

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 05:34

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Propriétés Optiques des Phases Smectiques de Type C

N. Isaert^a & J. Billard^b

^a Laboratoire de Physique de la Matière condensée
Equipes associées au C. N. R. S., Collège de France,
F 75321, Paris. Cédex 05

^b Laboratoire de Dynamique des Cristaux
moléculaires Equipes associées au C. N. R. S.,
Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P.
36, F 59650, Villeneuve, d'Ascq.

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: N. Isaert & J. Billard (1977): Propriétés Optiques des Phases Smectiques de Type C, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 38:1, 1-18

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407708084370>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be

independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Propriétés Optiques des Phases Smectiques de Type C

N. ISAERT et J. BILLARD

Laboratoire de Dynamique des Cristaux moléculaires†, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, F 59650 Villeneuve d'Ascq.

et

Laboratoire de Physique de la Matière condensée‡, Collège de France, F 75321 Paris. Cédex 05.

(Received October 11, 1976)

L'étude des propriétés optiques des smectiques C est effectuée en considérant le modèle suivant : les molécules sont assimilées à des cylindres de révolution ; leur moment dipolaire permanent est supposé nul ; leurs centres de gravité sont disposés sans ordre dans des plans parallèles ; l'axe des molécules est incliné sur ces plans ; les fluctuations d'orientation des molécules sont anisotropes. Les indices de réfraction principaux, les directions de l'ellipsoïde des indices et des axes optiques sont calculés. Les tenseurs des polarisabilités et des permittivités diélectriques ne sont pas diagonaux dans la même base ; la relation de Neugenbauer est encore valable dans ce cas. Le caractère biaxe des smectiques C a une origine statique, la disposition en couches de molécules inclinées, et une origine dynamique, l'anisotropie des fluctuations d'orientation. En première approximation, seul l'effet statique intervient pour l'orientation de l'ellipsoïde des indices ; les effets statique et dynamique interviennent tous deux dans les expressions des indices et de l'angle entre les axes optiques. Des mesures de grandeurs observables permettent de contrôler la validité des hypothèses.

The study of the optical properties of the smectic C phases is performed using a simple model : the molecules are circular cylinders ; the molecules have no permanent dipole ; their centers of gravity have a without order arrangement in parallel planes ; the molecular axis is tilted on these planes ; the orientations' fluctuations of the molecules are anisotropic. The principal refractive indices, the directions of the index ellipsoid and of the optical axes are calculated. The tensors of dielectric polarisabilities and permittivities have not the same principal axes ; the Neugenbauer relation remains valid in this case. The biaxiality of the smectics C has a static origin : the disposition in layers of tilted molecules, and a dynamic origin : the anisotropy of the fluctuations of the orientations. In first approximation, only the static effect acts on the orientation of the index ellipsoid ; the principal indices and the angle between the two optical axes depend on the static and dynamic effects. Measurements of observables allow to check the validity of the hypothesis.

† Equipes associées au C. N. R. S.

1 INTRODUCTION

Pour étudier simplement les propriétés optiques des phases smectiques C, un modèle schématique est utilisé. Il s'inspire des connaissances structurales actuelles.^{1,2,3,4} Les molécules sont assimilées à des cylindres de révolution† tous identiques de longueur l , tant pour la géométrie que du point de vue diélectrique; de plus le moment dipolaire permanent est supposé nul.

Les centres de gravité des molécules sont supposés être situés tous rigoureusement dans des plans parallèles et équidistants. Leur distribution dans ces plans est sans ordre. La direction de l'axe des molécules est repérée par deux angles. Cette direction fait en moyenne un angle θ avec la normale aux strates‡.

2 TENSEUR DES POLARISABILITES MOYENNES D'UNE MOLECULE

2.1 Fluctuations de l'orientation des molécules

Le plan xOy est parallèle aux strates, Ox perpendiculaire à la direction moyenne de l'axe moléculaire. L'orientation d'une molécule est repérée par l'angle ψ de son directeur \vec{n} avec le plan xOz et par l'angle $\theta + \delta\theta$ que fait avec Oz la projection de \vec{n} dans le plan yOz . Le repère $O\xi\eta\zeta$ est déduit de $Oxyz$ par rotation de θ autour de l'axe Ox (Figure 1).

Soit $f_\theta(\psi, \delta\theta)d\psi d(\delta\theta)$ la probabilité pour que le directeur soit dans le domaine défini par $[\psi, \psi + d\psi; \delta\theta, \delta\theta + d(\delta\theta)]$. Cette fonction, ainsi que toute valeur moyenne $\langle G \rangle$ d'une grandeur G , dépend paramétriquement de l'angle θ , lui même fonction de la température du corps considéré.

Le plan yOz est un plan de symétrie statistique, f est donc une fonction paire de ψ :

$$f_\theta(\psi, \delta\theta) = f_\theta(-\psi, \delta\theta) \quad (2.1)$$

† En effet l'hypothèse de libre rotation autour du directeur n'est pas incompatible avec les mesures de diffusion de neutrons par la phase smectique C du Terephtal-bis-(4-*n*-butylaniline).⁵

‡ Ce modèle est plus simpliste que celui de Luckhurst⁶ qui fait intervenir deux angles d'inclinaison: le premier est l'angle d'inclinaison des chaînes paraffiniques, l'autre est l'angle d'inclinaison de la partie centrale de la molécule. Cette possibilité structurale pourrait être étudiée par la mesure du dichroïsme rectiligne de deux sortes de solutions dans le smectique C:

- 1) du corps correspondant à la partie centrale de la molécule.
- 2) d'une sonde dichroïque semblable aux chaînes paraffiniques.

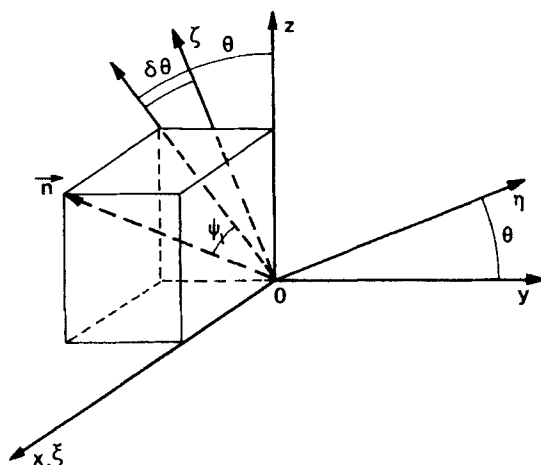


FIGURE 1 Axes choisis et position du directeur \hat{n} par rapport à son orientation moyenne 0ζ .

2.2 Tenseur des polarisabilités moyennes d'une molécule

Avec les hypothèses simplificatrices, une molécule admet seulement deux polarisabilités principales α_{\parallel} et α_{\perp} . Le moment dipolaire d'une molécule de directeur $\hat{n}(\psi, \delta\theta)$ excitée par un champ électrique \vec{E}' est égal à :

$$\vec{p} = (\mathbf{R})^{-1} \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \alpha_{\perp} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} (\mathbf{R}) \vec{E}'$$

où (\mathbf{R}) est la matrice de changement de base qui permet d'exprimer le tenseur des polarisabilités de la molécule dans le repère $0\xi\eta\zeta$.

Si un domaine de dimensions grandes par rapport à celles des molécules et petites par rapport aux longueurs d'onde de la lumière visible est considéré comme un système macroscopique, le moment dipolaire moléculaire moyen est :

$$\langle \vec{p} \rangle = \langle (\mathbf{R})^{-1} (\boldsymbol{\alpha}) (\mathbf{R}) \rangle \vec{E}' = (\mathbf{A}) \vec{E}'$$

Du fait de la symétrie exprimée par la relation (2.1), le tenseur (\mathbf{A}) a quatre composantes nulles et est tel que :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \sin^2 \psi \rangle & \cdot & \cdot \\ \cdot & \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \cos^2 \psi \sin^2 \delta\theta \rangle & -(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \sin \delta\theta \cos \delta\theta \cos^2 \psi \rangle \\ \cdot & -(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \sin \delta\theta \cos \delta\theta \cos^2 \psi \rangle & \alpha_{\parallel} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \sin^2 \psi \sin^2 \delta\theta \rangle \\ & & & -\sin^2 \psi - \sin^2 \delta\theta \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Si la probabilité d'un écart important à l'orientation moyenne est faible, le développement du tenseur (**A**) peut être limité au deuxième ordre en ψ et $\delta\theta$ ce qui conduit au tenseur diagonal suivant:

$$(\mathbf{A}) = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \alpha_2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

avec:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \psi^2 \rangle \\ \alpha_2 &= \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \delta\theta^2 \rangle \\ \alpha_3 &= \alpha_{\parallel} - (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \psi^2 + \delta\theta^2 \rangle \end{aligned}$$

2.3 Cas d'une transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ de deuxième ordre

Pour un corps qui possède des mésophases smectiques C et A séparées par une transition de second ordre,⁷ le modèle de la phase smectique A correspondant au modèle précédent s'obtient en faisant $\theta = 0$. Cette mésophase est statistiquement invariante dans toute rotation autour de la normale aux strates, ce qui entraîne l'égalité des écarts quadratiques moyens:

$$\langle \psi^2 \rangle_{S_A} = \langle \delta\theta^2 \rangle_{S_A}$$

Cette grandeur est fonction de la température de la phase smectique A. Elle prend à la température T_c de la transition la valeur $\langle \psi_0^2 \rangle$ qui, par continuité entre les phases A et C, est telle que:

$$\langle \psi_0^2 \rangle = \langle \psi^2(T_c) \rangle_{S_A} = \langle \psi^2(\theta = 0) \rangle_{S_C} = \langle \delta\theta^2(\theta = 0) \rangle_{S_C}. \quad (2.4)$$

D'autre part, dans la phase smectique C, les valeurs moyennes $\langle \psi^2(\theta) \rangle$ et $\langle \delta\theta^2(\theta) \rangle$ sont invariantes dans une rotation de π du milieu (ou de $-\pi$ du repère) autour de Oz. Une telle rotation change θ en $-\theta$; $\langle \psi^2 \rangle$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle$ sont donc des fonctions paires de θ ; leurs développements limités au second ordre sont:

$$\begin{aligned} \langle \psi^2 \rangle &= \langle \psi_0^2 \rangle (1 + b_1 \theta^2) \\ \langle \delta\theta^2 \rangle &= \langle \psi_0^2 \rangle (1 + b_2 \theta^2); \end{aligned} \quad (2.5)$$

et le tenseur des polarisabilités moyennes est:

$$(\mathbf{A}) = \begin{pmatrix} \alpha_0(1 + b'_1 \theta^2) & \cdot & \cdot \\ \cdot & \alpha_0(1 + b'_2 \theta^2) & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha_e(1 + b'_3 \theta^2) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

avec:

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \psi_0^2 \rangle \\ \alpha_e &= \alpha_{\parallel} - 2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \psi_0^2 \rangle\end{aligned}$$

(α_0 et α_e sont les polarisabilités moyennes à la transition),

et

$$b'_1 = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_0} \langle \psi_0^2 \rangle b_1$$

$$b'_2 = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_0} \langle \psi_0^2 \rangle b_2$$

$$b'_3 = - \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_e} \langle \psi_0^2 \rangle (b_1 + b_2).$$

3 TENSEUR DES PERMITTIVITES DIELECTRIQUES

3.1 Relations générales

Si N est le nombre de molécules par unité de volume et $\vec{E}'(\vec{r}, t)$ le champ électrique agissant sur une molécule M_1 située en \vec{r} à l'instant t , le moment dipolaire moyen par unité de volume est:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = N \langle \vec{p}(\vec{r}, t) \rangle = N(\mathbf{A}) \vec{E}'(\vec{r}, t). \quad (3.1)$$

Ce moment dipolaire est relié au champ électrique macroscopique par le tenseur des permittivités diélectriques (ϵ):

$$\vec{P} = [(\epsilon) - (\epsilon_0)] \vec{E}. \quad (3.2)$$

Soit une sphère dont le centre est le centre de gravité de la molécule M_1 et dont le rayon ρ est très petit par rapport à la longueur d'onde λ_0 du rayonnement et très grand par rapport à la plus grande des dimensions des molécules. Le champ $\vec{E}'(\vec{r}, t)$ agissant sur la molécule M_1 est la somme du champ $\vec{E} + \vec{P}/3\epsilon_0$ créé par l'onde incidente et les molécules extérieures à la sphère et du champ dû à tous les dipôles intérieurs à la sphère,⁸ soit, en omettant le facteur $\exp(j\omega t)$:

$$\vec{E}'(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) + \frac{\vec{P}(\vec{r})}{3\epsilon_0} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 N} \sum_i \vec{r} \otimes \vec{r} \otimes \vec{P}(\vec{r}_i) \frac{\exp\left(-j \frac{2\pi}{\lambda_0} |\vec{r} - \vec{r}_i|\right)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}. \quad (3.3)$$

La sommation porte sur les molécules intérieures à la sphère de rayon très petit par rapport à la longueur d'onde d'où, en développant le double rotationnel:

$$\vec{E}'(\vec{r}) = \vec{E}(\vec{r}) + \frac{1}{3\epsilon_0} [(\mathbf{I}) + (\mathbf{T})] \vec{P}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

avec

$$T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha} = \frac{3}{4\pi N} \sum_i \frac{3R_{i\alpha}R_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}R_i^2}{R_i^5}$$

où $R_i = |\vec{r} - \vec{r}_i|$ et $R_{i\alpha} = r_\alpha - r_{i\alpha}$

L'élimination de \vec{E}' et de \vec{P} à l'aide de (3.1) et (3.2) donne finalement :

$$[(\epsilon) - (\epsilon_0)]^{-1} = \frac{1}{N} (\mathbf{A})^{-1} - \frac{1}{3\epsilon_0} [(\mathbf{I}) + (\mathbf{T})] \quad (3.5)$$

ou

$$(\epsilon) = \epsilon_0 \left\{ (\mathbf{I}) - \frac{N}{3\epsilon_0} (\mathbf{A}) [(\mathbf{I}) + (\mathbf{T})] \right\}^{-1} \left\{ (\mathbf{I}) + \frac{N}{3\epsilon_0} (\mathbf{A}) [(\mathbf{I}) - (\mathbf{T})] \right\} \quad (3.6)$$

Des symétries de (\mathbf{A}) et (\mathbf{T}) résulte la symétrie de (ϵ) .

Enfin, si la perméabilité magnétique du milieu est supposée égale à celle du vide, l'égalité des traces de chaque membre de la relation (3.5) (la trace de (\mathbf{T}) est nulle) fournit la relation qui lie les indices de réfraction principaux et les polarisabilités principales :

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{\alpha_i} = \frac{N}{3\epsilon_0} \sum_{j=1}^3 \frac{n_j^2 + 2}{n_j^2 - 1}. \quad (3.7)$$

Cette relation, démontrée par Neugenbauer⁹ et utilisée par Subramhanyan et Krishnamurti¹⁰ dans le cas où les tenseurs (\mathbf{A}) et (ϵ) se diagonalisent dans la même base est donc valable même si les directions propres de (\mathbf{A}) et de (ϵ) ne sont pas confondues.

3.2 Indices et axes principaux des smectiques C.

Soit $2a$ la distance moyenne entre une molécule et sa plus proche voisine. La distance d entre deux couches de molécules est supposée égale à $l \cos \theta$.

La sommation est effectuée sur toutes les molécules autres que M_1 et intérieures à la sphère par intégration dans différentes couches où la densité de dipôles par unité de surface est Nd . Les limites d'intégration sont des cercles donnés par la Figure 2. Dans la couche de la molécule M_1 , il faut exclure du cercle d'intégration une petite ellipse d'axes a et $a/\cos \theta$ qui est l'intersection de ce plan avec le cylindre de rayon a , incliné d'un angle θ , schématisant la molécule moyenne M_1 .†

† La fonction de distribution est ici supposée nulle pour une distance inférieure à a et égale à l'unité pour une distance supérieure. Un calcul plus correct devrait prendre en compte la fonction de distribution réelle.¹¹

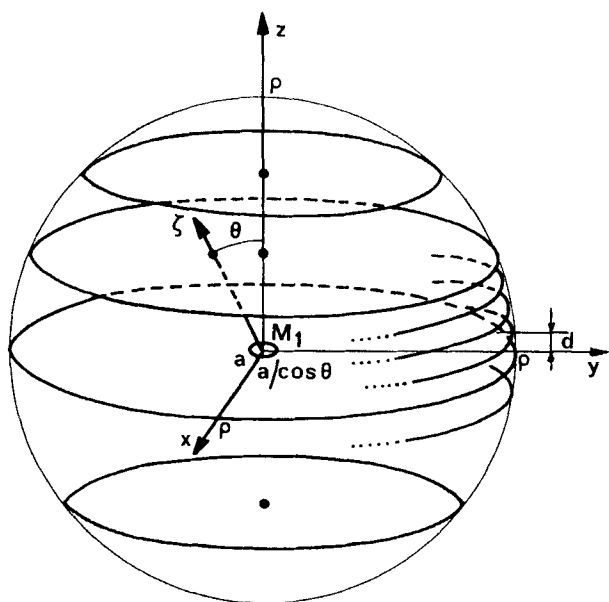


FIGURE 2 Les domaines d'intégration.

Le tenseur (**T**) ainsi calculé est fonction des paramètres l , a et θ ; il a dans le repère $Oxyz$ la forme diagonale;

$$(\mathbf{T}) = \begin{pmatrix} G & \cdot & \cdot \\ \cdot & H & \cdot \\ \cdot & \cdot & -G - H \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

où

$$\begin{aligned} G &= -1 + \frac{3l}{4a} \cos \theta \left\{ 1 - \frac{5}{8} \sin^2 \theta \dots \right. \\ &\quad \left. - \frac{4v+1}{(v+1)(2v-3)} \left[\frac{(2v-1)!!}{(2v)!!} \right]^2 \sin^{2v} \theta \right\} \\ H &= -1 + \frac{3}{4a} \cos \theta \left\{ 1 + \frac{1}{8} \sin^2 \theta \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{2v-1}{(v+1)(2v-3)} \left[\frac{(2v-1)!!}{(2v)!!} \right]^2 \sin^{2v} \theta \right\}. \end{aligned}$$

La relation (3.6) conduit enfin au tenseur (ϵ) qui, dans le repère $0xyz$, est égal à :

$$(\epsilon) = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \cdot & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

avec

$$\epsilon_{11} = \epsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (2 - G)}{1 - \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (1 + G)},$$

$$\epsilon_{22} = \frac{\epsilon_0}{X} \left\{ 1 + \frac{N}{3\epsilon_0} [(2 - H)(\alpha_2 \cos^2 \theta + \alpha_3 \sin^2 \theta) - (1 - G - H)(\alpha_2 \sin^2 \theta + \alpha_3 \cos^2 \theta)] - \frac{N^2}{9\epsilon_0^2} (2 - H)(1 - G - H)\alpha_2 \alpha_3 \right\},$$

$$\epsilon_{33} = \frac{\epsilon_0}{X} \left\{ 1 + \frac{N}{3\epsilon_0} [(2 + G + H)(\alpha_2 \sin^2 \theta + \alpha_3 \cos^2 \theta) - (1 + H)(\alpha_2 \cos^2 \theta + \alpha_3 \sin^2 \theta)] - \frac{N^2}{9\epsilon_0^2} (1 + H)(2 + G + H)\alpha_2 \alpha_3 \right\},$$

$$\epsilon_{23} = \frac{N}{X} (\alpha_2 - \alpha_3) \sin \theta \cos \theta,$$

$$X = 1 - \frac{N}{3\epsilon_0} [(1 + H)(\alpha_2 \cos^2 \theta + \alpha_3 \sin^2 \theta) + (1 - G - H)(\alpha_2 \sin^2 \theta + \alpha_3 \cos^2 \theta)] + \frac{N^2}{9\epsilon_0^2} (1 + H)(1 - G - H)\alpha_2 \alpha_3.$$

Le tenseur (ϵ) étant symétrique, ses trois directions propres sont orthogonales. La première est $0x$ et l'indice de réfraction correspondant est :

$$n_1 = \left(\frac{1 + \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (2 - G)}{1 - \frac{N\alpha_1}{3\epsilon_0} (1 + G)} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

Les deux autres directions principales sont dans le plan $y0z$ et font avec $0z$ un angle ϕ_k tel que :

$$\operatorname{tg} \phi_k = \frac{-(\alpha_3 - \alpha_2) \cos 2\theta + \frac{N\alpha_2 \alpha_3}{3\epsilon_0} (G + 2H) + (-1)^{(1+k)} Y}{(\alpha_3 - \alpha_2) \sin 2\theta}$$

ou

$$\operatorname{tg} \phi_k = \frac{(\alpha_3 - \alpha_2) \sin 2\theta}{(\alpha_3 - \alpha_2) \cos 2\theta - \frac{N\alpha_2\alpha_3}{3\varepsilon_0} (G + 2H) + (-1)^{(1+k)} Y} \quad (3.11)$$

pour $k = 2, 3$,
avec

$$Y = \left[(\alpha_3 - \alpha_2)^2 - \frac{2N\alpha_2\alpha_3(\alpha_3 - \alpha_2)}{3\varepsilon_0} (G + 2H) \cos 2\theta + \frac{N^2\alpha_2^2\alpha_3^2}{9\varepsilon_0^2} (G + 2H)^2 \right]^{1/2}$$

Les indices de réfraction correspondants sont égaux à :

$$\begin{aligned} n_k = \frac{1}{X} \left\{ 1 + \frac{N}{3\varepsilon_0} \left[(\alpha_2 \cos^2 \theta + \alpha_3 \sin^2 \theta) \left(\frac{1}{2} - H \right) + (\alpha_2 \sin^2 \theta + \alpha_3 \cos^2 \theta) \left(\frac{1}{2} + G + H \right) \right] - \frac{N^2\alpha_2\alpha_3}{9\varepsilon_0^2} \left[(1 - G - H) \left(1 - \frac{H}{2} \right) + (1 + H) \left(1 + \frac{G}{2} + \frac{H}{2} \right) \right] + \frac{1}{2} (-1)^{(1+k)} Y \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Les trois indices principaux sont distincts, ce qui rend bien compte du caractère biaxe des smectiques C.

4 DEVELOPPEMENTS LIMITES

Le développement limité au deuxième ordre en θ , $(\langle \psi^2 \rangle)^{1/2}$, $(\langle \delta\theta^2 \rangle)^{1/2}$ mène aux caractéristiques optiques suivantes :

les indices principaux sont tels que :

$$n_1^2 = n_1^2(1 + a_1\theta^2)(1 + \beta_1\langle \psi^2 \rangle) \quad (4.1)$$

$$n_2^2 = n_1^2(1 + a_2\theta^2)(1 + \beta_1\langle \delta\theta^2 \rangle) \quad (4.2)$$

$$n_3^2 = n_{||}^2(1 + a_3\theta^2)(1 + \beta_3\langle \psi^2 + \delta\theta^2 \rangle) \quad (4.3)$$

avec:

$$n_{\perp}^2 = \varepsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right)}$$

$$n_{\parallel}^2 = \varepsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right)}$$

$$a_1 = - \left(\frac{N^2 \alpha_{\perp}^2}{2\varepsilon_0^2} \right) \frac{\frac{9l}{16a} \left\{ \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left[\alpha_{\parallel} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) - \alpha_{\perp} \left(2 - \frac{5l}{4a}\right) \right] - \frac{N^2 \alpha_{\parallel}^2 \alpha_{\perp}}{\varepsilon_0^2} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) \right\}}{\left[1 - \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 + \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right) \right]} \times \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \right] \left[\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} + \frac{N\alpha_{\parallel} \alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) \right]$$

$$a_2 = \left(\frac{N^2 \alpha_{\perp}^2}{2\varepsilon_0^2} \right) \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \left(2 - \frac{27l}{16a} \right) + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left[\alpha_{\perp} \left(2 - \frac{23l}{8a} + \frac{63l^2}{64a^2} \right) - \alpha_{\parallel} \left(2 - \frac{43l}{16a} + \frac{27l^2}{32a^2} \right) \right] + \frac{N^2 \alpha_{\parallel}^2 \alpha_{\perp}}{\varepsilon_0^2} \left(\frac{3l}{16a} \right) \left(1 - \frac{l}{2a} \right) \left(1 - \frac{3l}{4a} \right)}{\left[1 - \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right) \right] \left[1 + \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right) \right]} \times \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right) \right] \left[\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} + \frac{N\alpha_{\parallel} \alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) \right]$$

$$a_3 = \left(\frac{N\alpha_{\perp}^2}{2\varepsilon_0^2} \right) \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \left(\frac{9l}{4a} - 2 \right) + \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{2a} \right) \left[\alpha_{\perp} \left(\frac{9l}{8a} - 1 \right) + \alpha_{\parallel} \left(\frac{5}{2} - \frac{27l}{12a} \right) \right] - \frac{N^2\alpha_{\perp}^2\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0^2} \left(\frac{3l^2}{16a^2} \right) \left(1 - \frac{3l}{4a} \right)}{\left[1 - \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{4a} \right) \right] \left[1 + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{2a} \right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a} \right) \right]} \times \left[\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} + \frac{N\alpha_{\parallel}\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{3l}{4a} \right) \right]$$

$$\beta_1 = \frac{N(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})}{\varepsilon_0 \left[1 + \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a} \right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_{\perp}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{4a} \right) \right]}$$

$$\beta_3 = \frac{-N(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})}{\varepsilon_0 \left[1 + \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(\frac{l}{2a} \right) \right] \left[1 - \frac{N\alpha_{\parallel}}{\varepsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a} \right) \right]}$$

n_{\parallel} est supposé supérieur à n_{\perp} et les quantités $\langle \theta^2 \rangle$, $\langle \psi^2 \rangle$, $\langle \delta\theta^2 \rangle$ sont supposées suffisamment faibles pour que n_3 soit l'indice le plus élevé.

Dans ce cas, la direction principale relative à n_3 , qui est la direction du grand axe de l'ellipsoïde des indices, ou encore la bissectrice de l'angle entre les axes optiques, fait avec la normale aux couches l'angle ϕ_3 qui, au deuxième ordre en θ , est égal à :

$$\phi_3 = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2 + \frac{N}{\varepsilon_0} \alpha_3 \alpha_2 \left(1 - \frac{3l}{4a} \right)} \theta = K_1 \theta \quad (4.4)$$

En négligeant les termes du troisième ordre $\langle \psi^2 \rangle \theta$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle \theta$, cette expression devient :

$$\phi_3 = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} + \frac{N}{\varepsilon_0} \alpha_{\parallel} \alpha_{\perp} \left(1 - \frac{3l}{4a} \right)} \theta = K_2 \theta \quad (4.5)$$

La constante K_2 est positive et différente de l'unité si :

$$n_{\parallel} > n_{\perp} \quad \text{et} \quad \alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp};$$

le grand axe de l'ellipsoïde des indices ne coïncide pas avec la direction moyenne des molécules.

Quant aux directions des axes optiques, deux cas peuvent se produire :

— le plan des axes optiques est parallèle à yOz si :

$$n_2 < n_1 < n_3.$$

L'angle $2V$ entre les axes optiques est alors tel que :

$$V \simeq \left(\frac{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 - 1}{1 - \left(\frac{n_1}{n_3}\right)^2} \right)^{1/2} \simeq \left(\frac{(a_1 - a_2)\theta^2 + \beta_1 \langle \Psi^2 - \delta\theta^2 \rangle}{1 - \left(\frac{n_{\perp}}{n_{\parallel}}\right)^2} \right)^{1/2}$$

— le plan des axes optiques est perpendiculaire à yOz si :

$$n_1 < n_2 < n_3.$$

L'angle V est alors égal à :

$$V \simeq \left(\frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - 1}{1 - \left(\frac{n_2}{n_3}\right)^2} \right)^{1/2} \simeq \left(\frac{(a_2 - a_1)\theta^2 + \beta_1 \langle \delta\theta^2 - \Psi^2 \rangle}{1 - \left(\frac{n_{\perp}}{n_{\parallel}}\right)^2} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

Les développements effectués ci-dessus mettent en évidence deux contributions au caractère biaxe des smectiques C.

— La première a une origine statique :

les termes a_1 , a_2 et a_3 proviennent de l'évolution avec la température des caractéristiques géométriques moyennes : l'angle θ intervient ainsi par la distance entre plans ($d = l \cos \theta$), par le grand axe ($a/\cos \theta$) de l'ellipse exclue du plan origine (Figure 2) et par l'angle θ que font avec Oy et Oz les directions propres $O\eta$ et $O\zeta$ du tenseur des polarisabilités moyennes.

— La seconde a une origine dynamique :

l'anisotropie des fluctuations d'orientation qui fait que les quantités $\langle \psi^2 \rangle$ et $\langle \delta\theta^2 \rangle$ sont différentes.

Le milieu est donc biaxe même si l'anisotropie des fluctuations est négligée ; dans une telle hypothèse, le caractère biaxe résulterait de la prise en compte, dans le calcul de la matrice (ϵ) (formule 3.6) de deux matrices uniaxes d'axes principaux différents :

(T) pour laquelle l'axe de symétrie est Oz , et

(A) pour laquelle l'axe de symétrie est $O\zeta$.

Seul l'effet statique intervient dans l'orientation de l'ellipsoïde des indices et donc de la direction de la bissectrice de l'angle que forment les axes optiques.

Par contre, les effets statique et dynamique interviennent tous deux dans les valeurs des indices et de l'angle entre les axes optiques.

5 ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES PRES D'UNE TRANSITION $S_A \rightleftharpoons S_C$

Pour les phases smectiques A, leur symétrie (§2.3) conduit à la forme suivante du tenseur (ϵ):

$$(\epsilon) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \epsilon_1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

avec

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right)},$$

$$\epsilon_3 = \epsilon_0 \frac{1 + \frac{N\alpha_3}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_3}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right)},$$

qui donne, à la température de transition T_c les indices principaux ordinaire et extraordinaire suivants:

$$n_0 = \left(\frac{1 + \frac{N\alpha_0}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{4a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_0}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{4a}\right)} \right)^{1/2} \simeq n_{\perp} (1 + \frac{1}{2} \beta_1 \langle \psi_0^2 \rangle) \quad (5.1)$$

$$n_e = \left(\frac{1 + \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0} \left(\frac{l}{2a}\right)}{1 - \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{l}{2a}\right)} \right)^{1/2} \simeq n_{\parallel} (1 + \beta_3 \langle \psi_0^2 \rangle) \quad (5.2)$$

En général, les phases smectiques A sont uniaxes positives ($n_e > n_0$).¹² Ceci entraîne l'inégalité:

$$\alpha_e - \alpha_0 + \frac{N\alpha_e \alpha_0}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{3l}{4a}\right) > 0 \quad (5.3)$$

Pour le smectique C, dans une zone suffisamment proche de la transition, l'indice n_3 est, par continuité avec le smectique A, l'indice le plus grand. La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est donc la direction principale relative à n_3 . Cette direction fait avec l'axe Oz un angle ϕ_3 qui, dans un

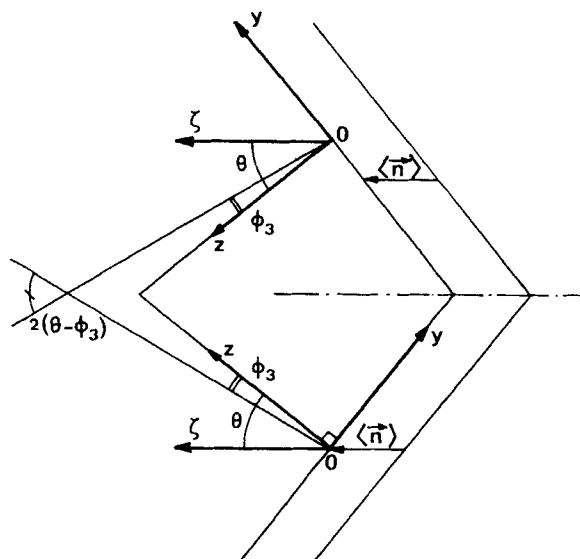


FIGURE 3 Deux monodomains smectiques C juxtaposés; mesure directe de $\theta - \phi_3$.

Dans le cas d'une transition du second ordre $S_A \rightleftharpoons S_C$, la même démarche peut évidemment être utilisée. Il est cependant possible de la modifier comme suit: α_{\parallel} et α_{\perp} sont déterminés comme ci-dessus. l et a sont mesurés à la transition $S_A \rightleftharpoons S_C$.

La mesure des indices n_0 et n_e à la transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ fournit, par les relations (5.1) et (5.2), les polarisabilités moyennes à la transition α_0 et α_e , qui conduisent par (2.6) au paramètre d'alignement à la transition $\langle \psi_0^2 \rangle$.

La mesure, à une température déterminée, de l'angle d'inclinaison de la bissectrice des axes optiques ϕ_3 (5.4) permet de calculer l'angle d'inclinaison θ des molécules dans le smectique C.

La mesure de l'angle entre les axes optiques permet de déduire de (5.8) la quantité $b_1 - b_2$.

La mesure des indices principaux fournit les quantités b_1 , b_2 , et $b_1 + b_2$. Les deux paramètres d'alignement peuvent alors être déterminés.

Près d'une transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ du second ordre, de telles mesures permettent d'accéder aux variations des paramètres d'alignement avec l'angle d'inclinaison θ donc avec la température.

Pour contrôler ces précisions, il est possible de vérifier si la valeur du rapport V/θ est, dans la limite d'angles d'inclinaison faibles, indépendante de la température.

Il est donc possible de vérifier expérimentalement certaines des relations proposées et de contrôler le bien fondé des approximations.

7 AMELIORATIONS POSSIBLES DU MODELE

Le calcul exposé ici suppose que les oscillations des molécules sont indépendantes: les corrélations entre les orientations sont négligées. Afin d'avoir un modèle plus correct, il faudrait en tenir compte. Le calcul est complexe; il peut cependant être effectué simplement dans l'hypothèse où, dans un domaine de dimensions grandes devant ρ , les molécules sont quasi parallèles. Les résultats ont alors la même forme que précédemment, les coefficients β_1 et β_3 qui interviennent dans les expressions des indices et de l'angle que font les axes optiques entre eux deviennent:

$$\beta'_1 = \beta_1 \left(1 + \frac{N}{\varepsilon_0} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \frac{1 - \frac{l}{2a}}{1 - \frac{N}{\varepsilon_0} \alpha_{\parallel} \left(1 - \frac{l}{2a} \right)} \right)$$

$$\beta'_3 = \beta_3 \left(1 - \frac{N}{\varepsilon_0} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \frac{\frac{l}{4a}}{1 - \frac{N}{\varepsilon_0} \alpha_{\perp} \frac{l}{4a}} \right)$$

La prise en compte des corrélations d'orientation peut être nécessaire dans l'exploitation de mesures expérimentales; par contre, elle ne change en rien l'analyse des origines statique et dynamique du caractère biaxe des smectiques C.

8 CONCLUSION

Le modèle moléculaire simple considéré ici rend compte du caractère biaxe des smectiques C. Il lui attribue deux origines: l'une, statique, la structure lamellaire et l'inclinaison des molécules par rapport à ces strates; l'autre, dynamique, l'anisotropie des fluctuations d'orientation des molécules.

Du modèle se déduisent des relations d'une part entre les positions des axes principaux diélectriques et des paramètres structuraux statiques et, d'autre part, les indices de réfraction (et l'angle que font les axes optiques entre eux) et les caractéristiques statiques et dynamiques de la structure.

Après détermination des polarisabilités moléculaires principales, les deux degrés d'ordre d'alignement des molécules peuvent être déduits de grandeurs observables par les techniques de l'optique.

Remerciements

Les auteurs sont reconnaissants aux organisateurs et professeurs de l'Ecole d'Eté de Physique théorique des Houches (août 1973; Molecular Fluids), pour la valeur et la variété des enseignements qui ont permis d'aborder plus aisément les problèmes posés par les cristaux liquides. Ils expriment leur profonde gratitude à Monsieur P. G. de Gennes pour de judicieux conseils et à Messieurs G. Durand et Y. Galerne pour de fructueuses discussions.

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la D.G.R.S.T.; que cet organisme en soit remercié.

Bibliographie

1. A. Saupe, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **7**, 59 (1969)
2. T. R. Taylor, J. L. Fergason et S. L. Arora, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 359 (1970).
3. T. R. Taylor, S. L. Arora et J. L. Fergason, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 722 (1970).
4. P. G. De Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press) (1974).
5. F. Volino, A. J. Dianoux et H. Hervet, *J. de Phys.* **37**, C3-55 (1976).
6. G. R. Luckhurst, Colloque franco-britannique sur les Cristaux Liquides, Gif-sur-Yvette, 22 avril 1974.
7. P. G. De Gennes, *C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **B274**, 758 (1972).
8. W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **A105**, 370 (1924).
9. H. E. J. Neugenbauer, *Can. J. of Phys.* **32**, 1 (1954).
10. H. S. Subramanyam et D. Krisnamurti, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **22**, 239 (1973).
11. T. L. Hill, *Statistical Mechanics* (McGraw-Hill Book Company) (1956).
12. G. Friedel, *Ann. de Phys.* **9**, 273 (1922).
13. I. G. Chistyakov et W. M. Chaikowsky, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **7**, 269 (1969).