la molécule. Malheureusement, il n'existe à ce jour aucune théorie générale de la phase SmC. Nous avons néanmoins à notre disposition des règles empiriques qui nous permettent de proposer de nouvelles molécules aux propriétés améliorées. Le recours à l'expérience demeure cependant une étape inévitable pour s'assurer expérimentalement de la stabilité thermique de la phase SmC. La modélisation moléculaire devient un outil puissant aux confins des modèles théoriques et des techniques expérimentales, ouvre néanmoins des voies d'exploration nouvelles.

Cet article ne se veut qu'un simple survol de ce monde passionnant que constitue l'étude des cristaux liquides et bien des points n'ont pas été abordés, notamment la source d'inspiration que sont ces matériaux. En effet, ils sont une inspiration pour la recherche fondamentale, car leur étude s'applique à d'autres problématiques de la matière molle. Ils sont aussi une inspiration technique dans des domaines aussi variés que la médecine, par exemple pour révéler des tumeurs sous-cutanées grâce à une modification de couleur induite par un changement de la température des cholestériques, ou la domotique, par exemple pour la conception de vitres qui s'obscurcissent par simple pression sur un bouton. Enfin, ils peuvent être une inspiration artistique, avec des œuvres telle que l'environnement liquide cristallin de Gustav Metzger.

Références

- [1] G. W. Gray, J. W. G. Goodby, 'Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures', Leonard Hill, 1984.
- [2] G. Friedel, *Ann. Phys.* 1922, **18**, 273.
- [3] G. W. Gray, 'Molecular structure and the properties of liquid crystals', Academic Press, 1962.
- [4] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* 1971, **18**, 127.
- [5] L. M. Blinov, 'Structure and Properties of Liquid Crystals', Springer, 2010.
- [6] A. S. Govind, N. V. Madhusudana, *Eur. Phys. J. E* 2002, **9**, 107.
- [7] J. C. Roberts, N. Kapernaum, Q. Song, D. Nonnenmacher, K. Ayub, F. Giesselmann, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 364.
- [8] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* 1980, **36**, 899.
- [9] H. R. Brand, P. E. Cladis, P. L. Flinn, *Phys. Rev. A* 1985, **31**, 361.
- [10] P. Günter, 'Nonlinear Optical Effects and Materials', Springer, 2012.
- [11] F. Perreault, B. Champagne, A. Soldera, *Chem. Phys. Lett.* 2007, **440**, 116.
- [12] P.-G. de Gennes, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. B* 1972, **274**, 758.
- [13] W. McMillan, *Phys. Rev. A* 1973, **8**, 1921.
- [14] A. Wulf, *Phys. Rev. A* 1975, **11**, 365.
- [15] Z. Luz, S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* 1973, **59**, 275.
- [16] F. Volino, A. J. Dianoux, H. Hervet, *J. Phys. Colloq.* 1976, **37**, C3-55.
- [17] R. Berardi, L. Muccioli, C. Zannoni, *Chemphyschem* 2004, **5**, 104.
- [18] C. Peter, L. Delle Site, K. Kremer, *Soft Matter* 2008, **4**, 859.
- [19] R. Vadnais, M.-A. Beaudoin, A. Soldera, *J. Chem. Phys.* 2008, **129**, 164908-1.
- [20] F. Porzio, E. Levert, R. Vadnais, A. Soldera, *J. Phys. Chem. B* 2014, **118**, 4037.
- [21] E. Levert, S. Lacelle, E. Zysman-Colman, A. Soldera, *J. Mol. Liq.* 2013, **183**, 59.
- [22] R. Vadnais, M.-A. Beaudoin, A. Beaudoin, B. Heinrich, A. Soldera, *Liq. Cryst.* 2008, **35**, 357.