

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 07:12
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>

Interpretation of Comma in Cholesteric Liquid Crystal

Jacques Rault ^{a b}

^a H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol,
England, U.K.

^b Physique des Solides, Faculté d'Orsay 91, France
Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: Jacques Rault (1974): Interpretation of Comma in Cholesteric Liquid Crystal, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 26:3-4, 349-356

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407408083111>

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.

Interpretation of Comma in Cholesteric Liquid Crystal

JACQUES RAULT[†]

*H.H. Wills Physics Laboratory
University of Bristol
England, U.K.*

(Received June 18, 1973)

Periodic structures with "comma" shapes are observed in cholesteric mesophases. These structures are explained by the undulation of the "cholesteric planes" when the anchorage of the molecules at the surface are perpendicular, or oblique. The asymmetry of these commas results from the presence of twist deformations of opposite chirality and are related to the chirality of the cholesteric mesophase.

Les structures périodiques en forme de virgules observées dans les mésophases cholestériques sont dues à l'ondulation des "plans de Grandjean", lorsque l'ancre à la surface devient perpendiculaire, ou quelque peu oblique. L'asymétrie de ces virgules provient de la présence des déformations de torsion de chiralité différentes, et est reliée à la chiralité du cholestérique.

G. Friedel¹ et F. Grandjean² observèrent dès 1920 dans les mésophases cholestériques, des structures périodiques en forme de virgules. Généralement, celles-ci sont observées le long des bords d'une goutte cholestérique, à surface libre. Ces deux auteurs ont clairement décrit les propriétés de ce phénomène et ont montré que l'apparition du phénomène est lié à l'inclinaison des plans cholestériques près du bord de la goutte, dans la géométrie dite de Granjean, c'est-à-dire dans la géométrie où les plans cholestériques sont parallèles à la lamelle.

Les principales propriétés de ces virgules sont les suivantes:

[†] Present address: Physique des Solides, Faculté d'Orsay 91 (France).

Les virgules sont espacées d'une distance quelque peu supérieure au pas du cholestérique, elles sont disposées en chaînes qui suivent les lignes d'égal épaisseur de l'échantillon. Leur visibilité est maximum quand la lumière traverse après la préparation un analyseur droit s'il s'agit d'un corps dexter. Elles sont arquées toujours dans le même sens; pour un corps dexter, elles sont convexes vers la droite pour l'observateur qui, placé au bord de la goutte, à surface libre, a devant lui les épaisseurs croissantes.

Nous donnons ci-après les principales conditions d'apparition et de disparition de ce phénomène.

Les échantillons étudiés sont des mélanges de P-methoxy benzilidène p-n butyl aniline (MBBA) et de propionate de cholestérol, de pas de l'ordre de 20 microns.

OBSERVATIONS

La planche 1 a montré un échantillon cholestérique dans un coin de Grandjean-Cano constitué par une lamelle et une lentille frottée, de manière à avoir un ancrage des molécules parallèle aux parois. La géométrie, dite de Grandjean, ainsi obtenue, entraîne l'existence de dislocations coin³ de vecteurs de Burgers $\frac{P}{2}$, P étant le pas du cholestérique, aux endroits où l'épaisseur de l'échantillon est $n \frac{P}{2} + \frac{P}{4}$. Pour les grandes épaisseurs les dislocations de vecteur de Burgers P sont en fait observées. La distance entre deux lignes de dislocation est reliée au pas du cholestérique⁴. Près de la température de transition T_c cholestérique-isotrope, la géométrie de Grandjean est détruite, car les conditions d'ancrage changent, les lignes de dislocations deviennent floues et donnent naissance au phénomène périodique de virgules.

Ces mêmes virgules apparaissent dans la même géométrie, lorsque la lamelle est frottée et la lentille traitée au bromure d'hexadényle trimethyl ammonium, afin d'obtenir un ancrage de type homéotrope, c'est-à-dire un ancrage des molécules perpendiculaire à la surface.

L'application d'un champ magnétique⁵ faible de 2 kilo Gauss parallèle aux plans de Grandjean de la structure non déformée entraîne la disparition des virgules perpendiculaires au champ. Les virgules parallèles au champ disparaissent pour un champ presque deux fois plus fort. L'effet du champ magnétique inférieur au champ critique de transition cholestérique-isotrope est de s'opposer à la distorsion des plans cholestériques, lorsque l'axe hélicoïdal n'est pas contenu dans le plan perpendiculaire au champ. Ce comportement montre que le long d'une courbe de niveau à la surface libre de l'échantillon, l'axe hélicoïdal de la structure observé varie principalement dans le plan vertical passant par cette ligne de niveau. Ceci suggère que ce phénomène est du à une ondulation le long

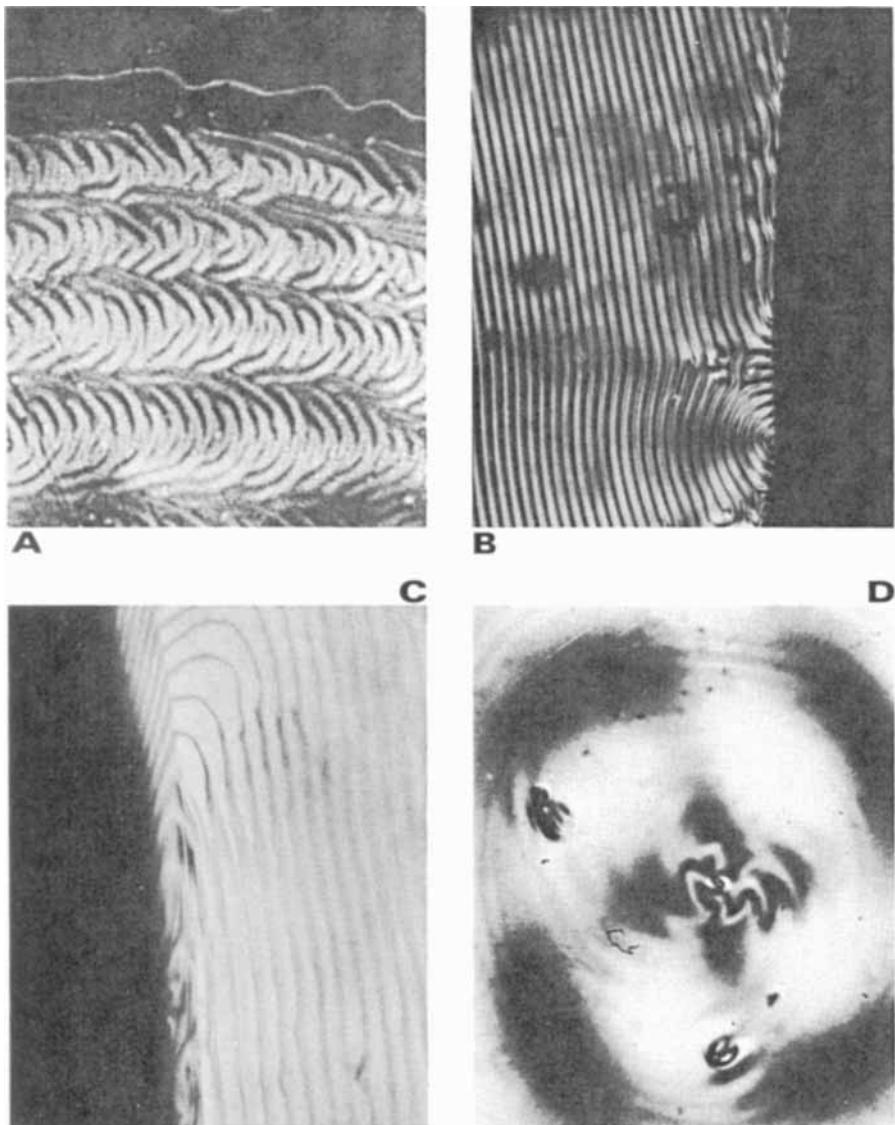


PLANCHE I. *a:* Virgules apparaissant dans un cholestérique compris entre lame et lamelle, ayant la structure de Grandjean, l'axe hélicoïdal est perpendiculaire à la planche. Les lignes brillantes, dans la région non perturbée des plus fortes épaisseurs, sont des lignes de dislocation. *b, c:* Ondulation des plans cholestériques près de l'interface cholestérique liquide isotrope, l'échantillon est entre deux lamelles parallèles d'épaisseur comparable au pas du cholestérique (*c*) ou de forte épaisseur (*b*) et l'axe cholestérique est parallèle aux lamelles. *d:* Virgules apparaissant autour d'une dislocation (+1) lorsque l'épaisseur de l'échantillon est plus petite que le pas du cholestérique.

des courbes de niveau, de l'axe cholestérique, c'est-à-dire des plans de Granjean.

Cette ondulation est directement observée dans la géométrie complémentaire, où les plans cholestériques sont verticaux, donc visibles par la tranche. Les planches I_b et I_c montrent ce phénomène à l'interface liquide isotrope-cholestérique, lorsque les plans sont presque parallèles à l'interface. On remarque d'ailleurs sur la planche I_c une certaine asymétrie de ces ondulations.

La planche I_d montre un autre type de virgules observées autour d'une dislocation (+1) à cœur dissocié, à la surface libre d'un échantillon cholestérique

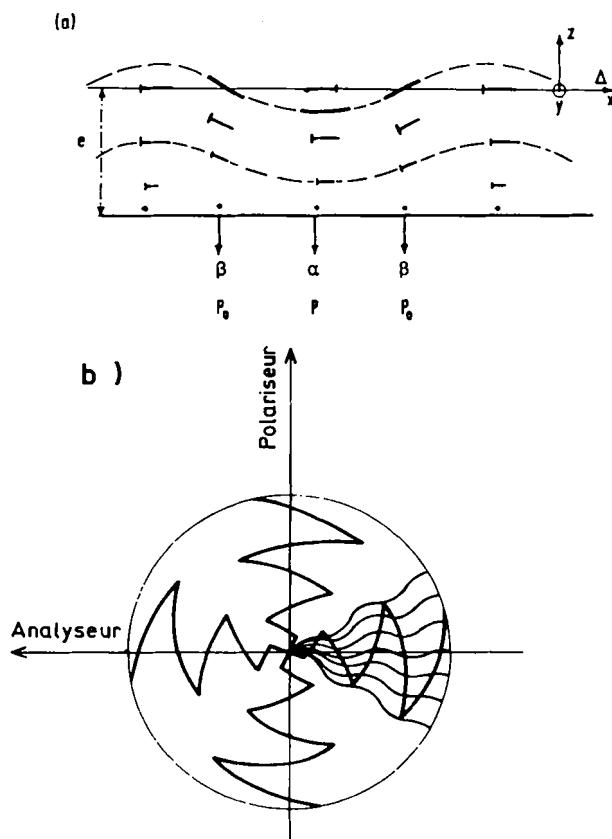


FIGURE 1 a: ondulation des plans cholestériques, au milieu d'un échantillon soumis à un champ magnétique extérieur parallèle à l'axe hélicoïdal, ^{10,11} ou à la surface libre, lorsque l'ancre sur cette surface est de type homéotrope. Cet effet est visualisé sur la planche Ib. b: La projection des directeurs des molécules à la cote $z = 0$ sur la surface libre a une forme sinuuse, dans le cas d'un échantillon présentant une symétrie de révolution, (disclinaison 2π) les branches de la croix d'extinction entre polariseurs croisés prend la forme de zig-zag.

de faible épaisseur. La période des virgules est plus du double du pas. Comme dans les cas précédent, ces virgules sont dues à l'ancrage homéotrope des molécules à la surface libre.

Les conditions d'ancrage de type homéotrope dans les exemples décrits ci-dessus, jouent un rôle analogue à un champ magnétique vertical (perpendiculaire aux plans cholestériques) tendant à aligner les directeurs des molécules parallèles au champ. Dans les exemples cités, la distorsion se fait près de la surface libre, tandis que, dans l'analogie magnétique, la distorsion se fait au milieu de l'échantillon. Ces déformations périodiques de la structure cholestérique ont été décrites par Helfrich⁶⁻⁷ dans le cas où le champ magnétique est parallèle à l'axe hélicoïdal (L'anisotropie diamagnétique étant positive). Par analogie avec le cas magnétique, la période de ces ondulations serait donnée par la formule d'Helfrich $\lambda = \left(2 \frac{K_3}{K_2}\right)^{\frac{1}{4}} (L P)^{\frac{1}{2}}$ dans le cas où l'énergie de surface n'est pas fonction de λ . L étant l'épaisseur de l'échantillon, K_3 et K_2 les constantes d'élasticité de flexion et de torsion.⁹ La croissance de λ avec P est bien observée, mais la vérification expérimentale de cette relation s'avère difficile. On peut dire cependant que la croissance de λ avec \sqrt{L} observée sur la planche I.a n'est pas linéaire. Ces ondulations sont représentées sur la figure 1.a, elles impliquent un angle d'inclinaison $\varphi(x,z)$ des directeurs des molécules avec le plan horizontal xoy . Deux régions (β) d'angle φ opposé sont séparées par une région (α) d'axe hélicoïdal vertical bien défini ($\varphi = 0$). L'équi-partition de l'énergie le long de Ox montre que le cholestérique dans la région (α) est comprimé ($P < P_0$) ou dilaté ($P > P_0$); on arrive comme le montre la figure 1.a, à un cholestérique qui, à la surface ($z = 0$) possède deux 'axes hélicoïdaux'. Le long de l'axe Ox , le directeur des molécules tourne hélicoïdalement mais il est incliné le long de cet axe d'un angle constant dans le cas de figure. Si cet angle est important, un effet périodique de focalisation apparaît, sinon seul est visible l'effet périodique de polarisation. La projection des directeurs sur la surface ($z = 0$) prend une forme sinuuse, celle-ci est représentée sur la figure 1.b et correspond à la planche I.d dans le cas d'un échantillon cholestérique présentant une symétrie de révolution autour d'un axe (ligne de disclinaison de 2π). Entre polariseurs croisés, la croix d'extinction prend une forme de virgule, ou de zig-zag. Ce phénomène est analogue à celui observé dans certains sphérolites⁸ de polymères, et dans certains types de films de polyéthylène.

ASYMÉTRIE DES VIRGULES

Remarquons que l'ondulation des plans cholestériques parallèles à l'axe Oy dans le cas de la figure 1.a où $e \approx \frac{P}{4}$, serait perpendiculaire à cet axe dans le cas où $e = \frac{P}{2}$.

l'ondulation à la surface libre tend à suivre l'orientation moléculaire moyenne à la surface. Ceci est analogue au cas d'un échantillon cholestérique soumis à champ magnétique parallèle à l'axe hélicoïdal, où l'ondulation suit l'orientation des directeurs des molécules au centre de l'échantillon.¹⁰ Le vecteur d'onde de la déformation est perpendiculaire aux directeurs des molécules. Dans le cas d'une surface libre oblique par rapport aux plans cholestériques, la projection des molécules sur cette surface a une forme d'arceau.¹¹

L'ondulation prendra donc la même forme d'arceau.

Le sens de la concavité des virgules, comme celui des directeurs des molécules à la surface libre dépend donc de la chiralité du cholestérique et explique ainsi les observations de Friedel et de Grandjean.

Cette asymétrie est décrite ci-dessous d'une autre manière. On suppose qu'il y a une ondulation périodique des plans cholestériques parallèle à une ligne de niveau ($\parallel Oy$) sur la surface libre oblique. On montre que si la direction de

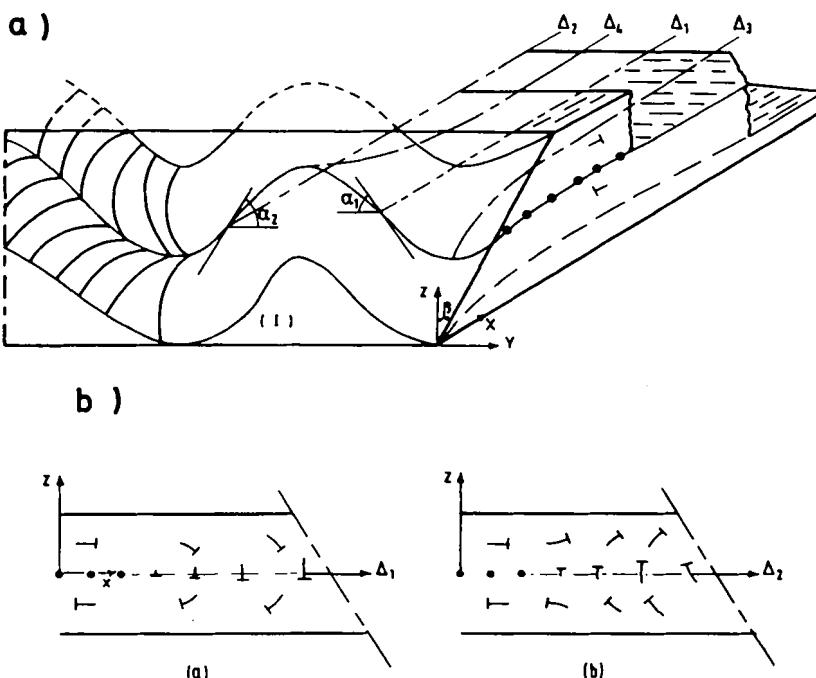


FIGURE 2 *a:* Ondulation des "plans cholestériques" près de l'interface oblique cholestérique-air faisant un angle β avec l'axe Oz. La projection des directeurs des molécules sur cette surface donne des rangées d'arceaux déformés. *b:* Coupes verticales (xOz) des ondulations de la figure 2.a passant par les droites Δ_1 et Δ_2 , montrant les déformations de torsion, de chiralité opposée.

l'ondulation est la même quelle que soit l'orientation des molécules en surface, celle-ci doit être déformée asymétriquement.

La figure 2-a montre le phénomène d'ondulation près de l'interface oblique (I). Loin de l'interface les plans sont parallèles et horizontaux (plan xoy). Assoции dans chaque surface cholestérique obtenue par déformation des plans cholestériques, des chemins Δ_i contenus dans les plans verticaux zox .

Les déformations élastiques⁹ le long des chemins Δ_3 et Δ_4 sont essentiellement des déformations de courbure, elles sont égales car indépendantes du sens de la courbure. Les déformations le long des chemins Δ_1 et Δ_2 étant des déformations de torsion sont par contre non équivalentes, car le cholestérique possède une torsion spontanée. Les deux chemins Δ_1 et Δ_2 peuvent être choisis, en première approximation, rectilignes et horizontaux, parallèles à la direction ox . Dans ce cas, une coupe verticale d'épaisseur $P/2$ passant par Δ_1 et Δ_2 est donnée dans la figure 2b.

On obtient alors des distorsions analogues à celles décrites autour des disclinaisons λ^+ et λ^- . Dans le cas (a), la torsion α_1 le long de l'axe Δ est gauche comme la chiralité du cholestérique; dans le cas (b), la torsion α_2 est droite, donc contraire à la chiralité du cholestérique. Dans le cas d'un cholestérique droit, dans les régions distordues (figure 2b), le directeur des molécules est donné par les formules: $N_x = \cos q_0 z$; $N_y = \sin q_0 z \cos \alpha$; $N_z = \epsilon \sin q_0 z \sin \alpha$, où α est une fonction croissante de x et $\epsilon = +1$ dans le cas où la torsion est de même chiralité que le cholestérique (cas a) et $\epsilon = -1$ dans le cas contraire (cas b). L'énergie de torsion par unité de volume associée à ces déformations $E = \frac{K_2}{2} (q_0(\cos \alpha - 1) + \epsilon \alpha' \sin^2 qz)^2$ montre que si l'on prend la même variation $\alpha_{(x)}$ dans les deux cas a et b, les énergies correspondant à ces distorsions ne sont pas égales, ($E_a < E_b$). En première approximation, pour avoir l'équipartition de l'énergie, la torsion α_1 respectant la chiralité du cholestérique est supérieure à la torsion α_2 ne la respectant pas.

Ceci montre que les deux côtés M et N d'un bombement ne sont pas équivalents. Le côté N est plus accentué que le côté M. Cette asymétrie dans l'ondulation a été directement observée par Lee¹² sur des coupes obliques de cuticule de *Mermis Nigrescens*. Sur l'interface oblique cholestérique-air (figure 2-a), on a dessiné la projection des directeurs des molécules en forme d'arceaux dans le cas d'un cholestérique gauche.

Pour un cholestérique droit, ces arceaux seraient inversés, de même que l'asymétrie dans l'ondulation. Dans un nématique, il n'y a pas d'asymétrie dans l'ondulation; les virgules observées n'ont pas de concavité particulière.

CONCLUSION.

Les différentes observations décrites montrent que les virgules sont dues à une déformation périodique des 'plans cholestériques' provoquée par des conditions d'ancrage à interface de type homéotrope. L'asymétrie des virgules est expliquée par la présence simultanée dans les déformations impliquées de torsion de chiralité différente, le cholestérique présentant une chiralité donnée. Les déformations mises en jeu sont analogues à celles observées dans un échantillon soumis à un champ magnétique parallèle à l'axe cholestérique.

Les propriétés optiques de ces structures sont complexes car faisant intervenir plusieurs phénomènes; notons cependant qu'en lumière transmise, du fait même de l'inclinaison des plans cholestériques, par rapport à la direction de la lumière incidente, une grande partie de lumière polarisée circulaire gauche dans le cas d'un cholestérique droit est diffusée,¹ et inversement pour un cholestérique gauche. Ceci expliquerait le contraste observé.

References

1. Friedel, G., *Ann. Phys.* (Paris) **18**, 273 (1922).
2. Grandjean, F., *C.R. Acad. Sci.* (Paris), **172**, 71 (1921).
3. Kleman, M. and Friedel, J., *Phys.* (Paris), **30**, Coll. C4, 90, (1969).
4. Cano, R., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **91**, 20 (1968).
5. Rault, J., and Cladis, P., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **15**, 1, (1971).
6. Hefrich, W., *Appl. Phys. Lett.* **17** 531 (1970).
7. Rondelez, F., Hulin, J. P., *C.R. Acad. Sci.* (Paris), **10**, 1009 (1972).
8. Keller, A., *J. Polym. Sci.* **17**, 291 (1955).
9. Frank, F. C., *Disc. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
10. Rondelez, F., *Thèse ORSA Y* (1973).
11. Bouligand, Y., *J. Phys.* (Paris) **30**, Colloq. C4, 90 (1969).
12. Lee, D.L., *J. Zool. Lond.* **161**, 513 (1970).