

I.1 Découverte historique

De nombreux corps purs organiques présentent une ou plusieurs phases intermédiaires entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope^[1]. Ces phases thermodynamiquement stables sont appelées mésophases (du grec *mésos* = intermédiaire) ou cristaux liquides, et les molécules qui les constituent des mésogènes.

La température de transition de phases à une pression donnée est propre à la nature physique et chimique d'un composé donné. En science, la mesure de la température de fusion d'un composé pur à pression atmosphérique est un outil de caractérisation permettant d'obtenir de l'information sur la nature et la pureté d'un échantillon. C'est en 1888 que Friedrich Reinitzer, un botaniste autrichien qui s'intéressait à la fonction du cholestérol dans les plantes observe que cette molécule présentait deux points de fusion, et que lors de la première fusion à 145 C° le liquide obtenu était opaque et laiteux, et qu'il ne devenait clair et translucide qu'au delà d'un deuxième point de fusion à 178.5C°^[2]. Cette observation lui a donné l'idée d'une fusion en deux étapes et donc l'hypothèse d'un nouvel état de la matière thermodynamiquement stable^[3]. Reinitzer, intéressé par ce comportement extraordinaire, partagea ses conclusions avec le physicien allemand Otto Lehmann. Ce dernier analysa des produits envoyés par Reinitzer au moyen d'un microscope à lumière polarisée équipé d'une platine chauffante de sa propre conception. Dès lors, en 1889 ses recherches ont abouti à un article dans lequel le terme cristaux coulants apparut^[4]. A la suite d'un grand nombre d'observations de substances naturelles et de composés synthétisés, Lehmann confirma l'alliance de la fluidité aux propriétés optiques caractéristiques des cristaux. Ces observations ont permis l'évolution du terme utilisé, de liquide cristallin en 1890^[5], jusqu'à la définition actuelle, depuis 1900, de cristaux liquide^[6].

Un dernier nom est attaché à l'établissement de la première classification des différents cristaux liquides existants ; c'est celui de Georges Friedel, cristallographe français qui introduisait en 1922 une nomenclature et une classification des cristaux liquides dans un article des annales de physique intitulée « Les états mésomorphes de la matière ». Bien que les liquides et phases liquides cristallines soient largement utilisés dans le domaine, Friedel préférait l'utilisation des termes mésophase (phase intermédiaire entre le liquide et le solide) et mésogène (qui génère une mésophase). Il proposa de plus l'appellation phase mésomorphe (du grec *mésos* = intermédiaire et *morphe* = forme) pour tous les états cristaux liquides.

Et depuis, le terme cristal liquide se généralise et il désigne à l'heure actuelle toutes les molécules, également dénommées mésogènes, qui présentent des phases fluides intermédiaires entre la phase cristalline ordonnée et le liquide isotrope^[7].

I.2 Notion d'ordre moléculaire dans les états mésomorphes

La matière existe sous trois états différents : solide, liquide et gazeux. Une variation de température provoque son passage d'un état à un autre.

A l'état solide les molécules sont fixés aux nœuds du réseau cristallin et occupent des positions avec des orientations bien définies ; ce qui assure à la matière un arrangement très régulier ; donc Un cristal est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position.

A l'état liquide, les molécules peuvent se mouvoir dans les trois directions de l'espace et tourner sur elles même. Ainsi, la position et l'orientation des molécules ne restent pas fixes. Elle est aléatoire. Cet état est dit **isotropique**^[8].

L'état cristal-liquide (figure1), appelée phase mésomorphe ou mésophase, est caractérisée par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel, les molécules sont libres de se déplacer comme à l'état liquide, mais elles possèdent une tendance à s'organiser pour rester orientées selon une direction privilégiée.

Par conséquent :

- Comme dans les solides, les molécules de cristal liquide ou mésogène peuvent s'organiser en domaines monocristallins.
- Comme dans les liquides, les molécules de cristal liquide peuvent glisser les unes contre les autres jusqu'à prendre la forme du récipient qui les renferme^[9].

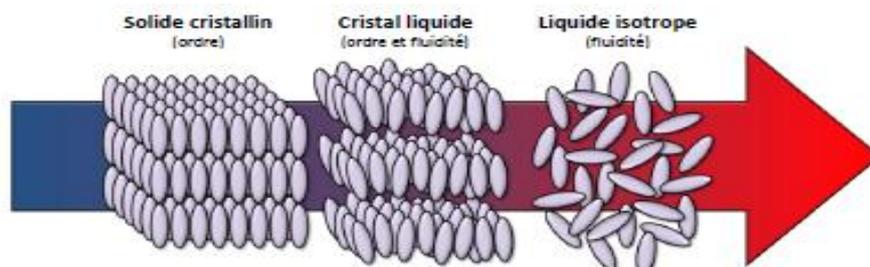


Figure 1 : Représentation de l'agencement des molécules à l'état solide, cristal liquide et liquide

I.3 Définition d'un mésogène

Les molécules susceptibles de s'organiser pour former un cristal liquide ou une mésophase sont qualifiées de mésogènes et peuvent être décrits par leur forme géométrique.

D'une manière générale, pour qu'une molécule puisse induire des mésophases ; elle doit être constituée de deux parties distinctes (figure 2) : un cœur rigide le plus souvent constitué de deux cycles aromatiques reliés par une structure de pont X et substitués par une partie flexible constituée généralement d'une ou plusieurs chaîne paraffiniques souples (R, R'), le cœur rigide permet l'introduction de l'anisotropie géométrique^[10].

Les cycles aromatiques constituant la partie rigide du mésogène sont généralement des noyaux benzéniques ; cependant ils peuvent comporter aussi des hétéroatomes, le groupement x constituant le pont entre les cycles aromatiques peut comporter un groupement : acétylène, azo ou azoxy^[11]....etc.



Figure 2 : Exemples des constituants des mésogènes.

I.4 Propriétés physiques des mésophases

I.4.1 Biréfringence et anisotropie diélectrique :

L'anisotropie (contraire d'isotropie) est la propriété d'être dépendant de la direction ou de l'orientation. Un matériau anisotrope pourra présenter différentes caractéristiques selon son orientation.

Les mésogènes sont caractérisés par un état intermédiaire entre la phase cristalline, où règnent un ordre de position tridimensionnel et la phase liquide où aucun ordre n'existe. Grâce à leur ordre de position partiel, les mésogènes possèdent les propriétés d'anisotropie c'est à dire que leurs propriétés sont dépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurés.

La biréfringence est aussi une propriété caractéristique des cristaux liquides ou mésogènes vis-à-vis de la lumière. Leur effet principal est de diviser en deux un rayon lumineux qui les pénètre.

Du point de vue de la cristallographie, les cristaux liquides biréfringents ne transmettent pas de la même façon les rayons lumineux selon leur polarisation, ils ont les propriétés de double réfraction^[12].

I.4.2 Propriétés optiques

Polariser la lumière revient à donner une direction spécifique au champ électrique qui la constitue. En effet, la lumière naturelle n'est pas polarisée : elle se propage dans toutes les directions ; la direction du champ électrique est donc aléatoire. Si la lumière traverse un milieu dit polariseur, celle-ci ne sera transmise que selon un plan appelé Plan de polarisation. Les cristaux liquides ont de telles propriétés polarisantes qui sont utilisées pour l'affichage^[13].

I.4.3 Propriétés élastiques

Toute déformation élastique d'une phase cristal liquide peut se décomposer en trois déformations fondamentales : la déformation en éventail, la déformation en torsion, et la déformation en flexion. À chacune de ces déformations est associée une constante élastique K. Il est donc facile de déformer un cristal liquide^[14].

I.5 Classification des cristaux liquides

La grande variété de cristaux liquides découverts jusqu'à présent peut nous amener à les classer de différentes manières. La plus importante de ces classifications tient compte de la façon dont les mésophases sont obtenues. On distingue alors trois groupes :

- Les cristaux liquides thermotropes où l'apparition des mésophases est provoquée par un changement de la température,

- Les cristaux liquides lyotropes lorsque les mésophases se forment en présence d'un solvant (polaire ou apolaire) et s'organisent en fonction de la concentration
- Les cristaux liquides amphotropes^[15] où les deux processus sont cumulés.

Une autre méthode de classification est basée sur la masse molaire des composés. On distingue ainsi les cristaux liquides de bas poids moléculaire, les polymères de grande masse molaire et les macromolécules fractales (ou de forme arborée) nommées dendrimères^[16].

I.5.1 Les cristaux liquides lyotropes

Les cristaux liquides lyotropes atteignent leur phase cristal liquide par interaction avec le solvant (et non par changement de température). Ce sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'une partie lyophile (attiré par le solvant) et d'une partie lyophobe (repoussé par le solvant) Le solvant n'a pas simplement pour effet de « diluer » la phase cristalline liquide, il participe à l'organisation du matériau, ceci créé la formation de micelles (figure 3) ou les parties lyophobes se regroupent ensemble et les parties lyophiles s'étendent dans le solvant^[17].

De nombreuses molécules amphiphiles en solution montrent des phases lyotropes. Le savon est un exemple typique d'un cristal liquide lyotrope, ces composés sont d'un grand intérêt scientifique vu leur abondance dans les membranes biologiques, en particulier les membranes cellulaires^[18].

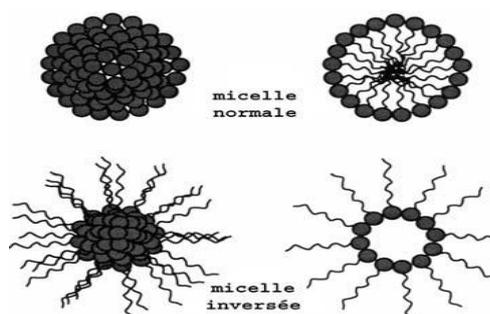


Figure 3 : Formation des micelles dans un cristal liquide lyotrope.

I.5.2 Les cristaux liquides amphotères

Cette classe de mésophases est constituée de molécules ayant une partie lipophile et une partie hydrophile^[19].

Le composé mésomorphe étudié dans la thèse étant thermotrope ; cette famille de mésogène va être présentée plus en détails.

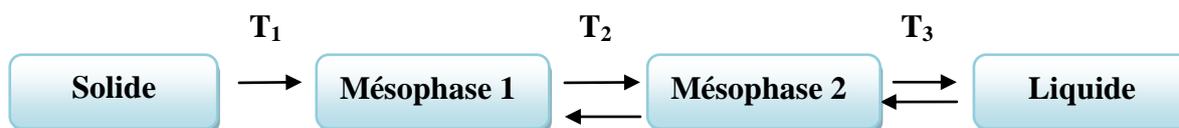
I.5.3 Les cristaux liquides thermotropes

L'état liquide-cristallin est défini comme l'état de la matière où les molécules ont une orientation ordonnée, mais sont en mouvement dynamique. Dans le processus de fusion d'un cristal liquide, il y a une brisure par étapes de l'ordre rotationnel, positionnel, et orientationnel.

les étapes de cette brisure se passent à mesure que la température augmente, produisant une variété d'états intermédiaires thermodynamiquement stables, entre le solide et le liquide. Cette collection de phases constitue l'état mésomorphe thermotrope^[20].

Les mésophases thermotropes qui sont formées au chauffage et au refroidissement sont thermodynamiquement stables et sont appelées phases énantiotropes, tandis que les phases formées au refroidissement sont métastables et sont appelées phases monotropes^[21].

Dans le cas des cristaux liquides thermotropes, l'apparition d'une mésophase est liée à un changement de température. La transition solide-mésophase est alors appelée : « point de fusion » et la transition mésophase-liquide isotrope, « point de clarification ou isotropisation ».



$$T_1 < T_2 < T_3$$

Figure 4 : comportement général des mésophases thermotropes.

I.5.3.1 Nature des mésogènes thermotropes

Les composés thermotropes se distinguent par la forme des molécules qui les constituent. Ces molécules peuvent être de forme calamitiques ou discotiques.

I.5.3.1.1 Les mésogènes calamitiques

Les mésogènes calamitiques (figure 5), (du grec *calamos* : roseau) sont des molécules de forme allongée, c'est-à-dire plus longue que large de façon significative. En général ils sont rigides en leur centre et possèdent une partie flexible en leurs extrémités^[22].

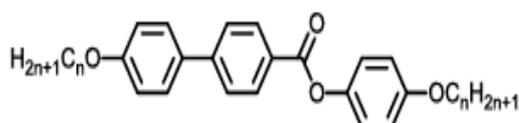




Figure 5 : Exemple de mésogène calamitique.

I.5.3.1.2 Les mésogènes discotiques

Les cristaux liquides discotiques sont de forme circulaire et sont habituellement représentés par un disque (figure 6). Leur noyau central est entouré de chaînes latérales flexibles, de longueurs variables. Le cœur rigide n'est pas forcément de grande symétrie^[23].

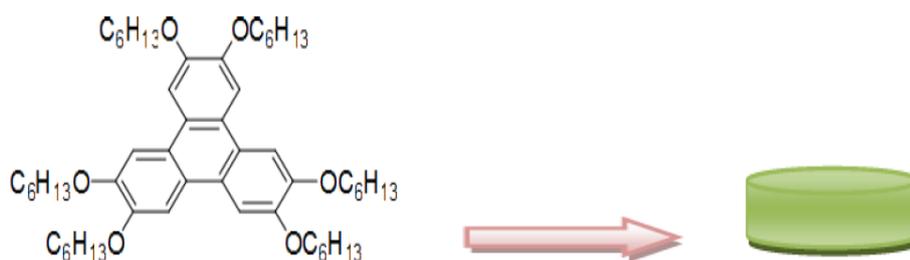


Figure 6 : Représentation schématique d'un mésogène discotique : l'hexahexyltriphénylène .

I.5.3.1.3 Les mésogènes « Bent-Core » : bananes

Les mésogènes de type « bent-core » ou en arc (figure 7), possèdent des phases qui peuvent sembler analogues aux mésophases des mésogènes calamitiques de par leur orientation ordonnée et leur ordre positionnel^[24] .

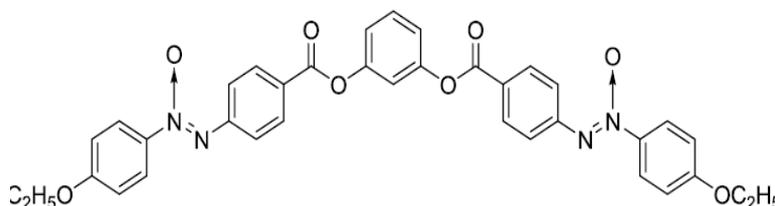


Figure 7 : premier mésogène de type bananes synthétisé par Vorlander .

I.5.3.2 Type des mésophases thermotropes

En 1922, Georges Friedel^[25] propose une classification des mésophases en trois catégories: nématique, smectique et cholesterique.

I.5.3.2.1 Mésophase nématique

La phase nématique notée N correspond à l'état le moins ordonné des phases cristallines. Les molécules sont en moyenne alignées avec leurs axes longs orientés suivant une même direction définie par le directeur n (figure 8). Cette phase présente donc uniquement un ordre orientationnel à longue portée qui la distingue d'un liquide conventionnel. Le terme nématique provient du mot grec *nematos* signifiant « fil ». En microscopie optique à lumière polarisée (MOP), des lignes noires ressemblant à des fils sont souvent observées.

La phase nématique est fluide, conséquence de l'absence d'ordre positionnel à longue portée. Les phases nématiques peuvent être constituées par des molécules de forme allongée (phase nématique calamitique) ou de disque (phase nématique discotique). Ces derniers peuvent de plus s'auto-organiser en colonnes qui s'alignent parallèlement entre elles^[26].

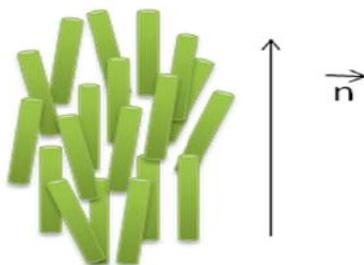


Figure 8 : représentation de la phase nématique.

I.5.3.2.2 Mésophase smectique

Par rapport aux phases nématiques, les phases smectiques (Figure 9) présentent un ordre d'orientation ainsi qu'un ordre positionnel et les molécules dans ces phases sont organisées en couche. Ces structures les rendent moins fluides que la phase nématique.

Il existe un nombre très important de phases smectiques. Les plus fréquemment rencontrées sont la smectique A, notée SA, et la smectique C, notée SC^[27]

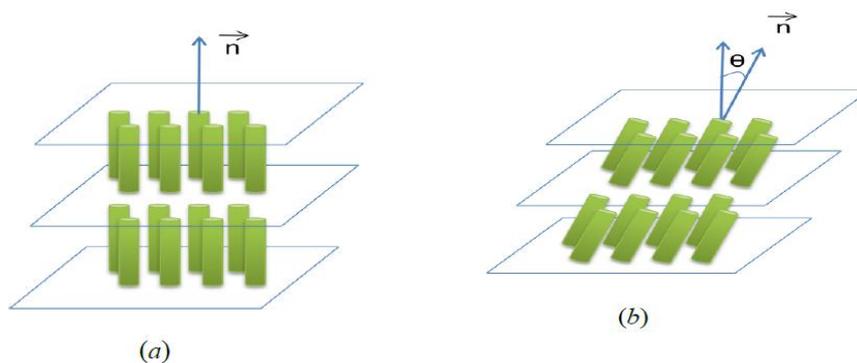


Figure 9 : modèles structurels des phases smectiques A (a) et smectique C (b).

I.5.3.2.3 Mésophase cholesterique

La phase cholesterique est une phase nématique chirale (notée aussi N^*). Elle est caractérisée par son organisation en hélice, dont l'axe de torsion est perpendiculaire au directeur. Le pas de cette hélice peut être soit droit soit gauche, et peut varier entre 100 nm et plusieurs microns^[28].

La phase peut être assimilée à un assemblage de couches nématiques, dont le directeur tourne autour d'un axe perpendiculaire.

Les couches montrées dans la figure 10 n'ont toutefois pas d'existence réelle et sont destinées à schématiser l'organisation moléculaire.

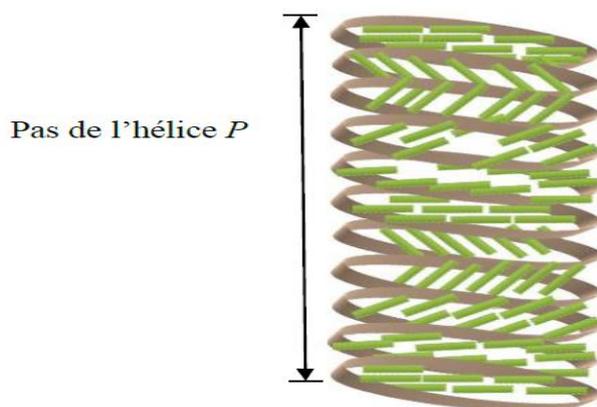


Figure 10 : Représentation schématique d'une phase cholesterique.

I.5.3.2.4 Mésophases colonnaires

La phase colonnaire se compose de disques qui s'empilent les uns sur les autres pour former des colonnes qui constituent un réseau bidimensionnel régulier. Plusieurs types de phases colonnaires ont été identifiés : par exemple, la phase colonnaire hexagonale (Col_h) (figure 11), la phase colonnaire rectangulaire (Col_r) et la phase colonnaire oblique (Col_{ob}). Ces phases se

distinguent par la différence de classement de symétrie du réseau bidimensionnel des colonnes et par l'ordre ou le désordre de l'empilement des disques^[29].



Figure 11: Modèle structurel de la phase Colonnaire hexagonale : a) Colh ordonnée, b) Colh désordonnée.

I.6 Polymères cristaux liquides

Les polymères mésomorphes sont le résultat de l'association d'une chaîne polymérique et de groupements mésogènes. Suivant la disposition des motifs mésogènes dans le polymère, on distingue :

- Les polymères linéaires (Figure12) (ou à chaîne principale) constitués de groupes mésogènes et de segments flexibles alternant le long de la chaîne polymérique
- Les polymères à chaînes latérales dans lesquels les mésogènes sont fixés sur un squelette polymérique par l'intermédiaire d'un espacer flexible. Les unités mésomorphes (le plus souvent calamitiques^[30] mais il en existe aussi de types discotiques^[31]) sont fixées de manière pendante et sont espacées invariablement sur le squelette .

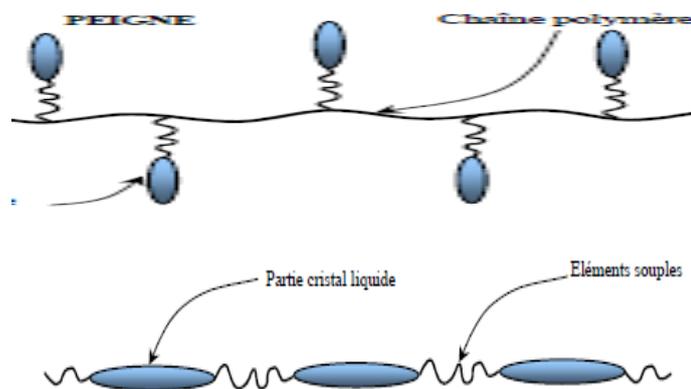


Figure 12 : Représentation d'un polymère à chaîne principale et latérale.

I.7 Application

Depuis leur découverte en 1888, par le botaniste Friedrich Reinitzer avec l'aide du cristallographe Otto Lehmann, les cristaux liquides ont eu un attrait scientifique croissant dans de nombreux domaines comme la chimie, la physique, ou encore la biologie. Ils touchent ainsi des milieux comme la cosmétologie, les détergents, l'optoélectronique, ou les biomatériaux.

Les cristaux liquides sont présents dans la vie de tous les jours et continuerons à être largement utilisés dans le futur. En effet, ils ont su s'imposer dans de nombreuses applications telles que:

- L'utilisation des cristaux cholestériques comme détecteurs de température.
- En médecine, les cristaux liquides se révèlent très efficaces pour réaliser une vraie carte de températures du corps, en transformant les rayons infrarouges émis par la chaleur corporelle en couleurs visibles. On peut ainsi détecter des tumeurs, qui ont une température élevée.
- La technologie LCD (de l'anglais « *Liquid Crystal Display* ») est très certainement l'application la plus connue des matériaux liquides-cristallins. Les propriétés de biréfringence ainsi que la grande sensibilité face à un stimulus externe (champ électrique par exemple) sont les caractéristiques exceptionnelles faisant des cristaux liquides des composés qui conviennent particulièrement bien pour l'élaboration de tels dispositifs d'affichage^[32].
- Les polymères liquides-cristallins sont utilisés pour la conception de matériaux à haute résistance, comme le Kevlar (composante essentielle des gilets pare-balles)^[33].
- il est aussi possible de retrouver les cristaux liquides sur des logos, et des billets de banque .
- s'organisent selon leurs concentrations dans l'eau^[34]. Plusieurs autres applications sont en développement : des études sur la réalisation de muscles artificiels ont été décrites^[35].

De plus, il est intéressant de noter que les cristaux liquides sont omniprésents dans la nature. Plusieurs composés biologiques présentent effectivement des mésophases, notamment sur certaines ailes d'insectes, écailles de poissons, bave d'escargots, carapaces. Les filaments musculaires et les membranes cellulaires possèdent eux aussi des caractéristiques analogues.

Il en est de même pour la molécule d'ADN, qui est capable de s'auto-assembler et former des phases mésomorphes lyotropes^[36]. Les structures liquides-cristallines de ces systèmes biologiques sont susceptibles d'avoir un rôle fonctionnel important^[37].

I.8 Identification des propriétés des mésophases

Actuellement, l'analyse des propriétés mésomorphes ne pose pas trop de problèmes. Depuis les premières découvertes de Reinitzer, ont été développées et appliquées des nouvelles méthodes d'identification et de caractérisation de mésophases. Grâce à celles-ci, des nouvelles classes de phases liquides cristallines ont été découvertes. Actuellement on utilise dans ce domaine quatre méthodes standards :

1. la Microscopie optique entre polariseurs croisés (MOP),
2. l'analyse calorimétrique différentielle (DSC),
3. l'analyse par diagramme de phase binaire (méthode de Sackmann – Demus),
4. la Diffraction des rayons X (RX).

Une courte explication de chacune de ces techniques est présentée ci-dessous.

I.8.1 La Microscopie optique entre polariseurs croisés (MOP)

L'analyse d'un produit, qui peut posséder une mésophase, commence par des observations au microscope sous lumière polarisée. Une des propriétés des cristaux liquides est la biréfringence, en d'autres termes, les cristaux liquides possèdent deux indices de réfraction. Quand un rayon à incidence normale traverse un matériau biréfringent, il se divise en deux rayons réfractés : un rayon ordinaire, qui prolonge le rayon incident, et un rayon extraordinaire qui est dévié en traversant l'objet. En mesurant les ondes émergentes on trouve donc deux indices, qui caractérisent le produit et permettent l'identification par microscopie optique^[32]. Cependant, on ne peut pas observer le phénomène de biréfringence si la lumière n'est pas polarisée avant de traverser la couche de produit. Par contre, en appliquant une lumière polarisée, on observe que le plan de polarisation tourne en même temps que le directeur des molécules du cristal liquide, les rayons réfractés se déplacent à des vitesses différentes en générant une interférence entre deux ondes, et finalement une image éclairée ou colorée se crée. C'est la texture^[38].

I.8.1.1 Identification de la phase liquide isotrope

Les mésogènes dans la phase isotrope (figure13) sont disposés aléatoirement. Au MOP cette phase apparait complètement noire puisqu'elle ne possède aucune biréfringence

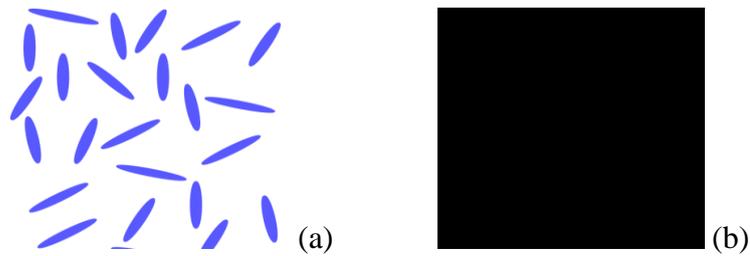


Figure 13 : (a) représentation de la phase liquide isotrope ; (b) phase isotrope vue en MOP.

I.8.1.2 Identification de la phase nématique (N)

Dans cette mésophase, les mésogènes sont orientés selon une direction préférentielle. Un vecteur directeur \vec{n} , est défini pour qualifier cette orientation dans un espace tridimensionnel. La phase N forme des filaments noirs (figure14) qui sont dû à l'orientation du vecteur directeur dans l'axe de l'un ou l'autre des polariseurs. Ces filaments caractéristiques sont nommés de brosses de Schlieren^[39].

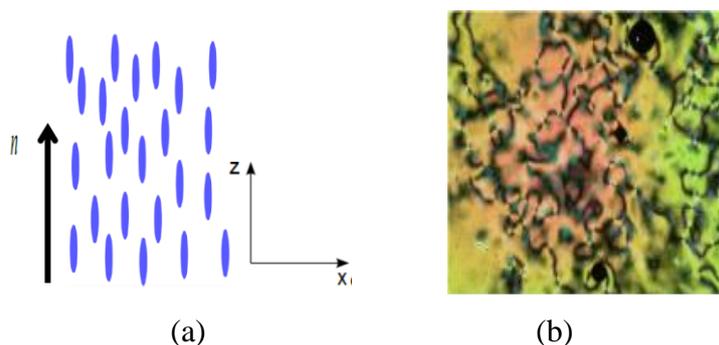


Figure 14: (a) Représentation d'un domaine de la phase nématique dans le plan (x, z);
(b) Texture en Schlieren typique vue en MOP

I.8.1.3 Identification de la phase smectique A

Dans la phase SmA (figure 15), les mésogènes sont, tout comme dans la phase N, orientés le long du vecteur directeur n . Par contre des couches sont formées dans les plans perpendiculaires au vecteur directeur.

La phase SmA forme des patrons triangulaires ressemblant à des cristaux. Ces patrons peuvent arborer différentes couleurs en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Cette texture caractéristique à la phase SmA est formée de ce que l'on appelle : des coniques focales^[40]

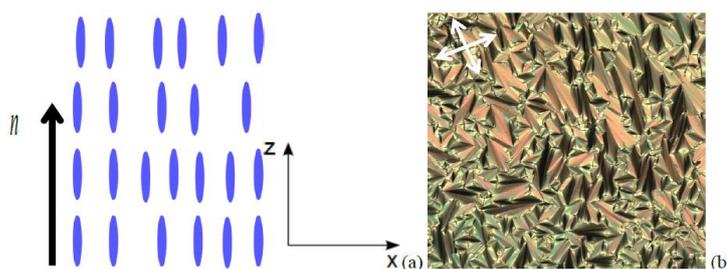


Figure 15 : (a) Représentation d'un domaine de la phase SmA dans le plan (x, z);
(b) Texture en coniques focales typique vue en MOP.

I.8.1.4 Identification de la phase cholesterique

les textures en « empreintes digitales » ou les textures de Grandjean s'observent dans les phases cholesteriques^[41].



Figure 16 : Texture à empreintes digitales (phase cholesterique) vue en MOP.

I.8.2 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une méthode d'analyse destinée aux études de comportement thermique des produits. Cette technique permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques comme les températures de transition de phases et les enthalpies liées à ces transitions.

Le principe de fonctionnement de la DSC (figure17) est simple, la référence et l'échantillon sont chauffés à vitesse constante. Lorsqu'il y a transition de phases avec différence d'enthalpie, l'appareil pour conserver constante la température dans les deux systèmes doit ajuster la quantité de chaleur à fournir à l'échantillon^[42].

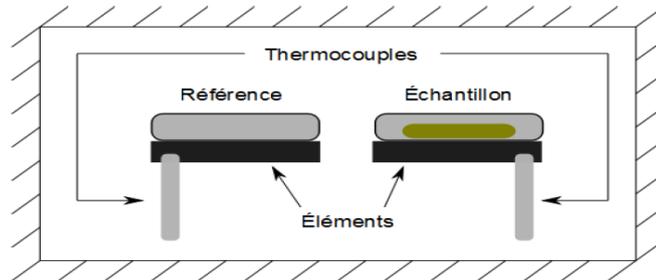


Figure 17 : Représentation schématique du fonctionnement d'un appareil DSC.

Pour l'échantillon on a besoin de quelques milligrammes de produit placé dans une capsule inerte, semblable à celle de référence. Les capsules sont maintenues à la même température dans un appareil contrôlé par un système électronique. Un changement d'enthalpie liée à une transition de phase ou un changement de chaleur spécifique de l'échantillon est également enregistré. Le résultat est visualisé sur un graphe (Figure18) où on distingue des pics qui correspondent à des transitions de phases^[43].

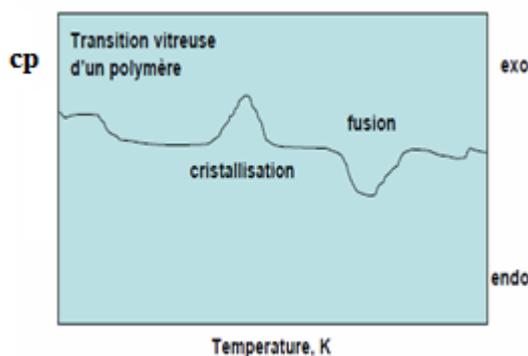


Figure 18 : Exemple d'un thermogramme DSC.

I.8.3 Analyse par diagramme de phase binaire

Différents produits présentant la même mésophase possèdent des textures semblables. Sackmann^[44] et Demus ont alors trouvé qu'en mélangeant deux produits, dans le cas où les mésophases sont miscibles l'une dans l'autre, on ne peut pas distinguer leurs frontières, elles possèdent la même organisation moléculaire. Alors si un des produits a une mésophase déjà

connue, il peut être utilisé pour identifier la phase mésomorphe inconnue d'après les observations au microscope. Il faut remarquer que l'immiscibilité des mésophases n'élimine pas pour autant l'hypothèse que les deux mésophases analysées possèdent la même structure. Cette technique, nommée méthode des mélanges, n'apporte un résultat positif que lorsque la miscibilité totale est observée. Cette sélectivité est de faible efficacité pour des mésophases plus compliquées et exige de compléter le résultat par une autre analyse.

I.8.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (RX) est à présent la méthode de base de caractérisation structurale des mésogènes.

Les molécules dans la mésophase sont organisées d'une certaine façon et chaque mésophase possède sa propre symétrie. Ainsi les règles standard de cristallographie s'appliquent à sa structure. Toutefois le désordre intrinsèque à toute mésophase ne permet que de déterminer l'arrangement supramoléculaire et à la limite inter-moléculaire, mais ne permet en aucun cas de déterminer les positions atomiques comme dans toute expérience de cristallographie classique sur un monocristal. C'est pourquoi seule la diffraction des rayons X aux petits angles peut être utilisée.

Le cliché de diffraction est, en général, constitué d'une série de réflexions étroites et d'une bande diffuse. Cette dernière, en général observée vers 4.5 \AA , caractérise l'état mésomorphe. Pour réaliser l'expérience de diffraction, il faut irradier l'échantillon dans la mésophase voulue, par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ (figure19). Habituellement l'échantillon est placé dans un capillaire en verre^[45].

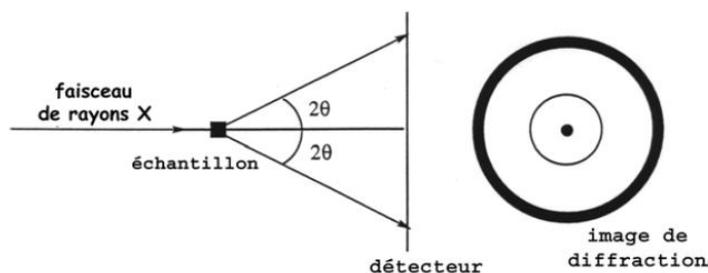


Figure19 : Schéma d'une expérience de diffraction de rayons X