



HAL
open science

Mesure des indices de réfraction d'un cristal liquide nématique et détermination des angles d'obliquité au voisinage d'une surface par une méthode d'incidence limite

Denis Rivière

► **To cite this version:**

Denis Rivière. Mesure des indices de réfraction d'un cristal liquide nématique et détermination des angles d'obliquité au voisinage d'une surface par une méthode d'incidence limite. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1978. Français. NNT: . pastel-00716520

HAL Id: pastel-00716520

<https://pastel.hal.science/pastel-00716520>

Submitted on 10 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

au CENTRE UNIVERSITAIRE D'ORSAY - PARIS XI

pour obtenir le grade de DOCTEUR - INGENIEUR

par

Denis RIVIERE

Sujet : Mesure des indices de réfraction d'un cristal liquide
nématique et détermination des angles d'obliquité au
voisinage d'une surface par une méthode d'incidence
limite.

Soutenue le 24 avril 1978 devant la Commission d'Examen

MM. A. MARECHAL	Président
E. GUYON)
)
C. IMBERT)
)
J.P. NOBLANC)
)
Y. LEVY)

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et à remercier :

Monsieur le Professeur A. MARECHAL de m'avoir permis d'entreprendre cette thèse à l'Institut d'Optique et de m'avoir fait l'honneur d'en présider le jury.

Monsieur le Professeur C. IMBERT qui a accepté de m'accueillir dans son service et dont les conseils et le soutien bienveillant ont contribué efficacement au développement de ce travail de recherche.

Monsieur le Professeur E. GUYON pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Monsieur Y. LEVY dont la participation active et les nombreux encouragements m'ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur J.P. NOBLANC pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de faire partie de mon jury.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur M. KLEMAN de m'avoir fait découvrir le domaine passionnant des cristaux liquides.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse : Marie-Thérèse PLANTEGENEST, Rachel BARUCH, ainsi que tous mes collègues des ateliers du verre et de la mécanique, dont les travaux ont permis aux différents projets d'aboutir rapidement.

C'est avec plaisir que je remercie enfin toute l'équipe de chercheurs, d'ingénieurs et de techniciens dont le dynamisme et les conseils amicaux m'ont encouragé tout au long de ce travail.

" Tous les progrès de la physique convergent
vers un problème inéluctable qui est celui
des perceptions et des images. "

Paul VALÉRY

(Cahiers, 1928)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	Page 1
I. RAPPELS SUR LES CRISTAUX LIQUIDES	
1. Généralités	3
2. Anisotropie des cristaux liquides	6
3. Importance de la notion d'ancrage	8
II. PRINCIPE DE LA METHODE	
1. Etude de la réflexion et de la transmission dans le cas d'un milieu uniaxe	11
2. Application à la détermination des indices de réfraction d'un cristal liquide en phase nématique	21
3. Application à la mesure des angles d'orientation d'un cristal liquide en phase nématique	24
III. EXPERIMENTATION	
1. Méthodes d'ancrage	28
2. Montage expérimental	31
IV. RESULTATS ET DISCUSSION	
1. Détermination des indices du 6CB en phase nématique	37
2. Application des mesures d'indices au calcul de la densité et du paramètre d'ordre du 6CB en phase nématique	44
3. Détermination d'un angle d'obliquité du 6CB en phase nématique	49
CONCLUSION	54

I N T R O D U C T I O N

Depuis quelques années, les cristaux liquides ont connu un regain d'intérêt pour les raisons suivantes: approfondissement des connaissances théoriques, découverte de nouvelles applications dans les domaines électro-optique, magnétique, ultrasonore ou thermique, synthèse de composés chimiquement stables,... En vue d'une plus grande compréhension des lois physiques qui régissent le comportement d'un tel matériau, il nous a semblé utile d'entreprendre une étude optique se basant sur la sensibilité des méthodes par réflexion totale et sur l'exceptionnelle biréfringence optique des cristaux liquides.

La caractéristique essentielle d'un cristal liquide en phase nématique est qu'il peut être assimilé optiquement, et dans certaines conditions, à un milieu anisotrope, uniaxe et homogène. Il en résulte que, si l'on considère la réflexion d'une onde plane, monochromatique, et de polarisation parallèle au plan d'incidence, sur un dioptre séparant ce milieu uniaxe d'un milieu isotrope, l'angle correspondant à l'incidence limite dépend de l'orientation des molécules du cristal liquide au niveau de l'interface, et cette propriété est à la base de la méthode que nous proposons dans la suite de cet exposé.

La première application de cette méthode a consisté à déterminer les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire d'un cristal liquide en phase nématique, avec une incertitude de 10^{-3} sur la valeur de ces indices; une telle précision nous a permis de déduire de ces mesures la densité du nématique et d'avoir accès au paramètre d'ordre, calculé en fonction de la température et pour plusieurs longueurs d'onde. La cohérence des résultats obtenus confirme la validité expérimentale de la méthode.

d'onde. La cohérence des résultats obtenus confirme la validité expérimentale de la méthode.

La seconde application, sans doute la plus fructueuse, a consisté à déterminer avec précision les angles d'orientation correspondant à un ancrage oblique et homogène des molécules du cristal liquide au voisinage d'une interface; pour un angle d'obliquité de 30° , la sensibilité relative à une telle détermination est de $0,2^\circ$.

En conclusion de ce travail, nous montrerons que cette sensibilité peut être mise à profit pour une étude systématique des propriétés du cristal liquide au voisinage d'une interface, et en particulier dans le domaine encore très mal connu des énergies d'ancrage.

I. Rappels sur les cristaux liquides

1. Généralités

C'est en 1888 que fut effectuée par le biologiste REINITZER la première observation d'une substance nouvelle, dont la forte anisotropie optique coïncidait avec le caractère liquide⁽¹⁾. Ce "cristal liquide" se trouvait être dans un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état amorphe. En 1922, G. FRIEDEL entreprit une classification de ces phases mésomorphes ou mésophases⁽²⁾. A partir d'une étude de leurs propriétés optiques, il distingua, par ordre de température décroissantes:

- un état liquide ou amorphe, parfaitement isotrope, dans lequel la position et l'orientation des molécules sont aléatoires dans l'espace, comme dans un liquide ordinaire.
- un état nématique ou quelquefois cholestérique, dans lequel existe un ordre d'orientation à grande distance. Dans un cristal liquide nématique, les molécules, dont la structure est très allongée, ont une orientation moyenne bien déterminée (la direction correspondante étant parallèle à un vecteur fixe appelé "directeur"), mais leurs centres de gravité sont répartis de manière aléatoire dans tout le cristal liquide (Figure I.1). Dans un cristal liquide cholestérique, les molécules sont disposées dans des plans parallèles; dans chacun de ces plans, elles possèdent une orientation commune qui est celle du "directeur", mais d'un plan à l'autre, le "directeur" tourne d'un angle constant autour d'un axe perpendiculaire aux plans des molécules, formant une structure hélicoïdale dont le pas est caractéristique du cholestérique.

- un état smectique, qui possède, en plus de l'ordre orientationnel du nématique, un ordre partiel de position des molécules, dont les centres de gravité sont situés dans des plans parallèles et équidistants, formant ainsi une structure stratifiée. On distingue actuellement plusieurs types de smectiques, qui diffèrent essentiellement par le degré d'ordre dans chaque couche et le degré de corrélation entre deux couches successives.

- un état cristallin, dans lequel l'ordre à grande distance est un ordre de position et d'orientation.

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la phase nématique, la plus simple de ces mésophases et la mieux connue à ce jour. Notons que les propriétés statiques d'un nématique, et en particulier celles qui sont liées à une distorsion de surface ou dans la masse, sont entièrement décrites en fonction de l'orientation dans l'espace du vecteur directeur $\vec{n}(\vec{r})$. Le modèle théorique basé sur une telle description revient initialement à OSEEN⁽³⁾, ZOCHER⁽⁴⁾ et FRANK⁽⁵⁾. Cette "théorie continue" a nécessité l'introduction de trois constantes élastiques pour le cristal liquide, chacune correspondant à un type de déformation (Figure I.2): "splay" ou éventail ($\text{div } \vec{n} \neq 0$), "bend" ou flexion ($\text{rot } \vec{n} \perp \vec{n}$) et "twist" ou torsion ($\text{rot } \vec{n} \parallel \vec{n}$). L'ordre de grandeur de ces constantes (K_1 pour l'éventail, K_2 pour la torsion, et K_3 pour la flexion) est de 10^{-6} dynes. Nous verrons dans les paragraphes suivants que l'élasticité intervient de manière prépondérante dans les problèmes d'ancrage.

D'un point de vue purement chimique, une molécule de cristal liquide est constituée d'une partie rigide aromatique et d'une partie aliphatique plus flexible et mobile; la longueur de cette molécule

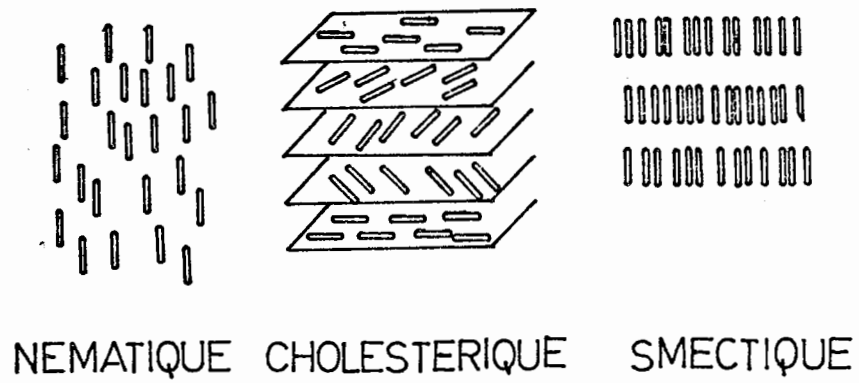


Figure I.1 : Structure moléculaire des principales phases mésomorphes

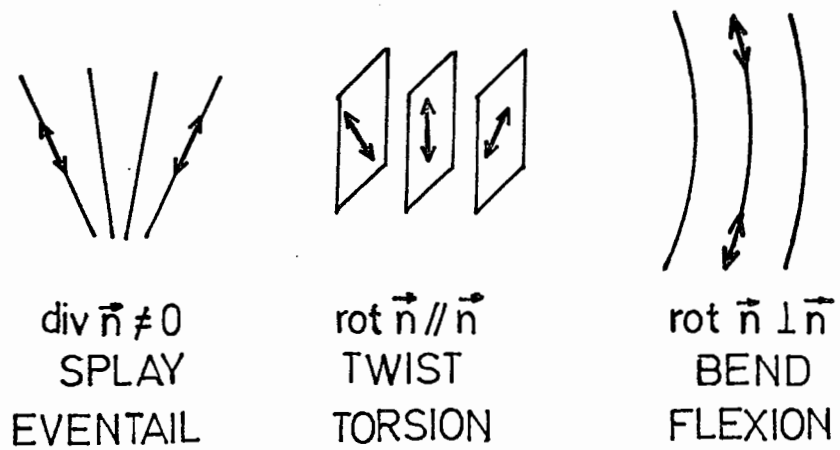


Figure I.2 : Déformations élémentaires d'un nématique

est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms et sa largeur de quelques angströms. La synthèse d'un tel produit est souvent délicate, surtout si l'on veut obtenir un cristal liquide qui soit nématique à la température ambiante. La transition entre les phases nématiques et isotrope s'effectue à une température bien déterminée appelée température de clarification, au voisinage de laquelle certaines propriétés du cristal liquide deviennent singulières (nous verrons qu'il en est ainsi pour les indices de réfraction). Il faut noter également que l'orientation des molécules donnée par le directeur est une orientation moyenne, et qu'il existe autour de cette position moyenne des fluctuations thermiques d'orientation qui sont responsables de la diffusion de la lumière et de l'aspect laiteux très caractéristique de la phase nématique (turbidité). Lorsqu'on chauffe le cristal liquide en se rapprochant du point de clarification, l'amplitude de ces fluctuations augmente et des études ont montré que ce phénomène était lié à la décroissance d'un paramètre d'ordre que l'on peut définir de la manière suivante⁽⁶⁾:

$$(1) \quad S = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle$$

où $\cos \theta = \vec{a} \cdot \vec{n}$.

\vec{n} est le directeur, vecteur fixe et unitaire caractéristique de l'orientation moyenne.

\vec{a} est un vecteur unitaire parallèle à l'axe d'une molécule.

Le symbole $\langle \rangle$ représente une moyenne d'espace effectuée sur tout le volume du cristal liquide.

Dans un milieu totalement désordonné où la distribution des axes des molécules est parfaitement aléatoire : $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ d'où $S = 0$. Au contraire, pour un milieu ordonné dans lequel toutes les molécules sont parallèles au directeur : $\theta = 0$ et $\langle \cos \theta \rangle = 1$, d'où $S = 1$. La quantité S est donc caractéristique du degré d'ordre dans le milieu. C'est une fonction décroissante de la température, qui met en évidence les propriétés statistiques du cristal liquide en phase nématique.

2. Anisotropie des cristaux liquides

Nous avons dit précédemment que les molécules qui constituaient les phases mésomorphes étaient allongées; en général, la direction d'élongation correspond à la direction de polarisabilité maximale pour la molécule⁽⁷⁾. Considérons en effet le champ électrique associé à une onde électromagnétique : ce champ provoque une polarisation électrique du milieu; il y a création de dipôles. Le caractère directionnel de la structure de la molécule va influencer l'induction électromagnétique résultant de la force de ces dipôles, et la polarisabilité sera anisotrope. Pour une vibration lumineuse se propageant dans le milieu, ceci se traduira par une anisotropie de la constante diélectrique. Le cristal liquide est donc biréfringent. Si, de plus, la molécule présente une certaine symétrie de révolution autour de son axe, toutes les vibrations perpendiculaires à cet axe seront équivalentes. Autrement dit, la lumière qui se propage dans la direction de la molécule (axe optique du milieu) vibrera de manière identique dans n'importe quelle direction, perpendiculaire à cet axe (Figure I.3). Ceci explique le caractère uniaxe d'un cristal liquide nématique. L'anisotropie optique est en général positive ($n_e > n_o$,

où n_e est l'indice extraordinaire principal et n_o l'indice ordinaire, et la biréfringence $(n_e - n_o)$ remarquablement élevée (de l'ordre de 0,2).

Les premières observations microscopiques sur les cristaux liquides dans le domaine visible ont été effectuées par LEHMANN⁽⁸⁾ en 1889, puis par FRIEDEL⁽²⁾, MAUGUIN⁽⁹⁾ et GRANDJEAN⁽¹⁰⁾. L'anisotropie uniaxiale d'un nématique étant essentiellement révélée par ses propriétés optiques, le microscope polarisant se trouve être l'instrument de choix pour de telles observations. La structure macroscopique du cristal liquide ainsi que certains défauts de cette structure furent mis en évidence. Des modèles théoriques ont récemment permis d'interpréter correctement de telles configurations, l'ensemble constituant une topologie fort complexe⁽¹¹⁾. Notons que les observations effectuées jusqu'à présent concernent le cristal liquide dans sa totalité (volume + surface), et qu'il est, par exemple, très difficile de discriminer un défaut ou une orientation en surface et un défaut ou une orientation de volume⁽¹²⁾. Il serait donc particulièrement instructif d'élaborer une méthode qui mette en évidence les propriétés optiques de surface d'un nématique; on aurait ainsi la possibilité d'étudier les interactions d'un cristal liquide avec un substrat au niveau de l'interface et les prolongements éventuels de ces interactions à l'ensemble du volume.

En résumé, nous dirons que le nématique se comporte optiquement comme un milieu anisotrope uniaxe, dont l'axe optique et le directeur sont confondus.

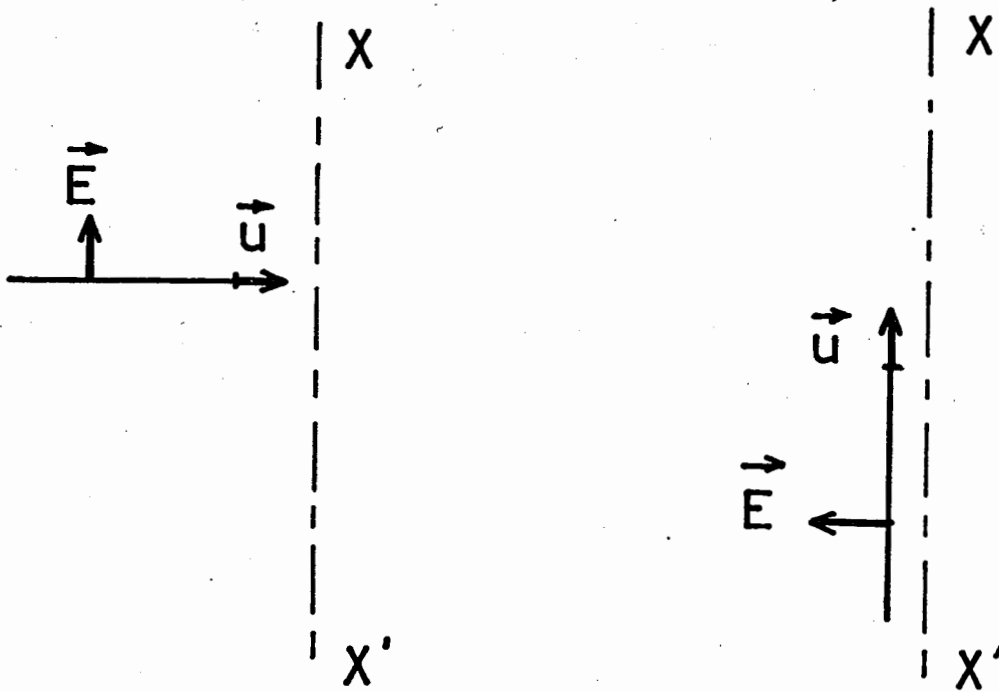


Figure I.3 : Origine du caractère uniaxial d'un cristal liquide nématique.

\vec{E} est le champ électrique associé à la vibration se propageant suivant le vecteur \vec{u} et $X'X$ l'axe de la molécule (axe optique du milieu)

- (a) la vitesse de propagation de la phase est : $v_e = c / n_e$,
où n_e est l'indice extraordinaire principal.
- (b) la vitesse de propagation de la phase est : $v_o = c / n_o$,
où n_o est l'indice ordinaire.

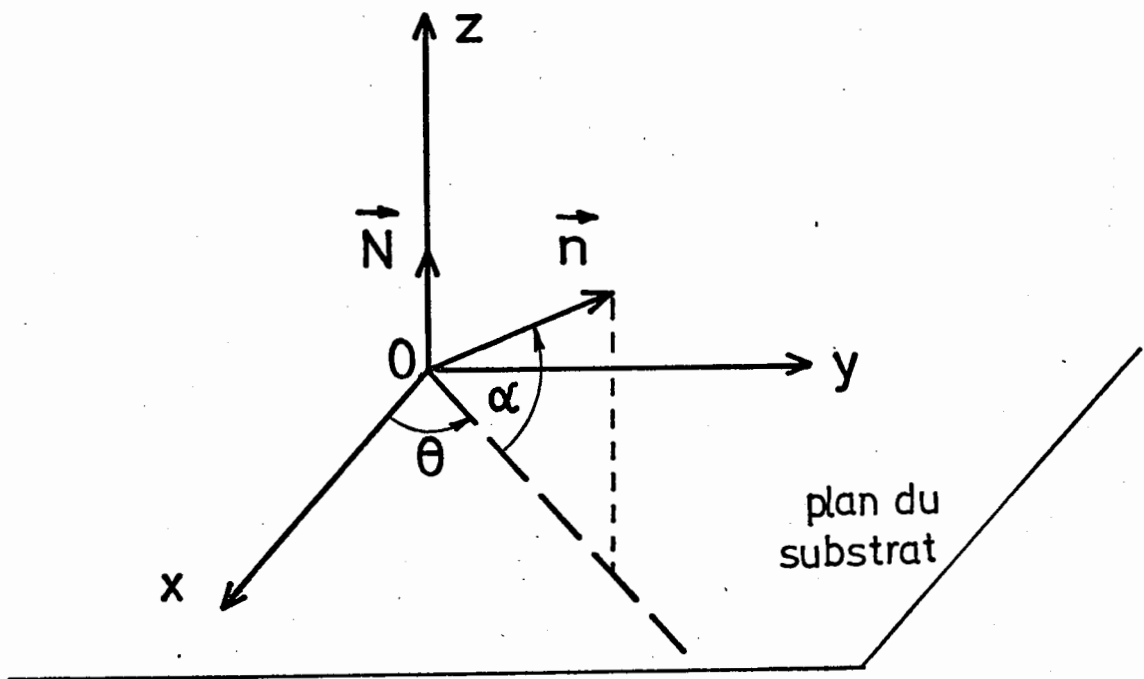


Figure I.4 : Système de coordonnées géométriques

3. Importance de la notion d'ancrage

En l'absence de champs extérieurs appliqués, les seules forces qui déterminent la structure macroscopique du cristal liquide proviennent des interactions de ce cristal avec son substrat. Aucun axe n'est imposé dans la masse du nématique, et il faut concevoir l'existence d'un champ d'anisotropie qui oriente les molécules au voisinage immédiat de l'interface; celles-ci induisent, par élasticité, une orientation préférentielle dans tout le volume. On est ainsi amené à définir une énergie d'ancrage, de nature superficielle, et qui caractérise la facilité du cristal liquide à se désorienter.

Posons dès maintenant $\sin \alpha = (\vec{n} \cdot \vec{N})$, où \vec{n} représente le directeur et \vec{N} le vecteur unitaire de la normale au substrat (plan X o y). On distingue habituellement les cas suivants : (Figure I.4)

- . $\alpha = \frac{\pi}{2}$: la structure est dite homéotrope
- . $\alpha = 0$, θ constant : la structure est dite planaire.
- . $0 < \alpha < \frac{\pi}{2}$, θ constant : la structure est oblique
- . θ quelconque : la structure est dégénérée

$\alpha = 0$: planaire dégénérée

$0 < \alpha < \frac{\pi}{2}$: conique dégénérée

Considérons le cas homéotrope ($\alpha = \frac{\pi}{2}$); l'énergie superficielle prend la forme⁽¹²⁾:

$$W_S = W_0 f(\alpha)$$

où f est une fonction paire comprise entre 0 et 1.

L'orientation d'équilibre à l'interface correspond à la valeur minimale de l'énergie superficielle, ou encore à la valeur maximale de l'énergie

d'adhésion⁽¹³⁾. On prend souvent l'expression simple⁽¹²⁾:

$$W_S = W_0 \cos^2 \alpha$$

où W_0 est l'énergie qu'il faut fournir au système pour le faire passer d'une structure homéotrope d'équilibre à une structure planaire. Afin d'évaluer cette énergie d'ancrage, on modifie l'orientation d'équilibre par un champ extérieur (par exemple un champ magnétique ou électrique). Un autre moyen consiste à analyser la structure des défauts de surface⁽¹²⁾: la largeur d'une ligne superficielle résulte en effet de la compétition entre les forces élastiques liées à la nature du cristal liquide et les forces superficielles qui dépendent du substrat. La "désinclinaison" est en équilibre sous l'action de deux forces contradictoires :

- a) les forces de volume qui tendent à élargir la paroi
- b) les forces superficielles qui tendent à la retrécir.

On met alors en évidence une grandeur caractéristique importante⁽⁶⁾, la longueur d'extrapolation, qui est définie de la manière suivante:

$$(2) \quad b \sim \frac{K}{W_0}$$

où K est la constante élastique du milieu ($K = K_1 \sqrt{K_2 K_3}$) et W_0 l'énergie définie précédemment. Deux possibilités se présentent alors:

- b est de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires. Dans ce cas on montre que les conditions aux limites, c'est-à-dire en surface, imposent une orientation globale au cristal liquide. L'ancrage est fort.

Pour $K=10^{-6}$ dynes et $b=100 \text{ \AA}$, on obtient $W_0 \sim 1 \text{ erg/cm}^2$.

- b est très supérieure à la longueur de la molécule. L'ancrage est faible. Pour $K=10^{-6}$ dynes et $b=10 \text{ \mu m}$, on obtient $W_0 \sim 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$.

Le manque d'information sur l'orientation des molécules en surface rend donc particulièrement difficile une détermination précise de la longueur d'extrapolation. On peut montrer dans ce cas que cette longueur b et l'angle α sont étroitement liés. On conçoit donc toute l'importance que revêt la notion d'énergie d'ancrage, non seulement pour la compréhension des phénomènes physiques relatifs aux cristaux liquides, mais également pour l'élaboration de techniques nouvelles utilisant ces composés. Toute méthode pouvant mettre en évidence et faire préciser une telle notion contribuerait à clarifier et à approfondir le domaine très particulier des phases mésomorphes.

II. Principe de la méthode

1. Etude de la réflexion et la transmission dans le cas d'un milieu uniaxe.

Considérons tout d'abord une onde plane, homogène et monochromatique se réfléchissant sur un dioptre séparant deux milieux homogènes, semi-infinis et sans pertes. Le premier milieu est isotrope et son indice est N ; le second milieu est uniaxe positif et ses indices sont n_o (indice ordinaire) et n_e (indice extraordinaire). Lorsqu'un milieu anisotrope est uniaxe, l'ellipsoïde des indices est de révolution autour de l'axe optique; si l'on choisit cet axe optique dans le plan d'incidence, tout plan parallèle à ce plan d'incidence est un plan de symétrie pour le système. Par la suite, nous considérerons toujours que les rayons lumineux et les vecteurs d'onde sont dans le plan d'incidence xOz (Figure II.1). Nous pouvons définir dès maintenant les grandeurs qui interviendront dans la suite des calculs:

λ_o = longueur d'onde dans le vide

ϵ_o = constante diélectrique principale du vide

μ_o = perméabilité magnétique du vide

$\underline{\underline{\epsilon}}$ = tenseur diélectrique ou tenseur de polarisabilité

δ = angle d'incidence sur le dioptre

$\alpha = (Ox, \vec{n})$ qui définit l'orientation de l'axe optique du milieu uniaxe

Le tenseur de polarisabilité relatif au milieu anisotrope et par rapport au repère $Oxyz$ s'obtient en effectuant une rotation d'angle α de l'axe optique autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence.

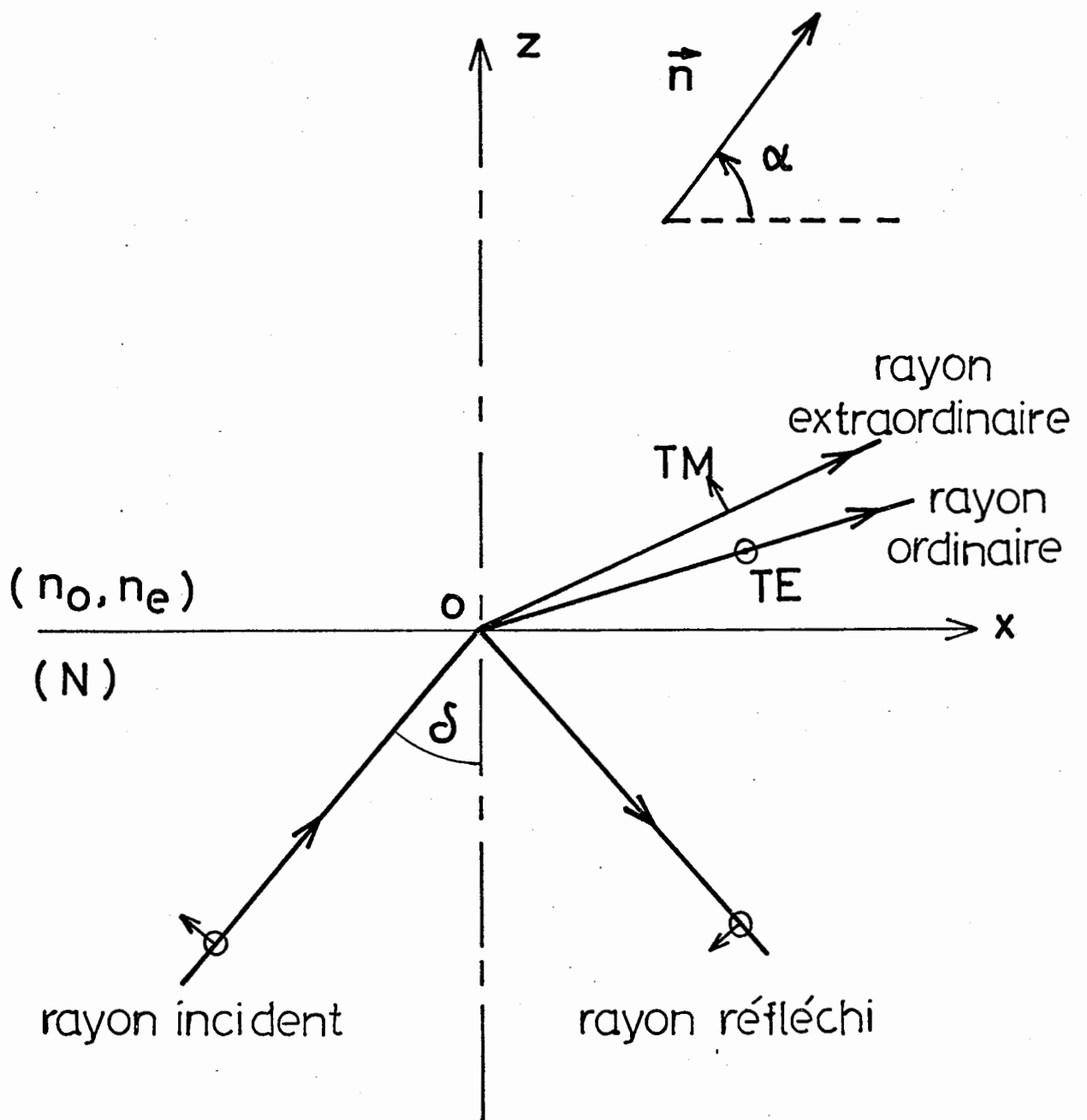


Figure II.1 : Réflexion et transmission au voisinage d'un dioptre séparant un milieu isotrope d'un milieu anisotrope

Diagonal dans un système d'axes principaux et ayant pour expression :

$$\overline{\overline{\epsilon}}_{\text{diagonal}} = \epsilon_0 \begin{vmatrix} n_e^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_o^2 \end{vmatrix},$$

il devient, après avoir effectué le changement d'axes indiqué:

$$\overline{\overline{\epsilon}} = \epsilon_0 \begin{vmatrix} n_e^2 \cos^2 \alpha + n_o^2 \sin^2 \alpha & 0 & (n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ (n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha & 0 & n_e^2 \sin^2 \alpha + n_o^2 \cos^2 \alpha \end{vmatrix}.$$

Les champs et les inductions sont reliés par les relations⁽¹⁴⁾:

$$\vec{D} = \overline{\overline{\epsilon}} \vec{E} \quad (\vec{E} \text{ étant le champ électrique})$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\vec{H} \text{ étant le champ magnétique})$$

Il en résulte que, sauf cas particuliers ($\alpha = 0$ et $\alpha = \frac{\pi}{2}$), les vecteurs \vec{D} et \vec{E} ne sont pas colinéaires. D'autre part, nous supposons toujours: $\mu = \mu_0$. Les équations de Maxwell s'écrivent:

$$(3) \quad \left[\begin{array}{l} \text{rot } \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \text{div } \vec{D} = 0 \\ \text{div } \vec{H} = 0 \end{array} \right.$$

La symétrie du système et la représentation habituelle des champs comme fonctions harmoniques du temps nous amènent à prendre des solutions de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E} \exp j[\omega t - (k_x x + k_z z)]$$

$$\vec{H} = \vec{H} \exp j[\omega t - (k_x x + k_z z)]$$

où k_x et k_z représentent les projections du vecteur d'onde dans le milieu, respectivement sur Ox et sur Oz. L'équation de propagation tirée des équations de Maxwell s'écrit :

$$(4) \quad \text{grad}(\text{div} \vec{E}) - \Delta \vec{E} = \mu_0 \omega^2 \epsilon \vec{E}$$

Nous prendrons par la suite: $k_x = k_0 N \sin \delta$

avec:
$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{\omega}{c}$$

(où c est la vitesse de la lumière dans le vide).

Nous considérerons toujours une onde plane polarisée rectilignement, et nous prendrons comme solutions particulières les deux cas classiques qui correspondent, l'un à une polarisation parallèle au plan d'incidence (solution transverse magnétique ou TM) et l'autre à une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (solution transverse électrique ou TE).

a) Solution TE

Par définition, elle doit satisfaire les relations:

$$\mathcal{H}_y = 0 ; \quad \mathcal{E}_x = \mathcal{E}_z = 0$$

On obtient: $k_x^2 + k_z^2 = n_o^2 k_o^2$ ou encore: $k_z^2 = k_o^2 (n_o^2 - N^2 \sin^2 \delta)$

et aussi :

$$\mathcal{H}_x = \frac{-k_z}{\omega \mu_o} \mathcal{E}_y ; \quad \mathcal{H}_z = \frac{k_x}{\omega \mu_o} \mathcal{E}_y .$$

A ce stade du calcul, une première constatation s'impose: les valeurs des champs relatifs au milieu est indépendante de l'orientation de l'axe optique; il en est de même du vecteur d'onde. En effet, la relation entre l'induction et le champ électrique est particulièrement simple :

$$D_y = \epsilon_o n_o^2 E_y$$

Les deux vecteurs correspondants sont colinéaires et la vibration considérée est ordinaire; la surface d'onde associée est une sphère: c'est la surface d'onde ordinaire. Tout se passe comme si le milieu était isotrope pour une telle vibration. L'angle limite apparait pour la valeur de l'incidence telle que:

$$(5) \quad \sin \delta_{\text{limite}} = \frac{n_o}{N}$$

En écrivant de manière très classique⁽¹⁴⁾, la continuité des composantes tangentielles des champs au niveau du dioptre, on obtient pour expression des coefficients de réflexion et de transmission en amplitude:

$$(6) \quad \left[\begin{array}{l} r_{\perp} = \frac{\mathcal{E}_{\text{réfléchi}}}{\mathcal{E}_{\text{incident}}} = \frac{N \cos \delta - \sqrt{n_o^2 - N^2 \sin^2 \delta}}{N \cos \delta + \sqrt{n_o^2 - N^2 \sin^2 \delta}} \\ t_{\perp} = \frac{\mathcal{E}_{\text{transmis}}}{\mathcal{E}_{\text{incident}}} = \frac{2 N \cos \delta}{N \cos \delta + \sqrt{n_o^2 - N^2 \sin^2 \delta}} \end{array} \right.$$

b) Solution TM

Par définition, elle doit satisfaire les relations:

$$\mathcal{E}_y = 0 ; \quad \mathcal{H}_z = \mathcal{H}_x = 0$$

D'après (3) et après simplifications, nous obtenons les 3 expressions fondamentales suivantes:

$$(7) \quad (n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha) k_z^2 + 2 k_o k_z N \sin \delta (n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha + k_o^2 [N^2 \sin^2 \delta (n_e^2 \cos^2 \alpha + n_o^2 \sin^2 \alpha) - n_o^2 n_e^2] = 0$$

$$(8) \quad k_o [N^2 \sin^2 \delta - (n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha)] \mathcal{E}_z = [k_o (n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha + k_z N \sin \delta] \mathcal{E}_x$$

$$(9) \quad [N^2 \sin^2 \delta - (n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha)] \omega \mu_o \mathcal{H}_y = - [k_z (n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha) + k_o N \sin \delta (n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha] \mathcal{E}_x$$

La première expression nous donne la valeur de k_z , projection du vecteur d'onde sur l'axe Oz, en fonction de l'angle d'orientation de l'axe optique α , et les deux autres expressions seront utilisées par la suite pour le calcul des coefficients de réflexion et de transmission.

La résolution de l'équation (7) nous conduit aux formules suivantes:

$$1. \text{ Pour: } N \sin \delta < \sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}$$

$$(10) \quad R_z = k_0 \frac{-(n_e^2 - n_o^2) N \sin \delta \sin \alpha \cos \alpha + n_o n_e \sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha - N^2 \sin^2 \delta}}{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}$$

2. Pour: $N \sin \delta > \sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}$

$$(11) \quad R_z = k_0 \frac{-(n_e^2 - n_o^2) N \sin \delta \sin \alpha \cos \alpha - j n_o n_e \sqrt{N^2 \sin^2 \delta - (n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha)}}{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}$$

Considérons tout d'abord le premier cas, et calculons les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude relatifs à l'onde considérée. Cela est toujours possible car le vecteur d'onde est réel et les champs électriques et magnétiques associés à cette onde existent ((8), (9) et (10)).

Soient \mathcal{E}_i et \mathcal{H}_i les champs incidents, \mathcal{E}_r et \mathcal{H}_r les champs réfléchis et \mathcal{E}_t et \mathcal{H}_t les champs transmis. Les conditions aux limites (continuité des composantes tangentielles des champs) s'écrivent:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{E}_{xi} + \mathcal{E}_{xr} = \mathcal{E}_{xt} \\ \mathcal{H}_{yi} + \mathcal{H}_{yr} = \mathcal{H}_{yt} \end{array} \right.$$

Nous prendrons comme coefficient de réflexion le rapport du champ réfléchi au champ incident. Il nous faut pour cela utiliser la relation suivante, que l'on peut déduire des formules précédentes :

$$(13) \quad \mathcal{E}_t = \sqrt{\frac{n_o^2 + n_e^2 - n^2}{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha - N^2 \sin^2 \delta}} \mathcal{E}_{xt}$$

avec: $n^2 = N^2 \sin^2 \delta + \left(\frac{k_z}{k_0}\right)^2$

Il faut rappeler que dans le cas d'un milieu isotrope, la relation (13) devient:

$$(14) \quad \mathcal{E}_i = \frac{\mathcal{E}_{xi}}{\cos \delta} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_r = \frac{\mathcal{E}_{xr}}{\cos \delta}$$

De plus les formules classiques nous conduisent à écrire:

$$(15) \quad \mathcal{H}_{yi} = \frac{N \epsilon_0 c}{\cos \delta} \mathcal{E}_{xi} \quad \text{et} \quad \mathcal{H}_{yr} = - \frac{N \epsilon_0 c}{\cos \delta} \mathcal{E}_{xr}$$

Soit:

$$\mathcal{H}_{yi} = N \epsilon_0 c \mathcal{E}_i \quad \text{et} \quad \mathcal{H}_{yr} = -N \epsilon_0 c \mathcal{E}_r$$

L'ensemble des relations précédentes nous conduit à adopter pour valeurs des coefficients de réflexion et de transmission en amplitude:

$$(16) \quad \left[\begin{array}{l} r_r = \frac{\mathcal{E}_{\text{réfléchi}}}{\mathcal{E}_{\text{incident}}} = \frac{N \sqrt{n_0^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha - N^2 \sin^2 \delta} - n_0 n_e \cos \delta}{N \sqrt{n_0^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha - N^2 \sin^2 \delta} + n_0 n_e \cos \delta} \\ t_r = \frac{\mathcal{E}_{\text{transmis}}}{\mathcal{E}_{\text{incident}}} = \frac{2N \cos \delta \sqrt{n_0^2 + n_e^2 - n^2}}{N \sqrt{n_0^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha - N^2 \sin^2 \delta} + n_0 n_e \cos \delta} \end{array} \right.$$

Il existe un moyen de vérifier ces expressions: c'est d'écrire la conservation de l'énergie pour un faisceau de rayons lumineux et parallèles se réfléchissant sur le dioptre. Il nous faut pour cela

calculer le vecteur de Poynting du milieu uniaxe:

$$(17) \quad \vec{P} = \vec{E} \wedge \vec{H} = \mathcal{P} \vec{u}$$

où le vecteur \vec{u} caractérise la direction du rayon lumineux (c'est-à-dire la direction de propagation de l'énergie). En posant: $\gamma = (\vec{Oz}, \vec{u})$, il vient:

$$\xi_x = \xi \cos \gamma.$$

L'utilisation des expressions (8), (9) et (10) nous conduit aux formules suivantes:

$$(18) \quad \mathcal{P} = \frac{n_o n_e \epsilon_o c}{n_o^2 + n_e^2 - n^2} \xi^2$$

$$(19) \quad \cos \gamma = \sqrt{\frac{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha - N^2 \sin^2 \delta}{n_o^2 + n_e^2 - n^2}}$$

où \mathcal{P} est par convention la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting. Ecrivons maintenant la conservation de l'énergie pour un faisceau de rayons lumineux de section unité:

$$(20) \quad \mathcal{P}_i \cos \delta = \mathcal{P}_r \cos \delta + \mathcal{P}_t \cos \gamma$$

D'après (18), (19) et (20):

$$r_{\#}^2 + \frac{n_o n_e \cos \gamma}{N \cos \delta \sqrt{n_o^2 + n_e^2 - n^2}} t_{\#}^2 = 1$$

On retrouve bien la conservation de l'énergie en remplaçant r et t par leurs valeurs respectives (16); soit finalement:

$$(21) \quad R_r + T_r = 1 \quad (\text{avec } R_r = |r_r|^2)$$

La courbe donnant les valeurs du coefficient de réflexion en énergie R_r en fonction de l'angle d'incidence et pour différentes valeurs de l'angle α est représentée sur la figure II.2 pour les valeurs suivantes: $n_o = 1,47$; $n_e = 1,67$; $N = 1,90$.

Il nous faut maintenant considérer le deuxième cas correspondant à:

$$N \sin \delta > \sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}$$

Le vecteur d'onde est complexe, et nous dirons, par association au cas d'un milieu isotrope, que l'onde dans le milieu uniaxe est une onde évanescente de Fresnel. On vérifie bien que: $R_r = |r_r|^2 = 1$.

La profondeur de pénétration associée à cette onde évanescente est:

$$(22) \quad d = \frac{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}{k_o n_o n_e \sqrt{N^2 \sin^2 \delta - (n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha)}}$$

Il résulte de l'étude précédente que, dans le cas TM, l'angle limite dépend de l'orientation de l'axe optique du milieu uniaxe par la formule⁽⁴³⁾:

$$(23) \quad \sin \delta_{\text{limite}} = \frac{1}{N} \sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}.$$

Nous rappelons également que la construction des rayons lumineux s'effectue simplement à l'aide de la construction d'HUYGHENS relative aux surfaces d'onde (représentée sur la figure II.4).

La courbe donnant la valeur de cet angle limite en fonction de l'angle d'orientation de l'axe optique est représentée sur la figure II.3, pour les valeurs suivantes: $n_o = 1,47$; $n_e = 1,67$ et $N = 1,90$.

Pour cette polarisation TM, la surface d'onde relative au milieu anisotrope est un ellipsoïde: c'est la surface d'onde extraordinaire. Les propriétés d'une telle onde sont classiques; il suffit de souligner que, dans le cas général, le vecteur d'onde et le vecteur de propagation ne sont pas colinéaires, ce qui n'est pas le cas pour une onde ordinaire.

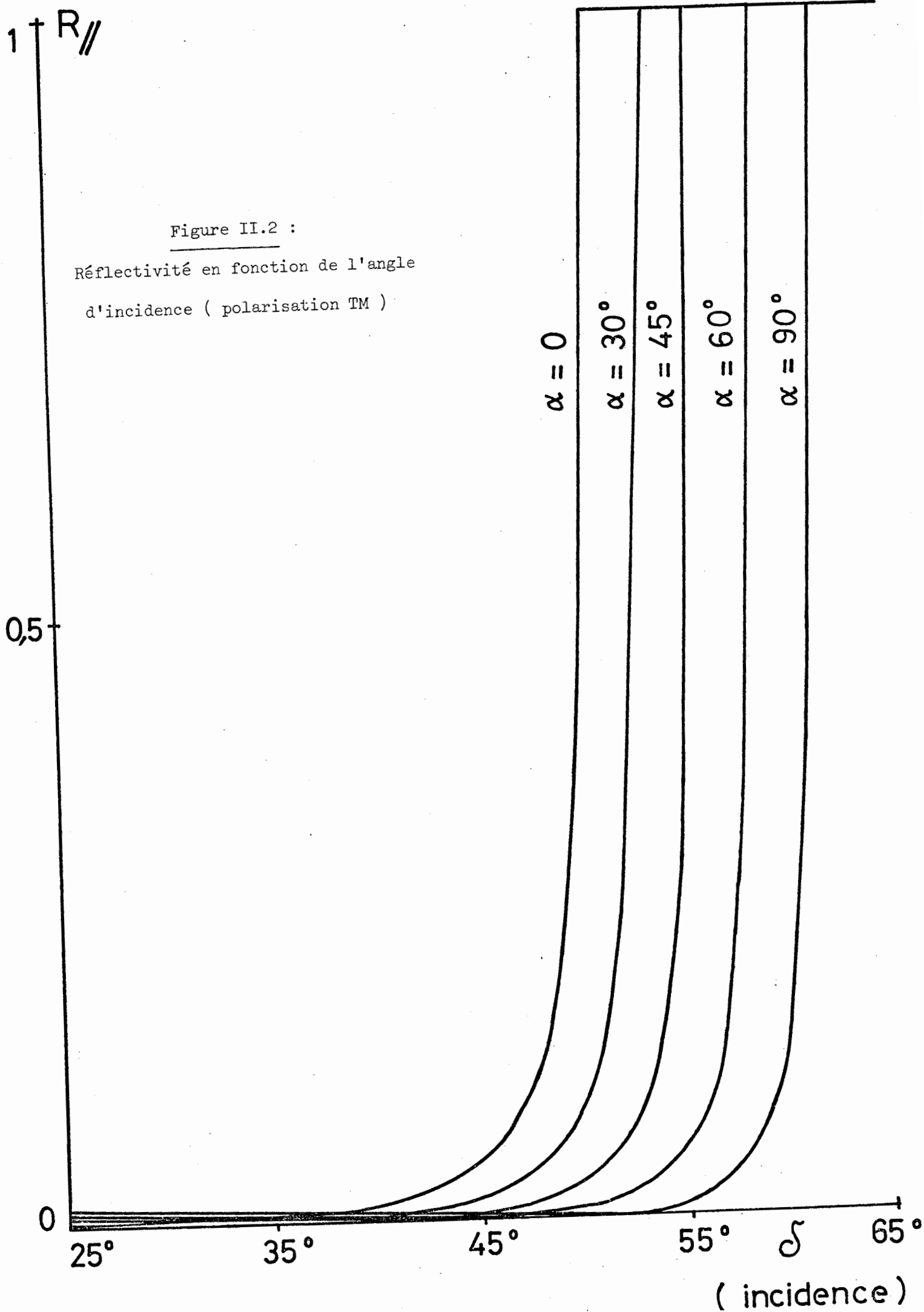


Figure II.2 :
 Réflectivité en fonction de l'angle
 d'incidence (polarisation TM)

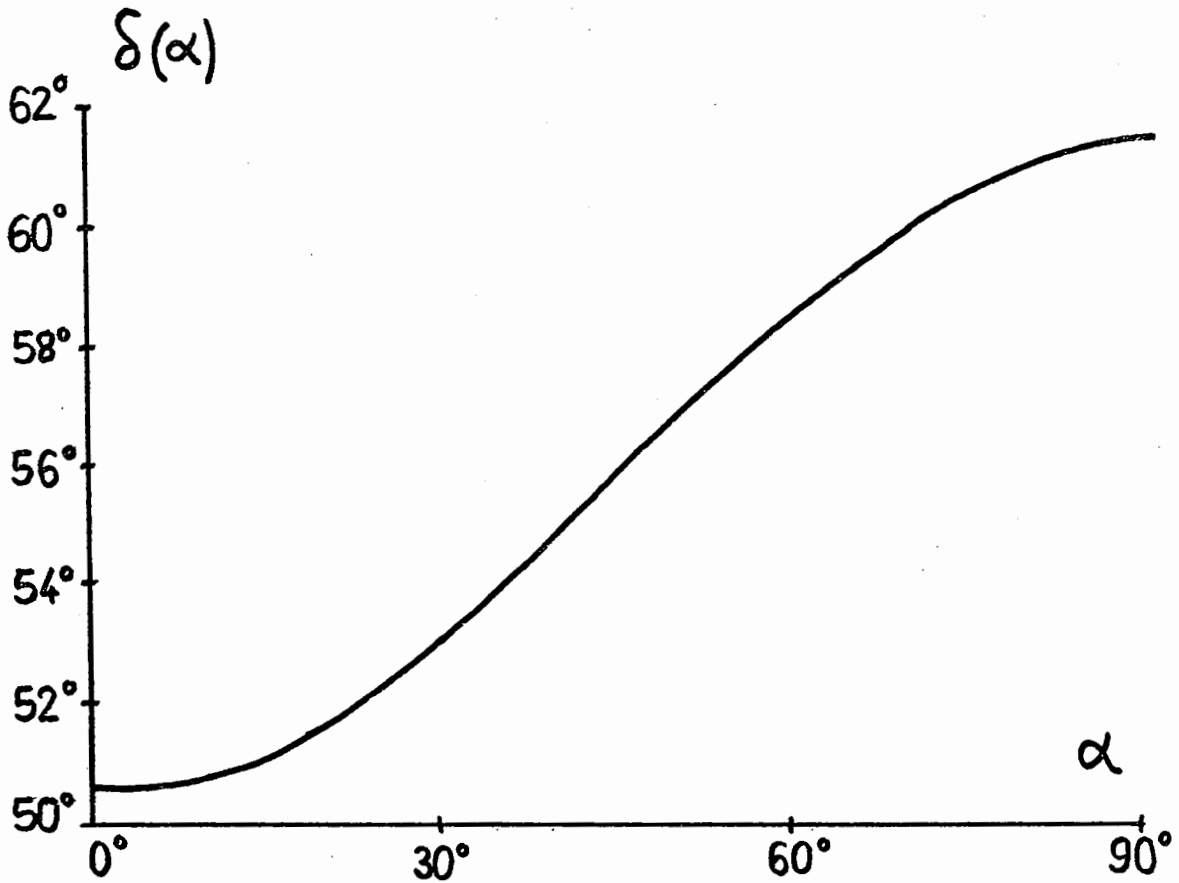


Figure II.3 : Courbe donnant la valeur de l'angle d'incidence limite en fonction de l'angle d'orientation de l'axe optique du milieu uniaxe

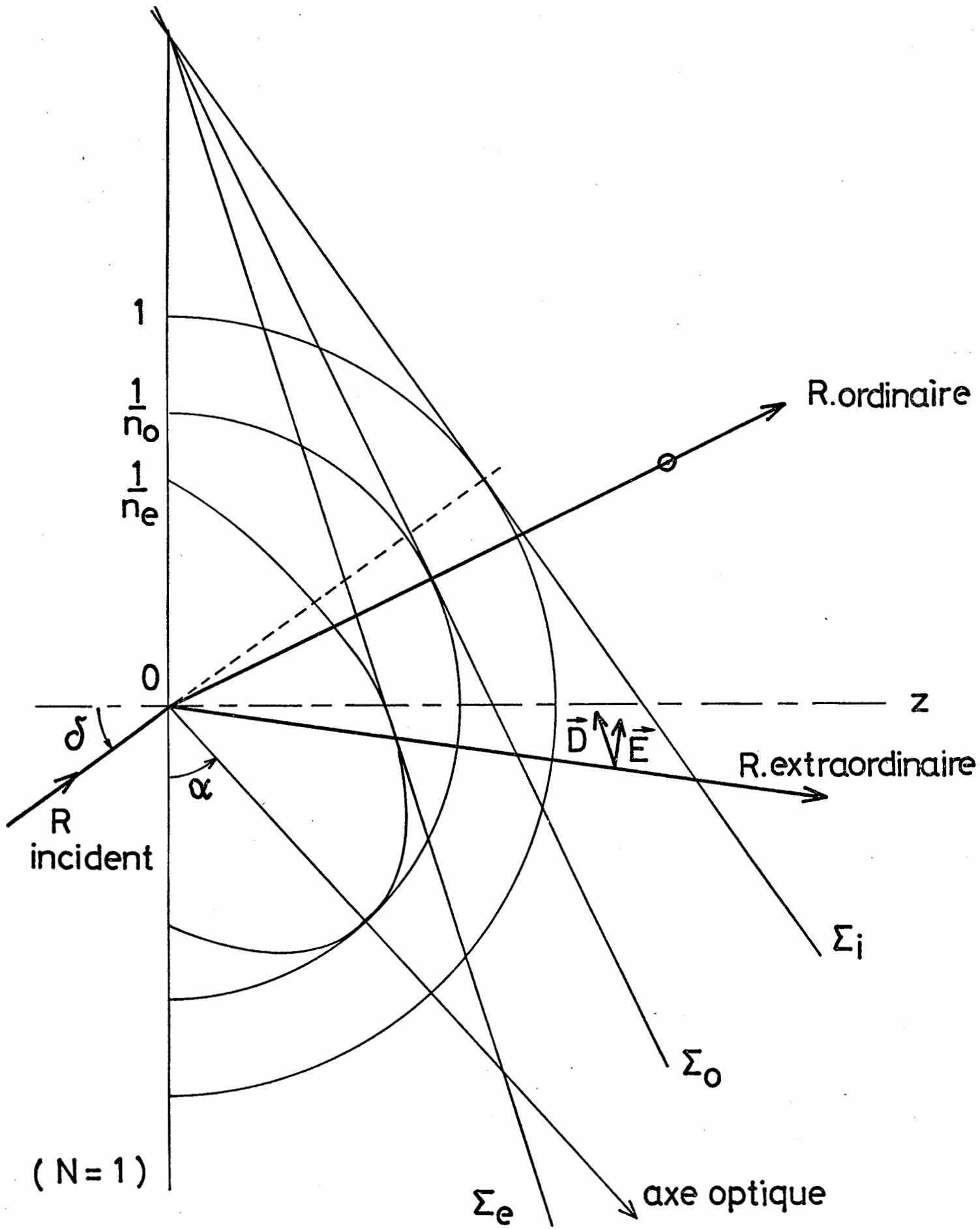


Figure II.4 : Construction d'HUYGHENS

2. Application à la détermination des indices de réfraction d'un cristal liquide en phase nématique.

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'on pouvait associer un cristal liquide nématique à un milieu uniaxe et homogène. En général, cela n'est vrai que pour des domaines dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur du micron⁽⁶⁾. Si l'on considère des plages nématiques plus grandes, il faut tenir compte des contraintes imposées dans le milieu par un ancrage en surface ou un champ extérieur.

Supposons que, par un moyen quelconque, nous assurions une orientation homéotrope aux molécules voisines d'un interface cristal liquide - milieu isotrope. Dans ce cas, nous pouvons appliquer les résultats que nous venons d'obtenir au cas particulier correspondant à: $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Suivant la polarisation de l'onde incidente, on trouve deux angles limites caractéristiques:

a) Pour une onde TE, l'angle limite ne dépend pas de l'orientation du cristal liquide en surface. Autrement dit, quelles que soient les conditions imposées au milieu, cet angle est défini par la relation (5), et il nous permet de déterminer l'indice de réfraction ordinaire du nématique par la formule:

$$(24) \quad n_o = N \sin \delta_{\text{limiteTE}} = N \sin \delta_o$$

b) Pour une onde TM, cet angle limite dépend de l'orientation du cristal liquide; à partir de la relation (23) appliquée à la configuration homéotrope ($\alpha = \frac{\pi}{2}$), on peut déterminer l'indice de réfraction extraordinaire du nématique par la formule:

$$(25) \quad n_e = N \sin \delta_{\text{limiteTM}} = N \sin \delta_e$$

Il suffit donc, pour connaître les indices du cristal liquide, d'effectuer la mesure des angles limites correspondant aux deux polarisations considérées. L'incertitude sur la mesure des indices ne dépendra que de l'incertitude sur la mesure des angles limites.

Un simple examen des courbes qui donnent la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence (Fig. II.2) nous révèle qu'au voisinage de l'angle limite, les variations du coefficient de réflexion $R_{//}$ sont très importantes; pour $\alpha = \frac{\pi}{2}$ ($n_o = 1,55$, $n_e = 1,70$ et $N = 1,90$):

$\delta_{\text{limite}} - \delta$	$R_{//}$
0	1
0,05° (3')	0,723
0,5° (30')	0,356
1°	0,229

Théoriquement, nous avons:

$$\left. \frac{dR_{//}}{d\delta} \right|_{\delta=\delta_{\text{limite}}} = \infty$$

Il en résulte que la détermination de l'angle limite doit être précise, puisqu'elle correspond à un point singulier de la courbe de réflectivité. En fait, nous verrons dans le chapitre suivant qu'un

certain nombre de facteurs lèvent cette singularité et rendent la mesure plus imprécise (divergence du faisceau incident, diffusion, absorption des milieux,...). Néanmoins, nous pouvons écrire l'incertitude théorique sous la forme:

$$\Delta n = N \cos \delta \Delta \delta + \sin \delta \Delta N$$

Si $\Delta \delta \sim 3'$ et $\Delta N \sim 10^{-4}$, nous obtenons, pour $\delta \sim 60^\circ$ et $N = 1,90$:

$$\Delta n \sim 10^{-3}$$

Deux possibilités s'offrent à nous pour détecter un angle limite: observer les variations d'intensité soit sur le faisceau réfléchi, soit sur le faisceau transmis, soit encore sur les deux. Nous avons choisi la deuxième solution pour la détermination des indices, car elle fait intervenir un phénomène très marqué de diffusion de la lumière:

1) Si $\delta < \delta_{\text{limite}}$: la lumière est partiellement transmise et partiellement réfléchie. A cause des fluctuations d'orientation du nématique (qui sont d'ailleurs beaucoup plus importantes que les fluctuations de densité) la lumière transmise dans le cristal liquide est fortement diffusée.

2) Si $\delta > \delta_{\text{limite}}$: nous sommes en réflexion totale; il n'y a pas d'énergie transmise dans le second milieu, et les seules ondes qui s'y propagent sont des ondes évanescentes.

Cette transition est très nette et nous permet donc de visualiser l'angle limite.

Jusqu'à présent, nous avons toujours considéré des milieux semi-infinis. Supposons maintenant que le milieu uniaxe ne soit homogène que sur une épaisseur d (au delà de cette épaisseur existerait, par exemple, une désorientation continue du cristal liquide). Les résultats précédents ne sont applicables que pour:

$$d > d_p$$

où d_p représente la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le second milieu⁽¹⁵⁾; à l'angle limite, cette distance est théoriquement infinie (voir (22)). Si l'on estime que l'incertitude sur la mesure de l'angle limite est $3'$, on est amené à prendre pour profondeur de pénétration la valeur qui correspond à: $\delta = \delta_{\text{limite}} + 3'$, ce qui nous donne (pour $\alpha = \frac{\pi}{2}$; $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$; $n_o = 1,55$; $n_e = 1,70$; $N = 1,90$):

$$d_p \sim 4 \mu\text{m}$$

Les mesures que nous avons effectuées ne concernent donc que cette épaisseur "effective", et les indices calculés auront un caractère de surface que ne comportent pas les indices mesurés avec les méthodes habituelles que nous décrirons au chapitre IV.

3. Application à la mesure des angles d'orientation d'un cristal liquide en phase nématique.

La méthode dont nous venons d'établir le principe est applicable à la mesure des angles d'obliquité d'un cristal liquide nématique au voisinage d'une surface. En effet, supposons que l'on ait traité cette surface, par un procédé physico-chimique quelconque, en vue d'obtenir un ancrage oblique (nous verrons que cela est possible dans le chapitre

suisant); la mesure de l'angle limite correspondant à l'onde extraordinaire nous permet de calculer l'angle d'obliquité α . D'après la formule (23):

$$(26) \quad \sin\alpha = \sqrt{\frac{N^2 \sin^2\delta - n_o^2}{n_e^2 - n_o^2}}$$

où δ représente l'angle limite associé à une valeur particulière de α :

$$\delta = \delta_{\text{limite TM}}(\alpha).$$

Si l'on connaît les valeurs exactes des indices ordinaire et extraordinaire du cristal liquide, on peut écrire l'incertitude sur la mesure de α sous la forme:

$$(27) \quad \frac{\Delta\alpha}{\Delta\delta} = \frac{N^2}{n_e^2 - n_o^2} \cdot \frac{\sin 2\delta}{\sin 2\alpha}$$

$\alpha(^{\circ})$	10	20	30	40	50	60	70	80
$\delta(^{\circ})$	54,9	55,6	56,7	58,1	59,7	61,1	62,3	63,2
$\Delta\alpha(')$	20,4	10,7	7,8	6,7	6,6	7,2	9,5	17,4

Le tableau ci-dessus donne l'incertitude $\Delta\delta$ en fonction de l'angle d'orientation α , pour une incertitude sur la mesure de δ égale à $\Delta\delta = 1'$ ($n_o = 1,55$; $n_e = 1,70$; $N = 1,90$). A la vue de ces résultats nous pouvons faire trois remarques:

- la précision augmente lorsque la biréfringence augmente.
- la précision devient médiocre au voisinage des orientations planaires ($\alpha=0^{\circ}$) et homéotrope ($\alpha=90^{\circ}$); elle est maximale pour $\alpha \sim 50^{\circ}$.

- si l'on est capable de détecter une variation de 1' sur l'angle limite, on peut également mesurer une désorientation de l'axe optique du cristal liquide approximativement égale à 0,1° (dans les meilleures conditions).

Nous verrons que ce dernier point est fondamental, car il permet d'envisager toute une série d'expériences liées à la désorientation en surface du cristal liquide. L'incertitude que nous venons de calculer représente donc la sensibilité de la méthode.

Pour déterminer des angles d'obliquité, il est nécessaire de connaître les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire avec une bonne précision. Posons: $n_\alpha = N \sin \delta$:

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{n_\alpha^2 - n_o^2}{n_e^2 - n_o^2}} = \sqrt{\frac{\sin^2 \delta - \sin^2 \delta_o}{\sin^2 \delta_e - \sin^2 \delta_o}}$$

Les mesures sur n_o , n_e et n_α sont indépendantes, tout en se référant à la même méthode, et nous pouvons écrire: $\Delta n_o = \Delta n_e = \Delta n_\alpha = \Delta n$

$$(28) \quad \frac{\Delta \alpha}{\Delta n} = \frac{(n_\alpha + n_o)(n_\alpha + n_e)}{(n_e + n_o) \sqrt{(n_\alpha^2 - n_o^2)(n_e^2 - n_\alpha^2)}}$$

Pour $\Delta n \sim 10^{-3}$ et avec les mêmes valeurs que précédemment, on obtient:

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta n} \sim 13 \text{ pour } \alpha = 45^\circ$$

D'où

$$(29) \quad \Delta \alpha \sim 0,7^\circ$$

La valeur de cette incertitude sur la mesure de l'angle d'orientation témoigne de la précision de la méthode utilisée, qui sera maximale pour

des angles voisins de 45° ; mais le caractère le plus fondamental de cette méthode reste la sensibilité sur la mesure des désorientations du cristal liquide au voisinage d'une surface, qui, nous venons de le voir, est de l'ordre de $0,1^\circ$.

III. Expérimentation

=====

La détermination des indices d'un cristal liquide nématique en fonction de la température et pour plusieurs longueurs d'onde nous a amené à concevoir un montage expérimental comprenant trois difficultés essentielles: la réalisation d'un ancrage uniforme sur un substrat en verre, la création d'un faisceau de lumière parallèle et monochromatique et la mesure de la température de l'échantillon de cristal liquide.

1. Méthodes d'ancrage

Nous allons décrire ici un certain nombre de méthodes, quelquefois empiriques, qui permettent d'obtenir une orientation uniforme et homogène des molécules à la surface des lames de verre.

a) Orientation homéotrope

C'est la plus facile à réaliser; elle correspond à une orientation des molécules perpendiculaire à la surface. Notons dès à présent que toutes les techniques utilisées peuvent avoir des résultats différents suivant la nature du substrat et celle du cristal liquide. L'emploi d'un surfactant facilite l'alignement des molécules; les surfactants utilisés sont généralement des molécules organiques longues et qui présentent des têtes polaires. On obtient la structure homéotrope en déposant sur une lame de verre une couche mince de bromure d'hexadecyltriméthylammonium⁽¹⁶⁾ (HTAB): on prépare une solution 10^{-5} molaire d'HTAB dans le toluène chaud, dans laquelle on trempe doucement les lames préalablement nettoyées (RBS, mélange sulfochromique chaud,...); ces lames, retirées de la solution, doivent sécher instantanément. La technique que nous avons utilisée consiste à polymériser une couche monomoléculaire

d'un organosilane⁽¹⁷⁾. Après un nettoyage soigneux, les surfaces à traiter sont trempées pendant 5 mn dans une solution à 10^{-3} en volume d'un organosilane (Dow Corning XZ2-2300); les lames sont ensuite placées dans une étuve à 110°C pendant une heure et sous balayage d'azote. Les contrôles optiques habituels (figures conoscopiques) nous ont permis de constater la qualité et la reproductibilité de la méthode.

b) Orientation planaire

Les premières techniques ont consisté à frotter la surface de verre avec du papier et dans une direction déterminée⁽¹⁸⁾; les rayons ainsi créés orientent mécaniquement le cristal liquide. La qualité de l'ancrage n'est pas très bonne et les résultats ne sont pas reproductibles. La polymérisation de certains silanes sur des surfaces préalablement frottées conduit à une orientation planaire homogène⁽¹⁹⁾. Cependant, les meilleurs résultats à ce jour ont été obtenus par évaporation sous incidence oblique d'un film d'or ou de monoxyde de silicium. Utilisé par JANNING en 1972 afin d'obtenir l'alignement uniforme d'un cristal liquide nématique⁽²⁰⁾, ce procédé est basé sur l'anisotropie du dépôt d'une couche mince sur un substrat; si l'angle d'évaporation ψ (c.a.d. l'angle que fait la direction de l'évaporation avec la normale à l'échantillon) est voisin de 70° (Figure III.1), il se forme des sillons perpendiculaires au plan d'incidence et qui orientent mécaniquement le cristal liquide⁽²¹⁾. L'épaisseur du film évaporé est de quelques centaines d'Å. Les sillons formés ne sont pas répartis régulièrement et ne forment pas un réseau périodique, ce qui serait nuisible à la propagation d'ondes

planes au voisinage de la surface. L'ancrage qui résulte d'un tel traitement du substrat est fort et reproductible; c'est pourquoi on utilise dans de nombreux dispositifs électro-optiques qui nécessitent une orientation planaire.

c) Orientation oblique

Plus difficile à obtenir que les autres, cette orientation a néanmoins été obtenue par divers procédés: dépôt d'un film mince de noir de carbone⁽¹²⁾ (on obtient une structure conique dégénérée), utilisation de surfactants à courte chaîne aliphatique⁽²²⁾, évaporation d'un film de SiO sous incidence rasante⁽²¹⁾ ($\psi > 75^\circ$). Cette dernière technique a été récemment perfectionnée en effectuant une double évaporation⁽²³⁾: un premier film d'épaisseur d_1 est évaporé sous un angle $\psi_1 \sim 70^\circ$; le deuxième film d'épaisseur d_2 est évaporé sous incidence rasante ($\psi_2 \sim 85^\circ$), mais le plan d'incidence (qui contient la normale au substrat et la direction d'évaporation) est perpendiculaire au plan relatif à la première évaporation. On peut ainsi obtenir un angle d'obliquité continûment variable en faisant varier l'épaisseur d_2 (ce qui donne: $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ environ).⁽²⁴⁾.

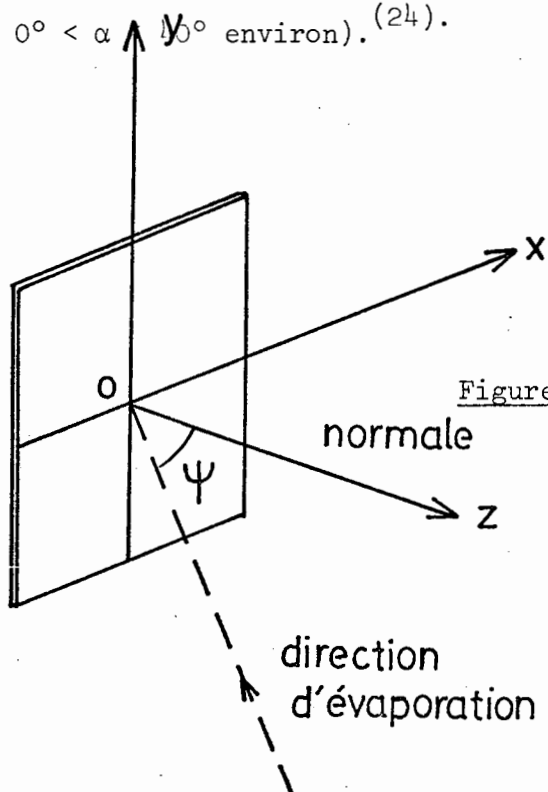
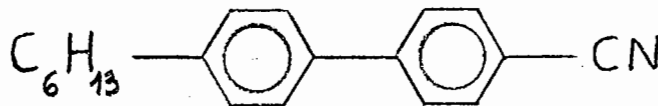


Figure III.1

2. Montage expérimental

a) Fabrication des échantillons

Le cristal liquide que nous avons utilisé est un biphényl: le 4-n-hexyl-4'-cyanobiphényl ou 6CB. Synthétisé en 1973⁽²⁵⁾ et commercialisé par la firme BDH, sous l'appellation Kl8, il possède une phase nématique s'étendant entre 14° et 29°C; incolore et remarquablement stable, il absorbe très peu dans le domaine visible. Toutes ces propriétés le rendent donc particulièrement agréable pour une utilisation en laboratoire, ainsi que pour des applications électro-optiques.



En vue de constituer une cellule de cristal liquide, nous disposons d'un prisme isocèle et tronqué, dont les surfaces polies répondent aux critères de la qualité optique (planéité $\lambda/8$). Le verre utilisé est un verre minéral (Schott LaSF18), exempt de stries et dont l'indice est voisin de 1,9 (des mesures précises des indices en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées dans notre laboratoire). Une lame de verre légèrement prismatique et de mêmes dimensions que la face hypothénuse du prisme (14mm x 20mm) est disposée sur le prisme par l'intermédiaire de cales en téflon dont on peut faire varier l'épaisseur entre 25 et 100 μm . Les surfaces constituant la cellule ont été traitées selon les méthodes précédemment décrites. Le cristal liquide est introduit par capillarité dans la cellule ainsi formée, et de préférence dans sa phase isotrope.

b) Montage optique

Le dispositif expérimental est celui indiqué sur la figure III.2. Comme source de lumière, nous disposons, soit d'un laser à hélium-néon; soit d'un laser à krypton. Le premier nous donne une raie unique ($\lambda=6328\text{\AA}$), le second présente l'avantage de réunir un échantillonnage régulier de longueurs d'onde dans le spectre visible (de $\lambda=4067\text{\AA}$ à $\lambda=6764\text{\AA}$). Les radiations émises par ces sources sont cohérentes et monochromatiques; les deux lasers sont polarisés TM à la sortie (mode TEM_{q00}). La propagation des ondes engendrées par ces sources est soumise aux lois de propagation des faisceaux gaussiens⁽²⁶⁾. Le problème que nous avons dû résoudre a été de transformer un faisceau de caractère gaussien en un faisceau de lumière parallèle (onde plane). En fait, on n'obtiendra qu'une onde quasi-plane, dont la divergence a été rendue aussi faible que possible. Deux solutions s'offraient à nous; nous allons les étudier successivement:

I. On place le "waist" au niveau de la face hypothénuse du prisme, car par définition c'est le seul endroit du faisceau où l'onde est rigoureusement plane, et cela est toujours possible en jouant sur la position et la distance focale des lentilles intermédiaires. Malheureusement, notre montage nous oblige à déplacer le miroir M (Figure III.3) car pour effectuer les mesures des indices du cristal liquide, il faut faire varier l'angle d'incidence δ entre 50° et 65° environ, ce qui nécessite une translation du miroir d'environ 15 cm; la position du waist s'en trouve donc déplacée, et la planéité de l'onde au niveau de l'interface n'est pas conservée. D'autre part, du fait de l'inclinaison du dioptre par rapport au faisceau incident, l'onde ne peut être plane en tout point de la surface hypothénuse du prisme.

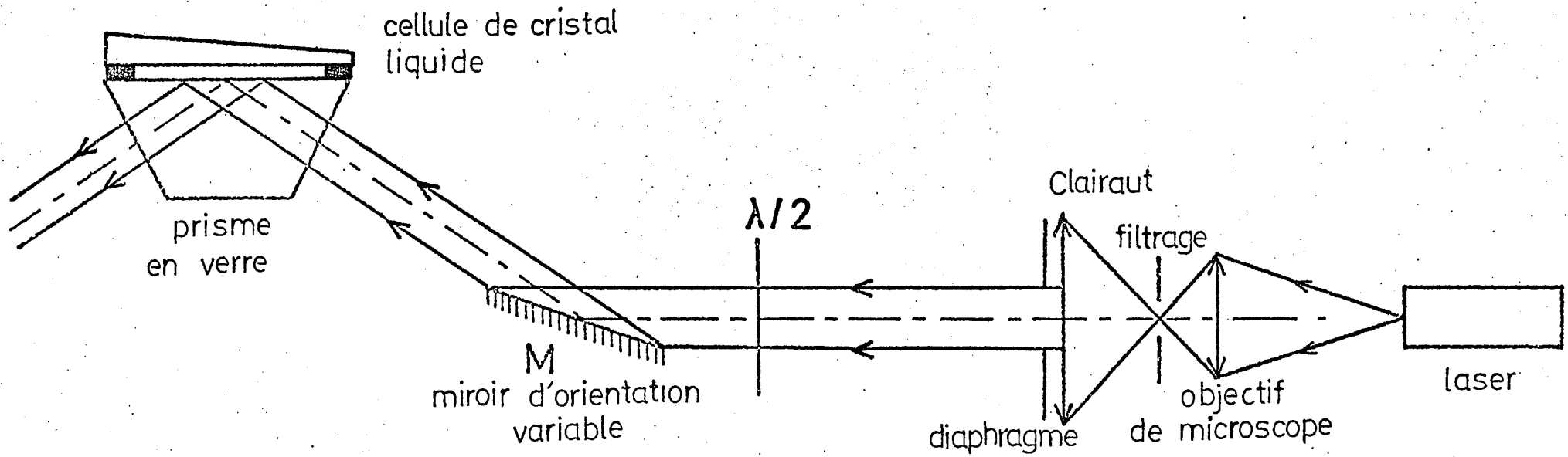


Figure III.2 :
 Dispositif expérimental

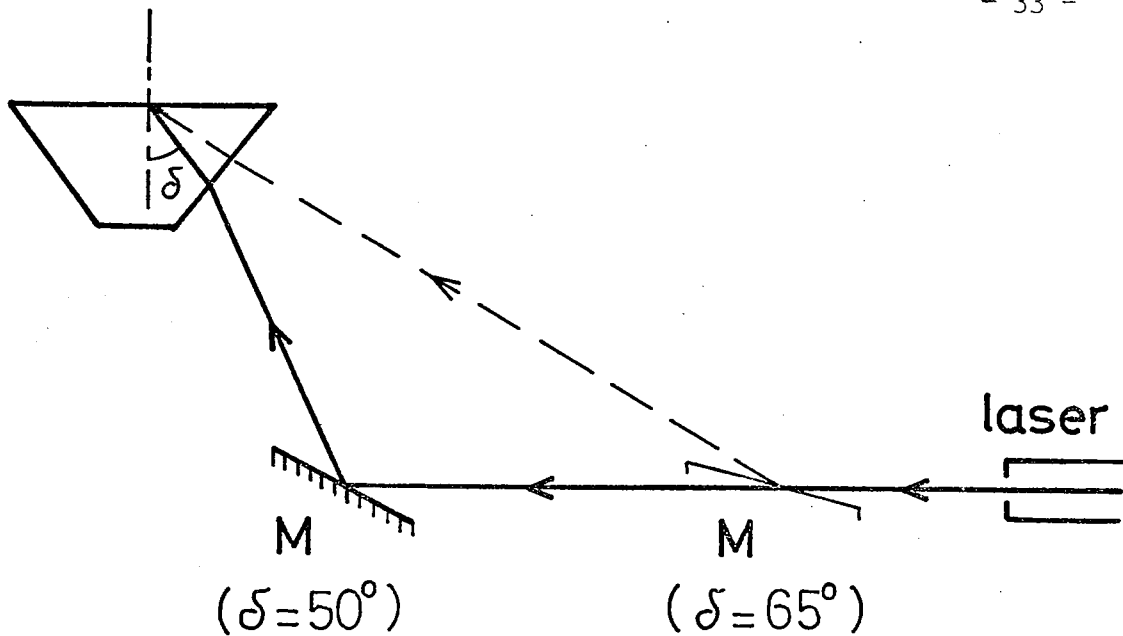


Figure III.3

II. La deuxième solution consiste à produire un faisceau de lumière très faiblement divergent; c'est celle que nous adopterons par la suite et qui est schématisée sur la figure III.2. Pour comprendre l'intérêt d'un tel système, il est nécessaire d'effectuer un calcul théorique de divergence. Prenons le cas du laser à krypton, dont la cavité est du type plan-concave ($R = 6m; d = 1,72m$), et plaçons-le assez loin d'un objectif de microscope (distance focale $f = 16mm$); après focalisation et épuration (trou de diamètre $10 \mu m$), le faisceau est collimaté par un objectif de Clairaut (distance focale $F = 300mm$), afin de le rendre quasi parallèle (Figure III.4). Le calcul montre que pour $\lambda = 5681\text{\AA}$ et $x_1 = 9m$, nous obtenons:

$$W_0 = 0,70 \text{ mm}$$

$$W_1 = 2,43 \text{ mm}$$

$$W_3 = 45,4 \text{ mm}$$

et $R_2 = x_2 \ll 1 \mu m$

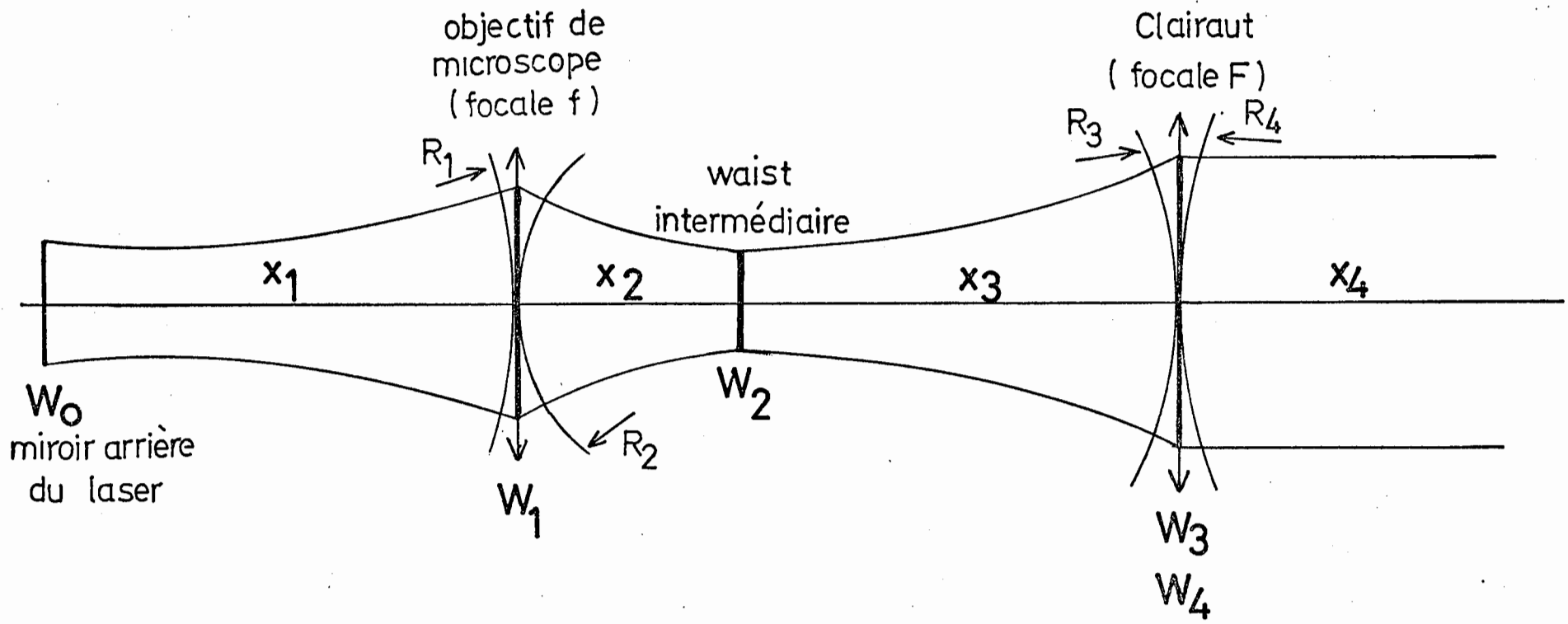


Figure III.4

Ce dernier résultat nous indique que le centre de courbure correspondant à R_2 et le waist W_2 sont confondus. Il en résulte que, si l'on place ce waist au foyer de l'objectif de Clairaut, le rayon de courbure de l'onde émergente R_4 sera infini. Dans ce cas, nous obtenons: $x_4 = 0$ et $W_4 = W_3$. Le facteur de décroissance minimum est W_3 , ce qui nous donne pour demi-angle de divergence:

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi W_3} \sim 4.10^{-6} \text{ radian } (\sim 1'')$$

En fait, il n'est jamais possible de placer le waist exactement au foyer de l'objectif de Clairaut. Si nous supposons un défaut de mise au point de $\delta=0,1\text{mm}$, la divergence correspondante sera de l'ordre de:

$$\theta (\delta x=0,1\text{mm}) \sim 5.10^{-5} \text{ radian } (\sim 10'')$$

Le faisceau issu d'un tel système présente toujours un caractère gaussien, c'est-à-dire que son intensité dans un plan de section a pour expression:

$$I = I_0 \exp(-\rho^2/W_3^2) \quad \text{où } \rho^2 = y^2 + z^2$$

En diaphragmant suffisamment ce faisceau, l'intensité est rendu constante avec une très bonne approximation; pour $\rho = \frac{W_3}{10}$ ($\rho \sim 5\text{mm}$) on a:

$$\frac{I}{I_0} = 0,98$$

Comme nous venons de le voir, la divergence du faisceau est très proche du demi-angle de diffraction à l'infini d'une onde plane par une ouverture circulaire de diamètre W_3 . Une diaphragmation de ce faisceau aura pour conséquence d'augmenter sa divergence (dans un rapport inverse au rapport de diaphragmation). Nous aurons donc dans le cas présent: $\theta \sim 100''$, soit finalement:

$$\theta \sim 1,7'$$

Les études qui ont été faites sur l'influence de la divergence d'un faisceau gaussien sur les coefficients de réflexion et de transmission⁽²⁷⁾ nous montrent que la valeur calculée ci-dessus ne devrait pas nuire à la sensibilité de la méthode que nous préconisons pour l'obtention d'un faisceau de faible divergence.

Une lame $\lambda/2$ placée sur le faisceau nous permet de changer à volonté la polarisation (passage de TM en TE).

Nous voyons donc que le dispositif que nous venons de décrire nous permet d'obtenir un faisceau de lumière très monochromatique, étendu, de faible divergence et de polarisation quelconque.

c) Mesure de la température

Nous verrons dans le chapitre suivant que les polarisabilités d'un cristal liquide en phase nématique sont liées au paramètre d'ordre $S(T)$. Ce paramètre d'ordre est une fonction décroissante de la température, et la pente de la courbe correspondante augmente lorsqu'on se rapproche du point de clarification. Il en résulte que les indices vont dépendre de la température d'une manière non négligeable. Ainsi pour l'indice extraordinaire du 6CB, nous constatons que le gradient d'indice est approximativement compris entre

$2,10^{-3}$ et $12,10^{-3}^{\circ}\text{C}^{-1}$. La précision de nos mesures étant de l'ordre de 10^{-3} sur l'indice, il a fallu concevoir un dispositif permettant de mesurer et de stabiliser la température au $1/10^{\text{e}}$ de degré au niveau de la couche de cristal liquide. Nous utilisons pour cela un thermocouple chromel-alumel, dont la soudure chaude est constituée de fils ayant un diamètre de 25 μm . Cette soudure chaude est placée directement dans la couche, tandis que la soudure froide est disposée dans un mélange eau-glace pilée dont les variations de température n'excèdent pas $0,01^{\circ}\text{C}$ sur 6 heures.

On mesure la tension aux bornes du thermocouple à l'aide d'un voltmètre de précision. L'ensemble du dispositif (Figure III.5) est soigneusement étalonné, afin que la précision absolue sur la mesure de la température soit inférieure au $1/10^{\text{e}}$ de degré.

Le prisme échantillon est placé dans une cuve en cuivre (épaisseur des parois = 1cm) dont l'importante inertie thermique évite des fluctuations en température trop importantes. Cette cuve peut être chauffée par des couches minces résistives alimentées par un courant d'intensité variable (alimentation stabilisée). Il n'y a pas de régulation de température, et nous attendrons que le système soit stabilisé thermiquement pour effectuer nos mesures.

MESURE DE LA TEMPERATURE DU CRISTAL LIQUIDE

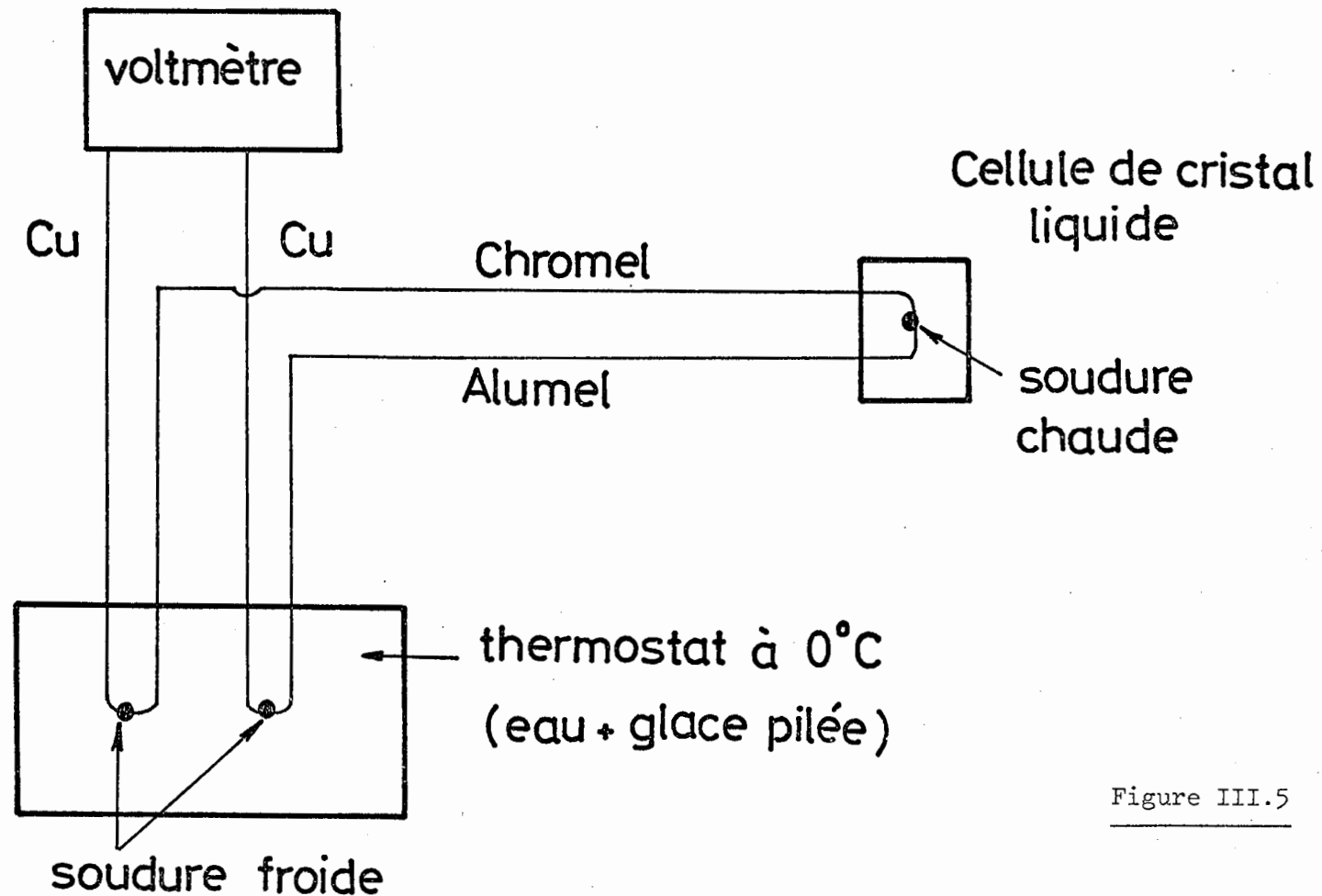


Figure III.5

IV. Résultats et discussion

1. Détermination des indices du 6CB en phase nématique

Nous avons effectué les mesures des indices extraordinaire et ordinaire du 6CB en fonction de la température et selon la méthode décrite dans les chapitres précédents. Afin d'évaluer l'incertitude totale sur de telles mesures, nous allons examiner successivement les influences respectives de chaque paramètre expérimental. Considérons pour cela le schéma de la figure IV.1; soit n l'indice relatif au cristal liquide (n_o ou n_e). Nous pouvons écrire:

$$(30) \quad n = \sin\beta \sqrt{N^2 - \sin^2 i} - \cos\beta \sin i$$

avec $i = 2(\alpha - \alpha_N)$

où α_N désigne l'angle correspondant à la normale à la face d'entrée du prisme et α l'angle correspondant à la visualisation de l'angle limite. Nous nous sommes assurés de la qualité de la rotation du miroir M ainsi que de la précision de sa translation.

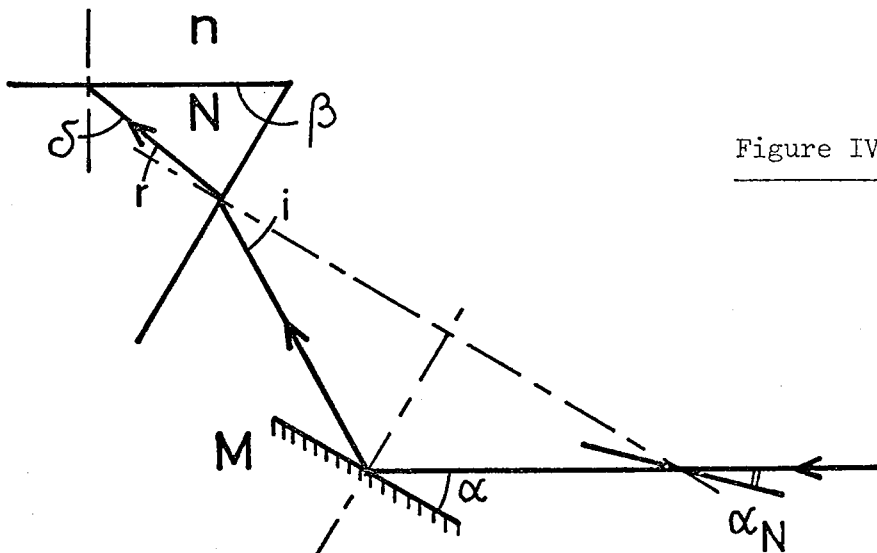


Figure IV.1

a) Influence de la mesure de α_N

La mesure se fait en diaphragmant le faisceau incident et par auto-collimation sur la face d'entrée du prisme. La précision atteinte est de 0,5', soit:

$$\Delta\alpha_N = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ radian}$$

b) Influence de la mesure de α

Nous avons trouvé dans le chapitre II un certain nombre de résultats théoriques qui supposent une divergence nulle, pour le faisceau incident, l'absence d'absorption des milieux, une largeur de faisceau infinie, et l'existence de milieux homogènes et semi-infinis séparés par un dioptre parfaitement plan. Toutes ces hypothèses suivent la réalité de plus ou moins près, et les erreurs qui peuvent en résulter contribuent en premier lieu à faire disparaître le point anguleux de la courbe de réflectivité correspondant à l'angle limite (figure II.2): il n'existe plus de points où la tangente à cette courbe soit infinie⁽²⁷⁾. De plus, la présence d'une lame de verre au dessus du cristal liquide assimile celui-ci à une couche mince dont l'épaisseur moyenne varie entre 50 et 100 μm . Il apparaît dans la courbe de réflectivité des franges d'interférences (franges d'égale inclinaison), mais nous avons constaté expérimentalement que ce phénomène intervenait peu dans la détermination de l'angle limite (du moins à la précision de nos mesures). Il résulte de nos observations que l'on peut estimer l'incertitude sur la mesure de α à l':

$$\Delta\alpha = 3 \cdot 10^{-4} \text{ radian.}$$

On peut montrer, en utilisant la relation (30), que l'incertitude sur la mesure de l'angle (Δi) et l'incertitude sur la mesure de l'indice n (Δn_i) sont liées, pour $\beta = 60^\circ$ et $N = 1,9$, par la relation:

$$\Delta n_i \sim \frac{\Delta i}{2}$$

ce qui nous donne:

$$\Delta n_i \sim \Delta \alpha + \Delta \alpha_N$$

D'où:

$$\Delta n_i \sim 4,5 \cdot 10^{-4}$$

c) Influence de l'indice du prisme N

On peut montrer que:

$$\frac{\Delta n_N}{\Delta N} = \frac{N \sin \beta}{\sqrt{N^2 - \sin^2 i}} \sim \sin \beta$$

Les mesures effectuées nous conduisent à prendre pour incertitude sur la mesure de l'indice:

$$\Delta n_N = 10^{-4}$$

(nous avons vérifié d'autre part que les variations de l'indice du verre en fonction de la température étaient négligeables dans le domaine considéré).

λ (Å)	5309	5681	6328	6471	6764
N	1,9224	1,9160	1,9074	1,9057	1,9026

d) Influence de l'angle du prisme β

On peut montrer aisément que l'incertitude sur la mesure de l'indice est indépendante de l'angle du prisme et s'écrit⁽²⁸⁾:

$$\frac{\Delta n_{\beta}}{\Delta \beta} = \sqrt{N^2 - n^2}$$

soit, pour $N = 1,9$, $n=1,5$ et $\Delta\beta=30''$:

$$\Delta n_{\beta} \sim 2 \cdot 10^{-4}$$

Si l'on ajoute les incertitudes précédemment calculées, on obtient pour incertitude totale sur la mesure de l'indice:

$$\Delta n = \Delta n_i + \Delta n_N + \Delta n_{\beta} \sim 7,5 \cdot 10^{-4}$$

Nous pouvons donc estimer que l'incertitude absolue atteint 10^{-3} sur la valeur des indices extraordinaire et ordinaire du cristal liquide en phase nématique (rappelons également que l'incertitude absolue sur la température est $0,1^{\circ}\text{C}$).

Les résultats expérimentaux apparaissent dans les tableaux I à V (Annexe) en fonction de l'écart à la température du point de clarification T_{NI} . Une mesure indépendante de cette température nous a donné:

$$T_{NI} = 28,6 \pm 0,1 \text{ } ^{\circ}\text{C}$$

Nous n'avons pas constaté au cours du temps un abaissement quelconque de cette température ; il semblerait donc que la dégradation du cristal liquide, si elle existe, reste très lente.

Une représentation graphique de ces résultats apparaît sur la Figure IV.2. A ce niveau, nous pouvons déjà faire deux constatations:

a. la biréfringence $\Delta n = (n_e - n_o)$ diminue lorsqu'on se rapproche de la température de transition nématique-isotrope (T_{NI}), et de plus en plus fortement.

b. La biréfringence augmente lorsque la longueur d'onde diminue; ainsi, pour:

$(T_{NI} - T) = 10^\circ\text{C}$, nous avons obtenu:

pour $\lambda = 5681\text{\AA}$, $\Delta n = 0,165$

pour $\lambda = 6764\text{\AA}$, $\Delta n = 0,156$

Au delà de la température de clarification, les variations d'indice en fonction de la température sont beaucoup moins importantes. A titre d'exemple, nous avons déterminé l'indice correspondant à la phase isotrope pour la longueur d'onde $\lambda = 6764\text{\AA}$:

$(T_{NI} - T)^\circ\text{C}$	n_{isotrope}
-1,3	1,5723
-1,8	1,5721
-3,0	1,5714
-3,8	1,5711

Nous allons maintenant comparer notre méthode à celles employées par d'autres auteurs pour la détermination des indices du cristal liquide. La méthode la plus ancienne, due à O. PELLET et P. CHATELAIN, est la méthode du prisme⁽²⁹⁾. Légèrement modifiée par M. BRUNET-GERMAIN⁽³⁰⁾

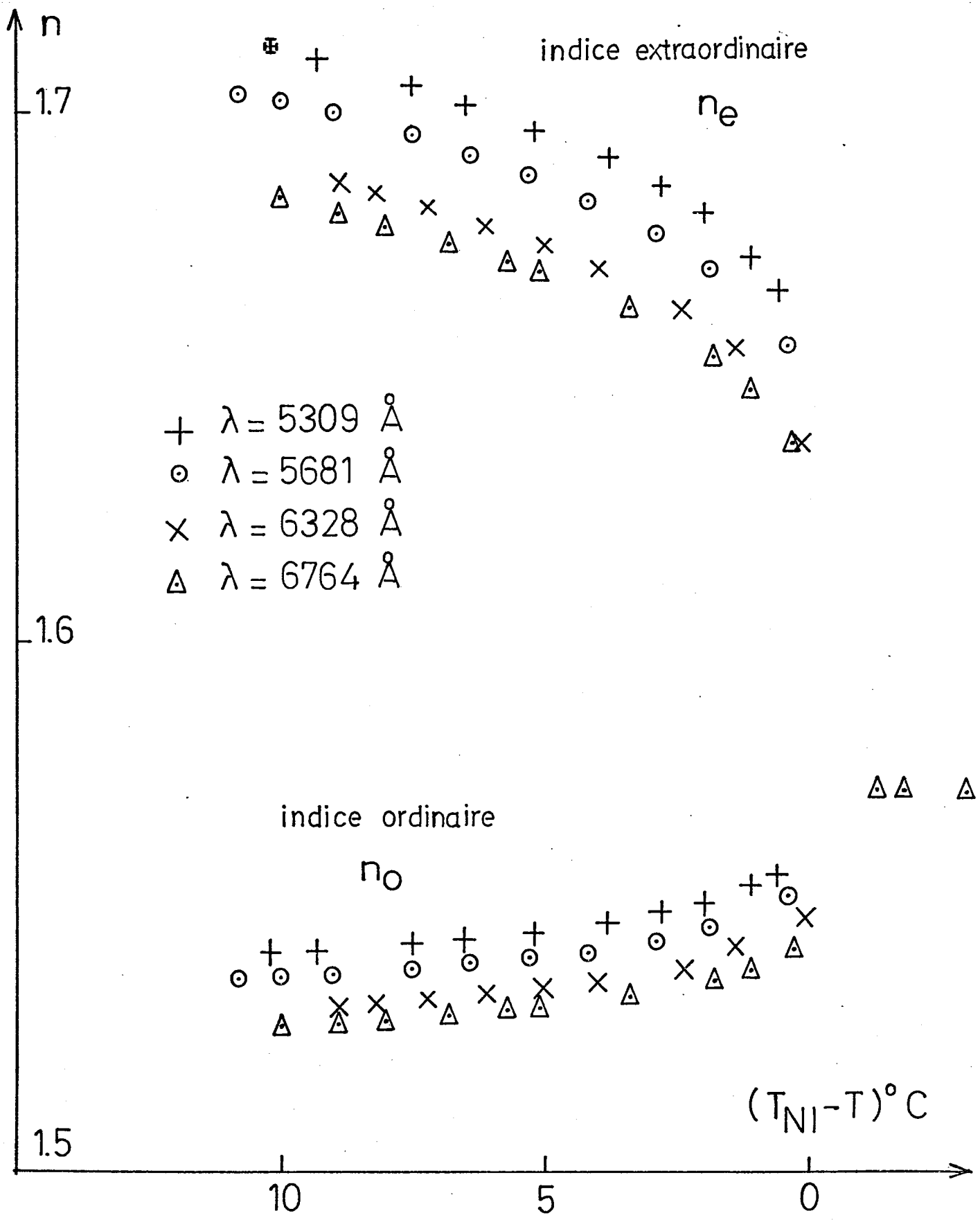


Figure IV.2

elle se propose d'utiliser un prisme constitué de 2 lames en verre à faces planes et parallèles, formant entre elles un petit angle A (entre 2° et 7° environ). Le cristal liquide est orienté parallèlement à l'arête du dièdre ainsi formé; un rayon incident sur le prisme se partage généralement en 2 rayons réfractés: un rayon ordinaire (déviaton D_o) et un rayon extraordinaire (déviaton D_e). La méthode du minimum de déviation fournit les indices du cristal liquide dont la précision sur la mesure⁽³¹⁾ atteint 5.10^{-3} . Une variante⁽³²⁾ consiste à placer le rayon incident perpendiculairement à la face d'entrée du prisme, ce qui donne pour les indices:

$$n_{o,e} = 1 + \frac{D_{o,e}}{A}$$

La précision obtenue est la même que précédemment: 5.10^{-3} sur la valeur des indices.

Une autre méthode, due à I. HALLER, consiste à mesurer, d'une part l'indice ordinaire en utilisant un réfractomètre d'ABBE, d'autre part la biréfringence par une méthode de franges d'égale épaisseur⁽³³⁾: un prisme d'angle très faible ϵ est éclairé en lumière monochromatique entre polariseurs croisés; le déphasage entre les ondes ordinaires et extraordinaires induit un phénomène d'interférences qui se traduit par l'apparition de franges dont l'espacement Δx permet de mesurer la biréfringence par la formule:

$$\Delta n = n_e - n_o = \frac{\lambda}{\epsilon \Delta x}$$

L'incertitude relative sur n est estimée à 1,5%, ce qui donne une incertitude sur la mesure de Δn d'environ 3.10^{-3} .

Après ce bref rappel des techniques utilisées jusqu'à ce jour, il nous paraît utile de dégager les particularités de notre méthode:

1. précision des mesures (10^{-3} sur la valeur des indices)
2. caractère "de surface"

Le dernier point mérite quelques explications. Les méthodes décrites précédemment font toutes intervenir le comportement global du cristal liquide⁽⁴²⁾ (traversée optique du milieu sur une épaisseur de plusieurs dizaines de microns); elles présentent donc un caractère "volumique". Au contraire, notre dispositif fait appel à une épaisseur de cristal liquide très faible, qui est de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le milieu anisotrope (voir chapitre II.§1). Il présente donc un caractère de "surface", susceptible de mettre en évidence les propriétés du cristal liquide au voisinage immédiat d'une surface solide.

D'autres auteurs⁽³⁴⁾ ont déterminé les indices de réfraction du 6CB en phase nématique en utilisant la méthode du prisme. Les résultats obtenus sont en accord avec les nôtres, comme le montre le tableau suivant (pour $\lambda = 6328\text{\AA}$):

mesures de P.P. KARAT et N.V. MADHUSUDANA (méthode du prisme)			nos mesures (méthode de l'angle limite)		
$(T_{NI} - T)^\circ\text{C}$	n_o	n_e	$(T_{NI} - T)^\circ\text{C}$	n_o	n_e
8,1	1,531	1,684	8,2	1,532	1,685
3,9	1,536	1,669	4,0	1,536	1,671
1,3	1,541	1,654	1,4	1,543	1,655

2. Application des mesures d'indices au calcul de la densité et du paramètre d'ordre du 6CB en phase nématique.

Dans le premier chapitre, nous avons souligné l'importance du paramètre d'ordre dans la compréhension des propriétés physiques du cristal liquide en phase nématique. En appelant $\alpha_{//}$ et α_{\perp} les polarisabilités moléculaires principales (relatives à une molécule isolée) et α_e et α_o les polarisabilités principales du nématique (relatives au milieu nématique considéré globalement), on peut écrire le paramètre d'ordre sous la forme ⁽³⁵⁾:

$$(31) \quad S = \frac{\alpha_e - \alpha_o}{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}$$

Pour un milieu parfaitement ordonné: $S = 1$. En faisant l'hypothèse que le champ électrique local était isotrope, M.F. VUKS, a montré que les polarisabilités principales du milieu anisotrope étaient liées à ses indices de réfraction par une relation simple qui est une généralisation de la loi de CLAUSIUS-MOSOTTI ⁽³⁶⁾:

$$(32) \quad \frac{n_i^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N \rho}{3M} \alpha_i \quad (i = e, o)$$

où N est le nombre d'Avogadro, ρ la densité du cristal liquide et M sa masse moléculaire. D'autre part:

$$\overline{n^2} = \frac{1}{3} \sum_i n_i^2 = \frac{1}{3} (n_e^2 + 2n_o^2)$$

En combinant (31) et (32), il vient:

$$(33) \quad S = \frac{\overline{\alpha}}{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}} \left[\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1} \right]$$

où $\bar{\alpha}$ est la polarisabilité moyenne du milieu nématique défini par la relation:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_e + 2\alpha_o)$$

Pour calculer le paramètre d'ordre à partir de la relation (33), nous voyons qu'il faut connaître non seulement les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire du cristal liquide, mais aussi la polarisabilité moyenne et l'anisotropie de la polarisabilité moléculaire du nématique. En l'absence de tels renseignements, il existe une méthode d'extrapolation qui permet, par la seule connaissance des indices, de déterminer le paramètre d'ordre avec une bonne approximation. Cette méthode, suggérée par I. HALLER⁽³⁷⁾, suppose qu'au zéro absolu, le paramètre d'ordre est égal à l'unité; de plus, si l'on trace la courbe représentant les variations de la quantité $\text{Log} \left[\frac{(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})S}{\bar{\alpha}} \right]$ en fonction du logarithme de la température réduite $\text{Log} \left[1 - \frac{T}{T_{NI}} \right]$, le résultat obtenu est une droite dont le point correspondant à $T = 0$ nous donne le facteur d'échelle $\left(\frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\bar{\alpha}} \right)$. Cette quantité, qui est une fonction de la longueur d'onde, est caractéristique de la polarisabilité du cristal liquide. Elle nous permet donc d'atteindre le paramètre d'ordre.

Nous avons tracé les droites permettant la détermination du facteur d'échelle. Les résultats obtenus sont les suivants (voir aussi la figure IV.3):

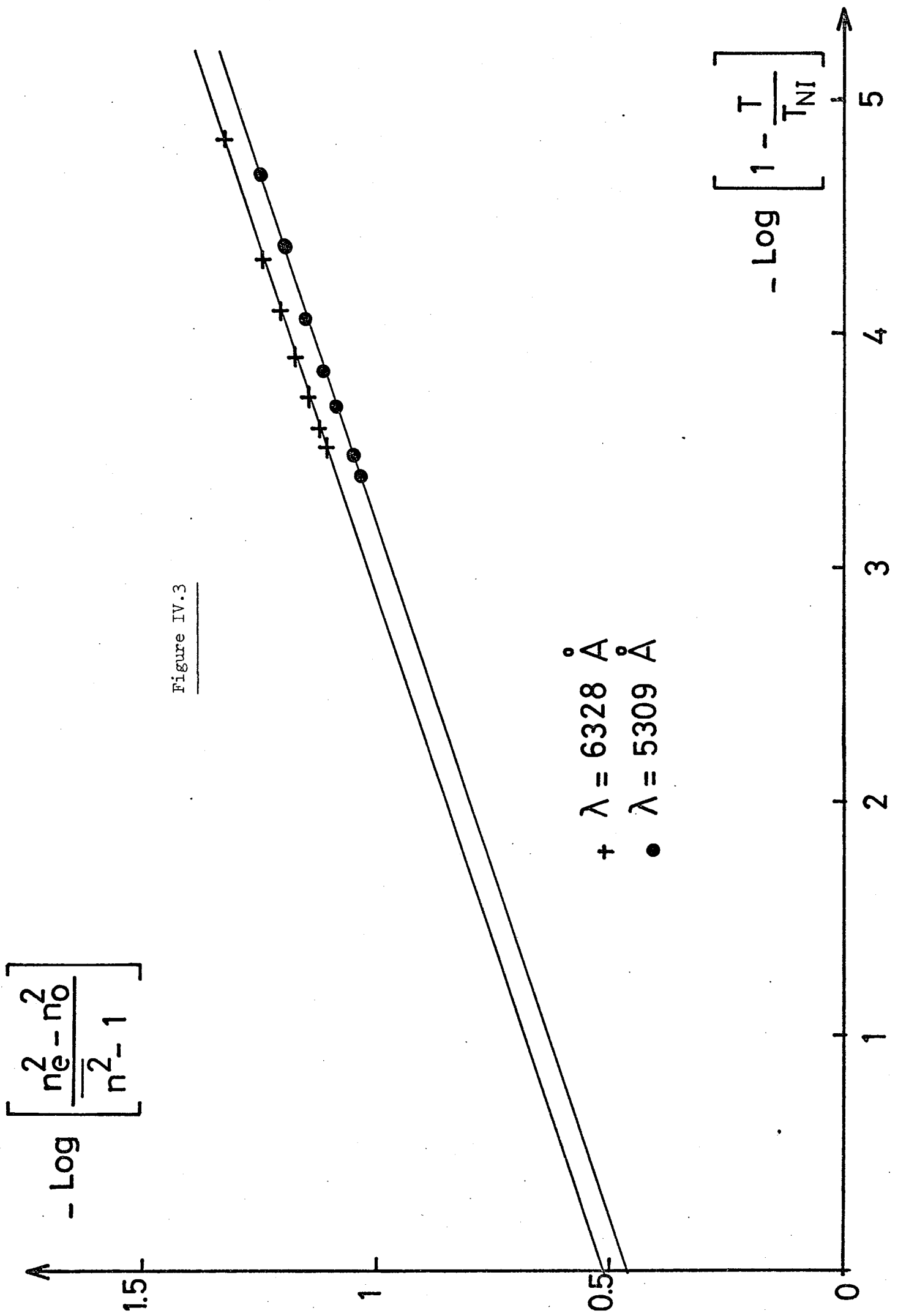
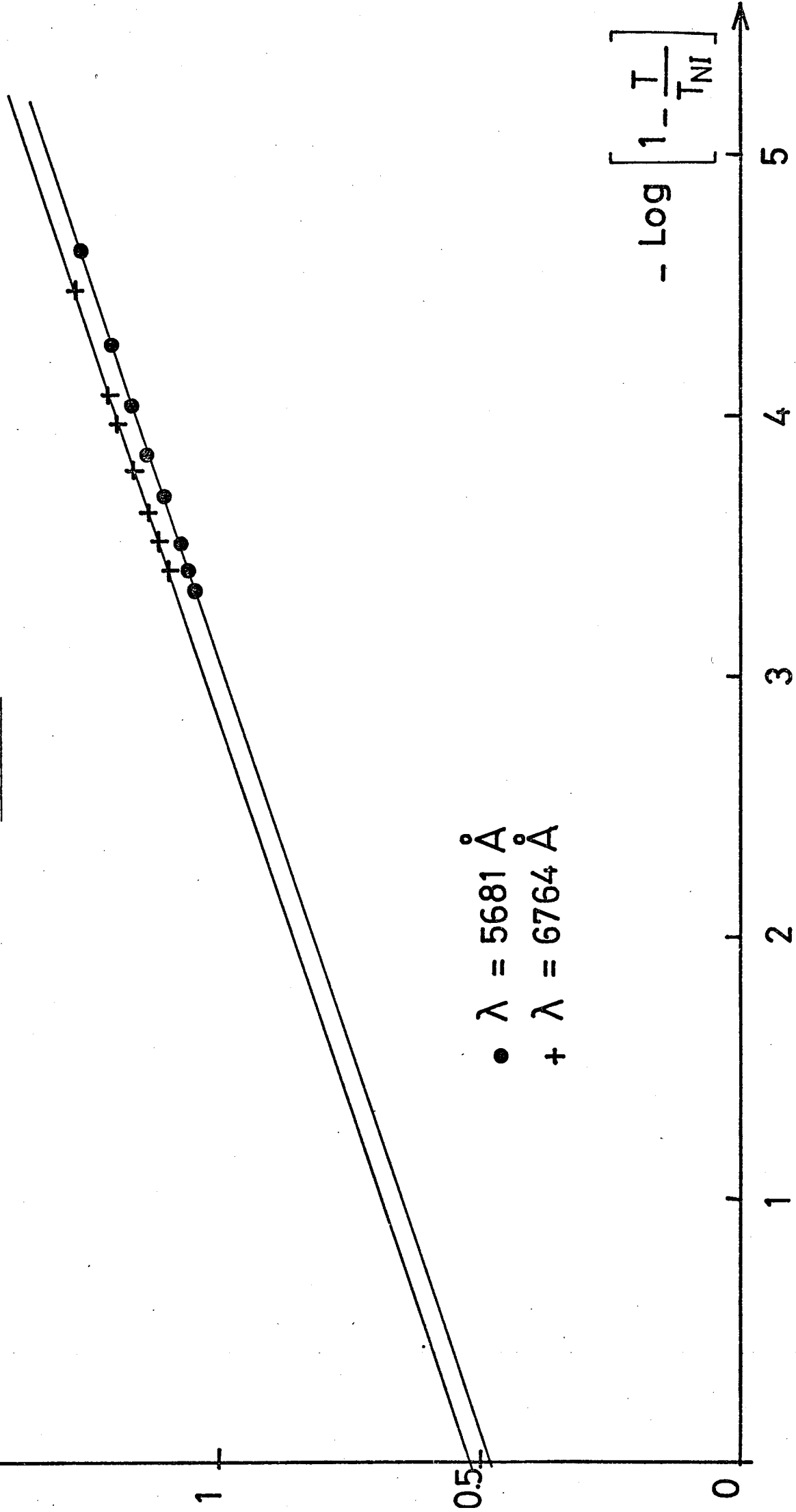


Figure IV.3

$$\Lambda \quad -\text{Log} \left[\frac{n_e^2 - n_0^2}{n^2 - 1} \right]$$

Figure IV.3 (suite)



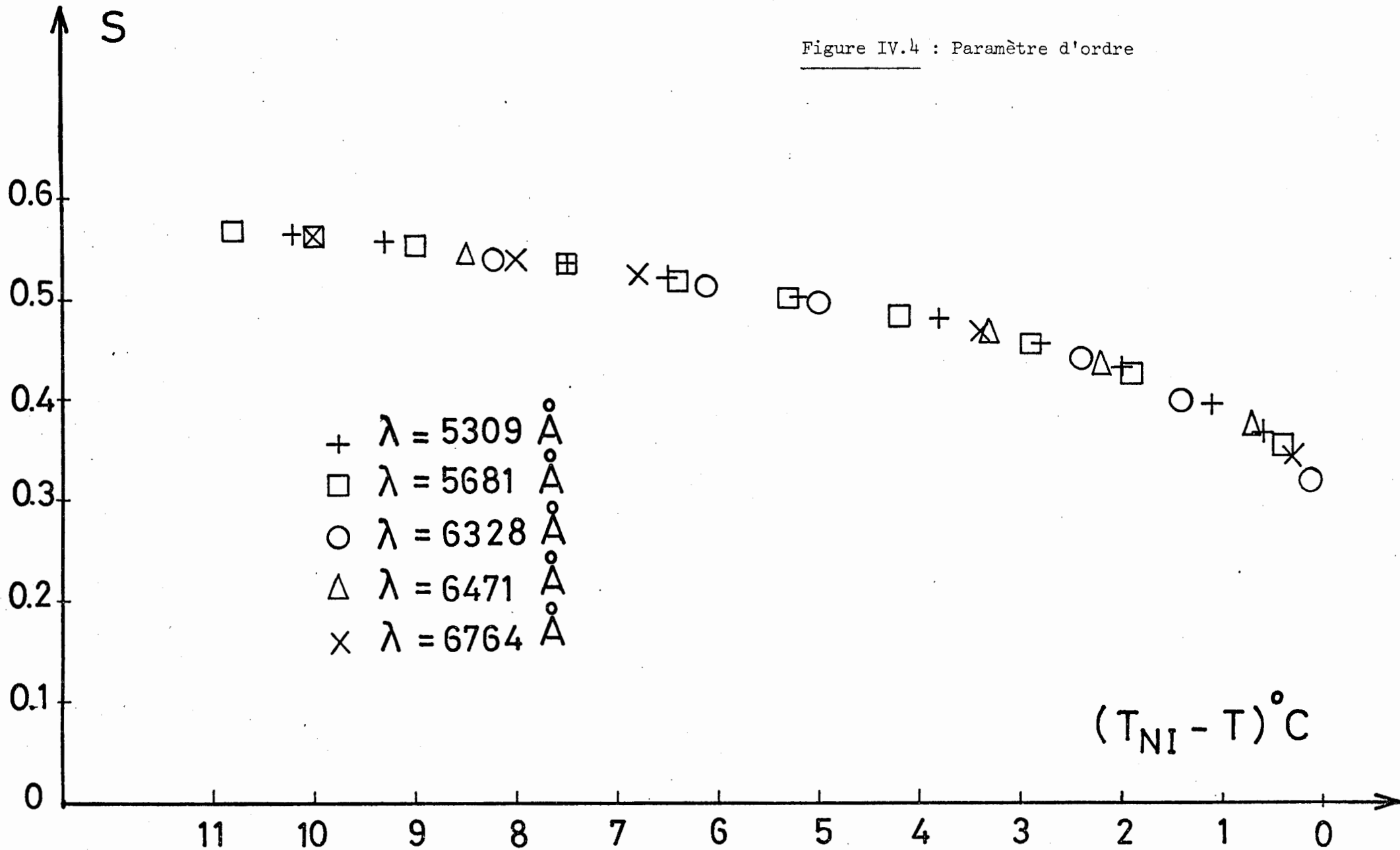
$\lambda(\text{\AA})$	$-\text{Log} \left(\frac{\alpha_H - \alpha_L}{\bar{\alpha}} \right)$	$\frac{\bar{\alpha}}{\alpha_H - \alpha_L}$
5309	0,46	1,584
5681	0,48	1,616
6328	0,51	1,665
6471	0,51	1,665
6764	0,52	1,682

Nous avons évalué l'incertitude absolue sur cette détermination à 0,02, car il est très difficile d'extrapoler aussi loin que nous le faisons. D'autre part, l'incertitude absolue sur la quantité $\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1} \right)$ est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ (pour une précision de 10^{-3} sur la mesure des indices). L'incertitude relative totale sur le paramètre d'ordre est alors :

$$\frac{\Delta S}{S} \sim 0,04$$

La courbe représentative du paramètre d'ordre en fonction de l'écart à la température du point de clarification est donnée sur la figure IV.4. Elle est très voisine de celle obtenue par R. HORN sur le 5CB⁽³⁸⁾ (même ordre de grandeur pour S). Il serait très utile de pouvoir la comparer à d'autres méthodes expérimentales (RMN par exemple); par ailleurs, elle reste un excellent moyen pour vérifier la précision sur les mesures des indices, qui ont été effectués pour plusieurs longueurs d'onde. La précision obtenue sur la mesure des indices nous a permis de vérifier expérimentalement et de manière très satisfaisante la méthode d'extrapolation de HALLER qui, bien qu'elle nous donne une détermination précise du paramètre d'ordre en fonction de la température, reste une méthode encore empirique à l'heure actuelle.

Figure IV.4 : Paramètre d'ordre



La cohérence de nos résultats nous amène à rechercher une formule empirique donnant le paramètre d'ordre en fonction de la température, et qui s'écarte le moins possible des résultats expérimentaux. La méthode de HALLER nous suggère de prendre une expression de la forme:

$$S = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^x$$

où T_c est une température critique à déterminer, différente de la température de transition nématique-isotrope. On constate en effet que la courbe expérimentale ne donne pas une valeur nulle du paramètre d'ordre pour $T = T_{NI}$:

$$S(T_{NI}) \sim 0,3$$

Cette valeur est inférieure, comme la plupart des valeurs expérimentales, à la valeur donnée par la théorie de MAIER-SAUPE⁽³⁹⁾ qui est:

$$S = 0,44$$

Le coefficient x nous est donné par la figure IV.3:

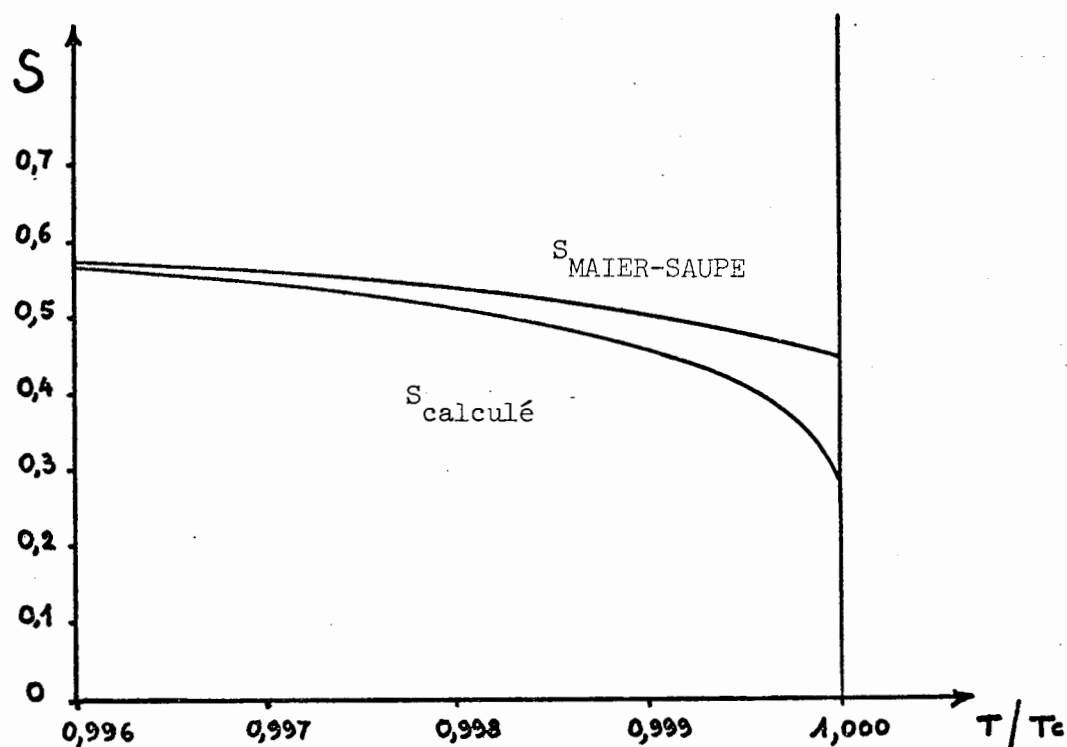
$$x = 0,17$$

Par une méthode numérique nous avons approché au mieux la courbe expérimentale et nous avons obtenu:

$$\left[\begin{array}{l} T_c = 301,82 \\ x = 0,171 \end{array} \right.$$

L'accord entre les courbes semble excellent (Tableau VI) :

$$\Delta S = S_{\text{expérimental}} - S_{\text{calculé}} = 3.10^{-3} (\text{écart type})$$



Il existe également un moyen pour vérifier ces mesures: c'est de calculer la densité du cristal liquide en phase nématique à partir de la relation de VUKS (32); nous pouvons en effet écrire:

$$(34) \quad \rho = \frac{3M}{4\pi N\bar{\alpha}} \left(\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \right)$$

Nous avons utilisé pour ce calcul les résultats de P. P. KARAT et N.V. MADHUSUDANA concernant les polarisabilités moyennes du 6CB⁽³⁴⁾; les variations de $\bar{\alpha}$ en fonction de la longueur d'onde étant faibles, nous avons pu faire une interpolation linéaire qui a donné les résultats suivants:

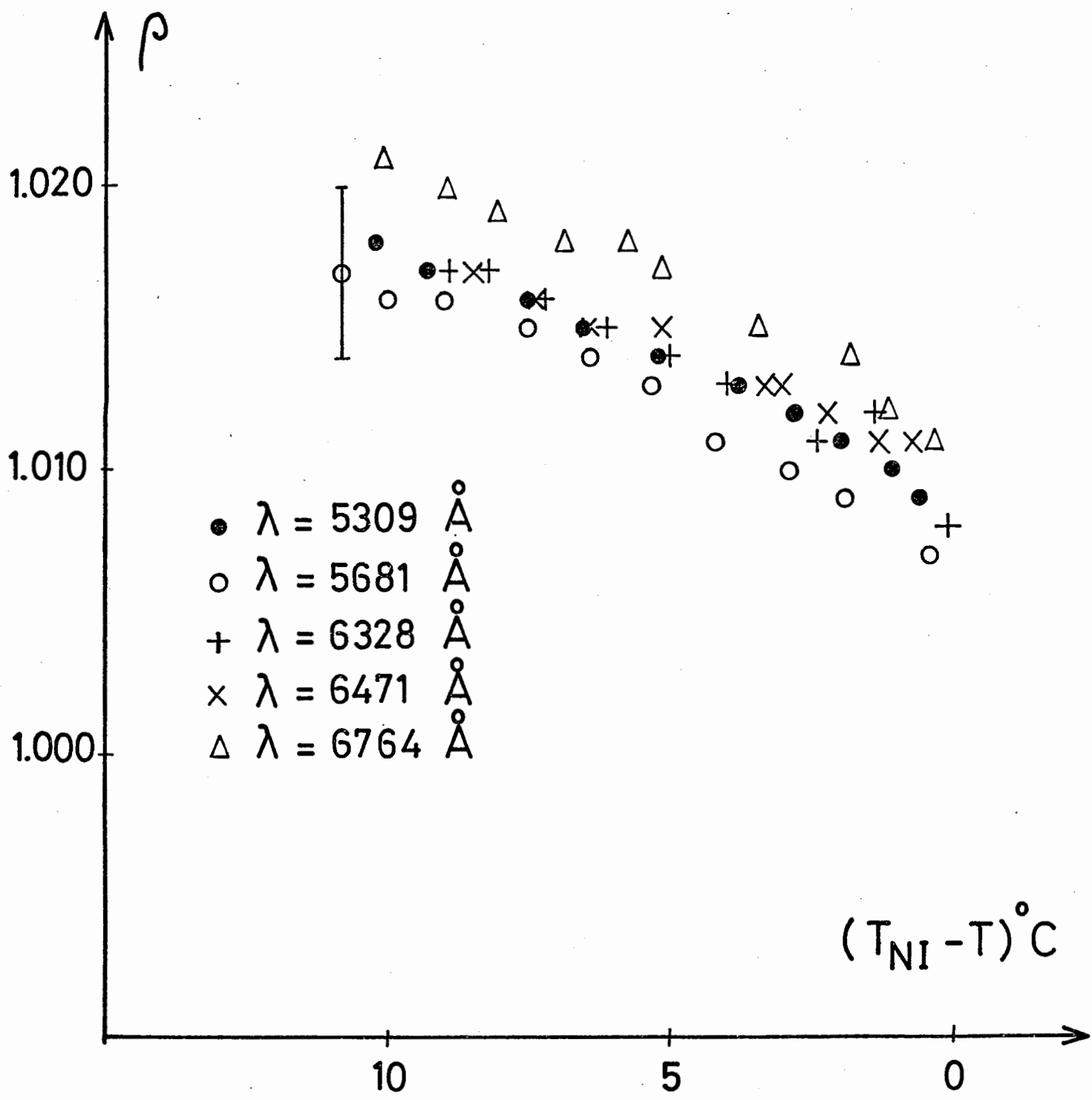


Figure IV.5

α (Å)	5309	5681	6328	6471	6764
$\bar{\alpha}(\times 10^{30} \text{ m}^3)$	35,11	34,85	34,40	34,30	34,10

Pour $M = 263,37$, et à partir des données expérimentales sur les indices, nous avons trouvé des résultats cohérents (tableaux I à V; figure IV.5) et rejoignent ceux obtenus par les auteurs précédemment nommés. L'incertitude relative sur la quantité $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ est de $1,5 \cdot 10^{-3}$; en supposant une incertitude absolue sur $\bar{\alpha}$ voisine de 0,05, on obtient pour incertitude relative totale:

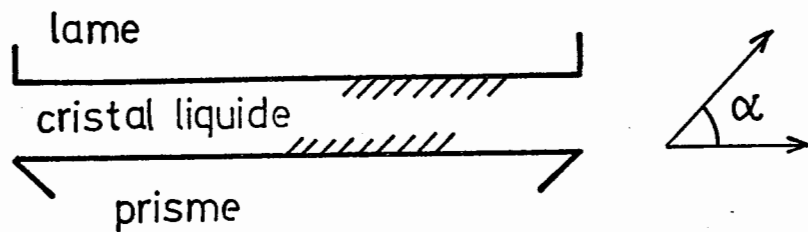
$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \sim 3 \cdot 10^{-3}$$

Soit: $\Delta\rho \sim 3 \cdot 10^{-3}$

En conclusion de cette étude, nous dirons que le calcul de la densité et du paramètre d'ordre du 6CB, en plus de l'intérêt physique qui y est attaché, nous a permis de contrôler la précision de nos mesures d'indices et de justifier notre méthode expérimentale.

3. Détermination d'un angle d'obliquité du 6CB en phase nématique

Nous appliquons la méthode décrite dans le paragraphe 3 du chapitre II. Le traitement de surface favorisant l'orientation oblique a été réalisé par M. BOIX (Laboratoire de Physique des Solides - Bât. 510 - Orsay) sur un prisme analogue à celui utilisé pour la détermination des indices. La direction d'obliquité, correspondant à la direction d'évaporation du film de SiO, est dans le plan d'incidence. Suivant le dispositif ci-dessous, le prisme et la lame qui lui est adjointe ont subi le même traitement, favorisant ainsi le même angle d'obliquité (orientation α):



L'épaisseur du film de SiO est de l'ordre de 300\AA , ce qui, à la précision des mesures, ne devrait pas perturber les résultats de notre expérience. Nous avons effectué ces mesures à des températures voisines de 18°C (le plus loin possible de la température du point de clarification) et pour 3 longueurs d'onde différentes. De plus, nous avons tourné le prisme d'un angle de 180° autour d'un axe perpendiculaire au dioptre (position R). Les résultats que nous avons obtenus (au moins 24 heures après l'introduction du cristal liquide dans la cellule) sont consignés dans le tableau VII. Les valeurs des indices n_o et n_α ont été déterminées simultanément et expérimentalement; la valeur de l'indice extraordinaire n_e résulte d'une interpolation de nos mesures précédentes (tableaux I à V). Une légère dispersion des résultats nous conduit à écrire:

$$\alpha = 29,4 \pm 0,3^\circ$$

Le calcul de sensibilité déduit de la formule (27) nous donne:

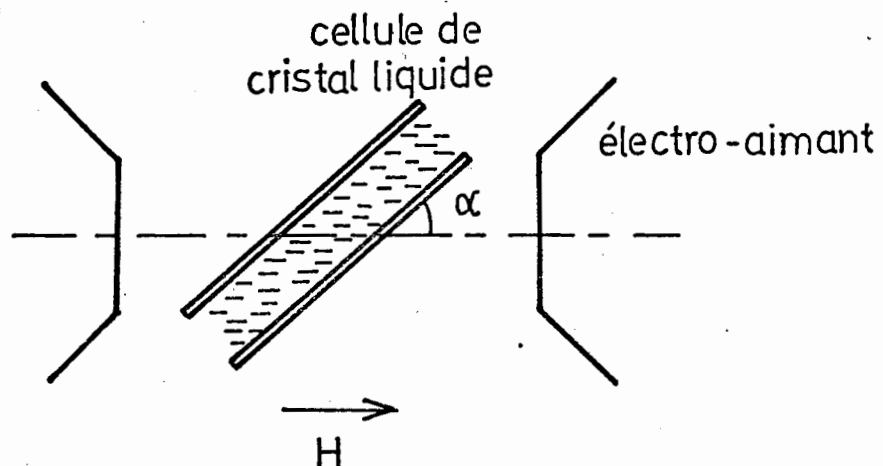
$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\delta} = \frac{N^2}{n_e^2 - n_o^2} \frac{\sin 2\delta}{\sin 2\alpha} \sim 7,5$$

$$(\delta_{\text{limite}} = 55,8^\circ \text{ pour } \alpha = 30^\circ)$$

En fait, la visualisation de l'angle limite en TM n'est pas aussi nette que prévue, et la méthode, particulièrement sensible aux défauts d'homogénéité de la couche (très faibles variations de l'orientation en surface), ne permet pas de mesurer l'angle limite à moins de 2'. La sensibilité réelle est alors voisine de 15' (0,25°); c'est ce que nous indique l'expérience (incertitude de 0,3°). Mais si l'on tient compte de la précision sur la mesure des indices (10^{-3} environ), il s'avère que la précision absolue sur la mesure de l'angle d'obliquité est de l'ordre de 0,8° (relation 28), soit :

$$\alpha = 29,4 \pm 0,8^\circ$$

En vue de confirmer la validité de notre méthode, nous avons demandé à M. BOIX de mesurer cet angle d'obliquité dans des conditions d'expérience identiques: même évaporation et même échantillon de cristal liquide (6CB). L'obliquité est mesurée par une méthode optique utilisant un champ magnétique⁽⁴⁰⁾: on place une cellule contenant le cristal liquide dans un champ magnétique dont on peut faire varier la direction autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence. Pour une orientation particulière de la cellule, les figures conoscopiques relatives à la couche de cristal liquide ne sont pas modifiées par l'application du champ⁽²⁴⁾



Pour l'échantillon considéré, le résultat est:

$$\alpha = 30 \pm 1^\circ$$

De plus, des mesures échelonnées au cours du temps ont donné:

t(heures)	$\alpha(^\circ)$
6	$30,3 \pm 0,3$
24	$29,4 \pm 0,3$
48	$29,4 \pm 0,3$

où t représente le temps passé entre le remplissage de la cellule et la mesure de l'angle d'obliquité. La décroissance de cet angle en fonction du temps a été également observée par T.J. SCHEFFER et J. NEHRING⁽⁴⁰⁾, qui l'ont expliqué par la présence d'impuretés dans le cristal liquide; ces traces d'impuretés seraient adsorbées en surface au moment du remplissage, puis rediffusées dans la masse avant d'atteindre un état d'équilibre. Il faut exclure dans ce phénomène un vieillissement du nématique qui, nous l'avons constaté par la mesure de ses indices, est remarquablement stable.

En conclusion de cette étude, nous soulignerons que les méthodes actuelles de mesure d'angle d'obliquité font toujours intervenir l'orientation du cristal liquide dans un volume compris entre 2 lames à faces planes et parallèles⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾; si ces lames ne sont pas exactement identiques (angle d'évaporation légèrement différent, inhomogénéité), on ne mesure alors qu'une orientation moyenne. Au contraire, notre méthode

nous permet d'atteindre l'orientation du cristal liquide au voisinage immédiat d'une surface, et sa sensibilité l'autorise à déceler de très faibles désorientations (de l'ordre de $0,25^\circ$ autour de $\alpha=30^\circ$). Elle semble donc tout a fait appropriée à l'étude des interactions entre les forces d'ancrage en surface et les contraintes imposées par la propre élasticité du cristal liquide, ou éventuellement par des champs extérieurs (champs électriques, champs magnétiques, perturbation d'origine thermique), et nous espérons que ces problèmes feront l'objet d'études futures.

C O N C L U S I O N

Dans l'étude que nous venons de faire, nous avons utilisé une méthode optique simple pour déterminer certains paramètres caractérisant un cristal liquide en phase nématique. Fondée sur la réflexion totale, cette méthode nous a permis de mesurer avec une très bonne précision les indices de réflexion du cristal liquide en fonction de la température et pour plusieurs longueurs d'onde; une incertitude de 10^{-3} sur la valeur des indices a été effectivement obtenue. A partir de ces mesures, nous avons calculé la densité et le paramètre d'ordre de la phase nématique du 6CB; la cohérence des résultats nous a confirmé la précision de la méthode. Nous avons également prouvé que celle-ci convenait parfaitement à une détermination précise de l'orientation du cristal liquide au voisinage immédiat de son substrat, et que sa sensibilité lui permettait de mesurer de faibles désorientations au niveau de l'interface; on peut déceler ainsi des variations de $0,2^\circ$ autour d'un angle d'obliquité voisin de 30° .

Au cours de ce travail, nous nous sommes rendu compte de la difficulté des problèmes liés aux interactions entre le cristal liquide et son substrat; l'intérêt essentiel et l'originalité de la méthode que nous proposons réside donc dans la possibilité de mesurer avec précision l'orientation du cristal liquide au niveau d'une interface et sur une épaisseur de l'ordre du micron, contrairement à la plupart des méthodes actuelles qui ne permettent pas de différencier une orientation en surface et une orientation en volume.

La physico-chimie des interfaces est un sujet encore mal connu à l'heure actuelle, en particulier pour les cristaux liquides, et nous allons poursuivre nos recherches dans ce domaine. L'orientation au niveau de l'interface résulte en effet, d'une part de l'élasticité du cristal liquide, d'autre part des forces superficielles ou forces d'ancrage, qui dépendent essentiellement de la nature du substrat. Nous apportons là une méthode optique, dont les fondements sont classiques et la réalisation expérimentale simple, et qui devrait permettre une évaluation des énergies d'ancrage indispensable à toute étude sur les cristaux liquides.

Nous comptons également poursuivre ce travail en étudiant l'influence d'une perturbation hydrodynamique (écoulement) et d'une perturbation d'origine thermique (application à la thermographie infra-rouge) sur l'orientation en surface des molécules d'un cristal liquide. La méthode nous suggère aussi l'étude des défauts de surface, par une analyse fine de la réflexion d'une onde plane sur une couche mince de cristal liquide.

Cette possibilité de "palper" une interface, inhérente aux techniques utilisant la réflexion totale, est la caractéristique essentielle de notre méthode, dont l'application aux cristaux liquides est entièrement originale.

A N N E X E

Tableau I

$(T_{NI} - T) \text{ } ^\circ\text{C}$	n_o	n_e	ρ	$\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	$-\log\left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)$	$-\log\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	s
10,2	1,5413	1,7124	1,018	0,357	3,39	1,030	0,565
9,3	1,5418	1,7103	1,017	0,351	3,48	1,046	0,557
7,5	1,5432	1,7050	1,016	0,338	3,69	1,086	0,535
6,5	1,5438	1,7016	1,015	0,330	3,84	1,110	0,522
5,2	1,5450	1,6967	1,014	0,317	4,06	1,149	0,502
3,8	1,5469	1,6918	1,013	0,303	4,37	1,194	0,480
2,8	1,5489	1,6862	1,012	0,287	4,68	1,248	0,455
2,0	1,5506	1,6809	1,011	0,273	5,02	1,300	0,432
1,1	1,5538	1,6728	1,010	0,249	5,61	1,390	0,394
0,6	1,5560	1,6667	1,009	0,232	6,22	1,463	0,367

$\lambda = 5309 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$

Tableau II

$(T_{NI} - T) \text{ } ^\circ\text{C}$	n_o	n_e	ρ	$\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	$-\log\left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)$	$-\log\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	S
10,8	1,5364	1,7036	1,017	0,352	3,33	1,045	0,568
10,0	1,5369	1,7022	1,016	0,348	3,41	1,057	0,562
9,0	1,5374	1,7000	1,016	0,342	3,51	1,073	0,553
7,5	1,5384	1,6958	1,015	0,331	3,69	1,105	0,535
6,4	1,5398	1,6920	1,014	0,320	3,85	1,138	0,518
5,3	1,5406	1,6882	1,013	0,311	4,04	1,168	0,503
4,2	1,5415	1,6832	1,011	0,299	4,27	1,208	0,483
2,9	1,5435	1,6772	1,010	0,282	4,64	1,265	0,456
1,9	1,5462	1,6705	1,009	0,262	5,07	1,338	0,424
0,4	1,5521	1,6558	1,007	0,219	6,62	1,519	0,354

$\lambda = 5681 \text{ \AA}$

Tableau III

$(T_{NI} - T) \text{ } ^\circ\text{C}$	n_o	n_e	ρ	$\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	$-\log\left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)$	$-\log\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	S
8,9	1,5314	1,6870	1,017	0,33L	3,52	1,105	0,552
8,2	1,5321	1,6850	1,017	0,325	3,60	1,122	0,542
7,2	1,5328	1,6822	1,016	0,016	3,73	1,145	0,530
6,1	1,5338	1,6786	1,015	0,309	3,90	1,176	0,514
5,0	1,5347	1,6750	1,014	0,299	4,10	1,207	0,498
4,0	1,5357	1,6707	1,013	0,288	4,32	1,245	0,480
2,4	1,5384	1,6629	1,011	0,266	4,83	1,325	0,443
1,4	1,5428	1,6555	1,240	0,240	5,37	1,426	0,400
0,1	1,5478	1,6379	1,008	0,192	8,01	1,648	0,321

$\lambda = 6328 \text{ \AA}$

Tableau IV

$(T_{NI} - T) \text{ } ^\circ\text{C}$	n_o	n_e	ρ	$\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	$-\log\left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)$	$-\log\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	S
8,5	1,5305	1,6833	1,017	0,326	3,57	1,121	0,543
7,4	1,5306	1,6806	1,016	0,320	3,71	1,138	0,534
6,4	1,5311	1,6773	1,015	0,313	3,85	1,163	0,521
5,1	1,5332	1,6736	1,015	0,300	4,08	1,204	0,500
3,3	1,5356	1,6661	1,013	0,279	4,51	1,276	0,465
3,0	1,5361	1,6643	1,013	0,274	4,61	1,294	0,457
2,3	1,5374	1,6608	1,012	0,264	4,88	1,332	0,440
2,2	1,5378	1,6598	1,012	0,261	4,92	1,343	0,435
1,3	1,5401	1,6530	1,011	0,242	5,45	1,420	0,402
0,7	1,5430	1,6481	1,011	0,225	6,07	1,493	0,374

$\lambda = 6471 \text{ \AA}$

Tableau V

$(T_{NI} - T) \text{ } ^\circ\text{C}$	n_o	n_e	ρ	$\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	$-\log\left(1 - \frac{T}{T_{NI}}\right)$	$-\log\left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{n^2 - 1}\right)$	S
10,0	1,5276	1,6839	1,021	0,334	3,41	1,095	0,563
8,9	1,5281	1,6809	1,020	0,327	3,52	1,117	0,550
8,0	1,5286	1,6786	1,019	0,321	3,63	1,135	0,541
6,8	1,5296	1,6753	1,018	0,312	3,79	1,164	0,525
5,7	1,5307	1,6720	1,018	0,303	3,97	1,194	0,510
5,1	1,5312	1,6699	1,017	0,297	4,08	1,212	0,500
3,4	1,5330	1,6632	1,015	0,280	4,48	1,275	0,470
1,8	1,5361	1,6539	1,014	0,253	5,12	1,374	0,426
1,1	1,5381	1,6476	1,012	0,235	5,61	1,447	0,396
0,3	1,5421	1,6377	1,011	0,205	6,91	1,582	0,346

$\lambda = 6764 \text{ } \text{\AA}$

ΔT	S_{mes}	S_{cal}	ΔT	S_{mes}	S_{cal}
10,8	0,568	0,568	5,1	0,500	0,501
10,2	0,565	0,562	5,0	0,498	0,500
10,0	0,563	0,561	4,2	0,483	0,486
10,0	0,562	0,561	4,0	0,480	0,482
9,3	0,557	0,554	3,8	0,480	0,478
9,0	0,553	0,551	3,4	0,470	0,469
8,9	0,552	0,550	3,3	0,465	0,467
8,9	0,550	0,550	3,0	0,457	0,460
8,5	0,543	0,545	2,9	0,456	0,458
8,2	0,542	0,542	2,8	0,455	0,455
8,0	0,541	0,540	2,4	0,443	0,444
7,5	0,535	0,534	2,3	0,440	0,441
7,5	0,535	0,534	2,2	0,435	0,438
7,4	0,534	0,533	2,0	0,432	0,432
7,2	0,530	0,531	1,9	0,424	0,428
6,8	0,525	0,526	1,8	0,426	0,425
6,5	0,522	0,522	1,4	0,400	0,409
6,4	0,521	0,520	1,3	0,402	0,405
6,4	0,518	0,520	1,1	0,396	0,395
6,1	0,514	0,516	1,1	0,394	0,395
5,7	0,510	0,511	0,7	0,374	0,371
5,3	0,503	0,504	0,6	0,367	0,364
5,2	0,502	0,503	0,4	0,354	0,347
5,1	0,500	0,501	0,3	0,346	0,337

Tableau VI

λ (Å)	$(T_{NI} - T)^\circ\text{C}$	n_o	n	n_e	α (°)	position
5309	11,6	1,5406	1,5854	1,716	29,7	N
	10,8	1,5409	1,5841	1,714	29,3	N
	10,8	1,5411	1,5844	1,714	29,4	N
	10,6	1,5413	1,5844	1,714	29,3	R
	10,8	1,5409	1,5844	1,714	29,4	R
	11,3	1,5408	1,5847	1,715	29,5	R
5681	11,6	1,5364	1,5795	1,705	29,7	N
	10,8	1,5364	1,5788	1,704	29,5	N
	10,6	1,5367	1,5782	1,703	29,3	N
	10,8	1,5367	1,5785	1,704	29,3	N
	10,8	1,5364	1,5778	1,704	29,2	R
	11,3	1,5362	1,5788	1,705	29,5	R
6328	11,6	1,5304	1,5714	1,693	29,5	N
	10,8	1,5306	1,5710	1,691	29,5	N
	10,8	1,5309	1,5710	1,691	29,4	R
	11,3	1,5306	1,5710	1,692	29,4	R

Tableau VII

B I B L I O G R A P H I E

- (1) F.REINITZER , Monatsch , 9 , 421 (1888)
- (2) G.FRIEDEL , Ann. Phys. , 18 , 273 (1922)
- (3) C.N.OSEEN , Trans. Faraday Soc. , 29 , 833 (1933)
- (4) H.ZOCHER , Trans. Faraday Soc. , 29 , 945 (1933)
- (5) F.C.FRANK , Discuss. Faraday Soc. , 25 , 19 (1958)
- (6) P.G.DE GENNES , The Physics of liquid crystals , Clarendon Press (1974)
- (7) N.H.HARTSHORNE , Optical properties of liquid crystals , Liquid crystals and Plastic crystals , John Wiley and Sons , vol.2 (1974)
- (8) O.LEHMANN , Z. Physikal. Chem. , 4 , 468 (1889)
- (9) C.MAUGUIN , Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallog. , 34 , 6 , 71 (1911)
- (10) F.GRANDJEAN , Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallog. , 42 , 42 (1919)
- (11) M.KLEMAN , Advances in liquid crystals , 1 , Academic Press (1975)
- (12) G.RYSCHENKOW , Thèse 3^{ème} cycle , Orsay (1975)
- (13) J.E.PROUST , Thèse , Orsay (1977)
- (14) M.BORN , E.WOLF , Principles of Optics, Pergamon Press (1964)
- (15) N.J.HARRICK , Internal Reflection Spectroscopy , John Wiley and Sons (1967)
- (16) J.E.PROUST , L.TER-MINASSIAN-SARAGA , E.GUYON , Solid State Comm. , 11 , 1227 (1972)

- (17) F.J.KAHN , Appl. Phys. Lett. , 22 , 8 , 386 (1973)
- (18) P.CHATELAIN , Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallog. , 60 , 280 (1931)
- (19) J.C.DUBOIS , M.GAZARD , A.ZANN , J. Appl. Phys. , 47 , 4 , 1270 (1976)
- (20) J.L.JANNING , Appl. Phys. Lett. , 21 , 173 (1973)
- (21) W.URBACH , M.BOIX , E.GUYON , Appl. Phys. Lett. , 25 , 9 , 479 (1974)
- (22) G.PORTE , J. Phys. , 37 , 1245 (1976)
- (23) E.P.RAYNES , D.K.ROWELL , I.A.SHANKS , Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. , 34 ,
105 (1976)
- (24) E.GUYON , P.PIERANSKI , M.BOIX , J. Phys. , 39 , 99 (1978)
- (25) G.W.GRAY , K.J.HARRISON , J.A.NASH , Electron. Lett. , 9 , 6 , 131 (1973)
- (26) H.KOGELNIK , T.LI , Proc. IEEE , 54 , 10 , 1312 (1966)
- (27) A.HUARD , J. Optics , 8 , 3 , 189 (1977)
- (28) A.ARNULF , M.FRANÇON , Mesures optiques , Institut d'Optique (1962)
- (29) O.PELLET , P.CHATELAIN , Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallog. , 154 (1950)
- (30) M.BRUNET-GERMAIN , C.R.A.S. , 271B , 1075 (1970)
- (31) M.BRUNET , J.C.MARTIN , C.R.A.S. , 278B , 283 (1974)
- (32) G.LABRUNIE , M.BRESSE , C.R.A.S. , 276B , 647 (1973)
- (33) I.HALLER , H.A.HUGGINS , M.J.FREISER , Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 16 , 53
(1972)
- (34) P.P.KARAT , N.V.MADHUSUDANA , Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 36 , 51 (1976)

- (35) P.CHATELAIN , Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallog. , 78 , 262 (1955)
- (36) M.F.VUKS , Opt. and Spectrosc. , 20 , 361 (1966)
- (37) I.HALLER , Prog. Solid State Chem. , 10 , 103 (1975)
- (38) R.G.HORN , J. Phys. , 39 , 105 (1978)
- (39) W.MAIER , A.SAUPE , Z. Naturf. , A13 , 564 (1958)
- (40) T.J.SCHEFFER , J.NEHRING , J. Appl. Phys. , 48 , 5 , 1783 (1977)
- (41) W.A.CROSSLAND , J.H.MORRISSY , B.NEEDHAM , Appl. Phys. , 9 , 2001 (1976)
- (42) M.LAURENT , R.JOURNEAUX , Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 36 , 171 (1976)
- (43) G.LABRUNIE , S.VALETTE , Appl. Opt. , 13 , 8 , 1802 (1974)
-