



HAL
open science

Cristaux liquides, d'un état insoupçonné de la matière aux écrans plats

Sophie Norvez

► **To cite this version:**

Sophie Norvez. Cristaux liquides, d'un état insoupçonné de la matière aux écrans plats. *L'Actualité Chimique*, 2014, n° 387-388-389, pp.148-152. hal-01493105

HAL Id: hal-01493105

<https://hal.science/hal-01493105>

Submitted on 20 Mar 2017

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.

Cristaux liquides, d'un état insoupçonné de la matière aux écrans plats

Sophie Norvez

Résumé Les cristaux liquides sont des fluides anisotropes facilement orientés par des champs externes ou des surfaces. La compétition entre l'ancrage à la surface et le champ appliqué est à la base des dispositifs à cristaux liquides.

Mots-clés **Cristal liquide, anisotropie, ancrage, transition de Fréedericksz, affichage.**

Abstract Liquid crystals act as anisotropic fluids readily oriented by external fields or by surfaces. Competition between surface anchoring and an applied external field forms the basis for liquid crystal displays.

Keywords **Liquid crystal, anisotropy, anchoring, Fréedericksz transition, display.**

Un nouvel état de la matière

En 1888, le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer observe au microscope l'étonnante fusion en deux temps d'un ester de cholestérol d'origine naturelle : les cristaux fondent une première fois vers 145°C, formant un liquide opaque qui devient transparent vers 180°C. Il demande conseil à Otto Lehmann, un physicien allemand spécialiste de microscopie, qui observe qu'en lumière polarisée, le liquide trouble apparaît biréfringent comme un cristal, alors qu'il est fluide. Lehmann baptise ce matériau d'abord « cristal coulant » [1], puis « liquide cristallin » et enfin « cristal liquide », terme qui a survécu jusqu'à nos jours malgré de nombreuses controverses. A l'époque, les scientifiques ne connaissaient que trois états de la matière : solide, liquide, gazeux. Il fallait les convaincre que le comportement étonnant de ces matériaux n'était pas dû à des impuretés ou à des mélanges mais bien aux propriétés

particulières d'un nouvel état de la matière, une phase intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide. Les transitions de phase étaient mal comprises et le problème était compliqué par le riche polymorphisme cristallin liquide de ces matériaux. Georges Friedel, un autre grand nom de la recherche sur les cristaux liquides, préférait l'expression « stase mésomorphe », c'est-à-dire état intermédiaire. En 1922, équipé de son seul microscope, il proposait une classification des cristaux liquides basée sur d'élégants concepts géométriques [2]. Peu de temps après, l'étude aux rayons X devait lui donner raison. Par la suite, les développements théoriques et expérimentaux de ces systèmes ont été grandement influencés par Pierre-Gilles de Gennes [3]. Cependant, pendant des années, les cristaux liquides sont demeurés des curiosités académiques, sans qu'on leur voit d'applicabilité industrielle, jusqu'à ce qu'on les utilise pour les dispositifs d'affichage dans les années 70.

Les grandes familles de cristaux liquides (CL)

Cristal liquide. Derrière cet oxymorese cache une réalité complexe. D'abord, est-ce un liquide ou un cristal ? Dans le cas du miristate de cholestérol, la chaleur latente de la transition solide-CL vaut 65 cal/g, et seulement 7 cal/g pour la transition CL-liquide. Il faut peu d'énergie pour passer du cristal liquide au liquide vrai, alors qu'il en faut beaucoup pour rompre l'ordre dans un cristal solide. Les cristaux liquides sont des liquides, avec seulement un peu d'ordre additionnel.

Ordre d'orientation, ordre de position. Les états cristallins liquides apparaissent entre une température de fusion du solide, T_f , et une température T_c dite température de clarification (au-delà de laquelle le liquide opaque devient transparent). Ces états intermédiaires sont appelés mésophases (phases du milieu, du grec μέσος). Dans toutes ces mésophases on observe un ordre d'orientation des molécules à longue distance (elles pointent toutes dans la même direction). Cette direction moyenne est appelée le directeur n . Pour quantifier cet ordre

orientationnel, on peut utiliser le paramètre d'ordre scalaire S défini par $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$, où θ est l'angle entre les molécules individuelles et le directeur n . Ce paramètre d'ordre varie de $S = 1$ (système parfaitement aligné) à $S = 0$ quand tout ordre d'orientation est perdu. En pratique S prend des valeurs entre 0.8 et 0.3, décroît continûment en fonction de la température et chute brutalement à 0 lors de la clarification (*figure 1*).

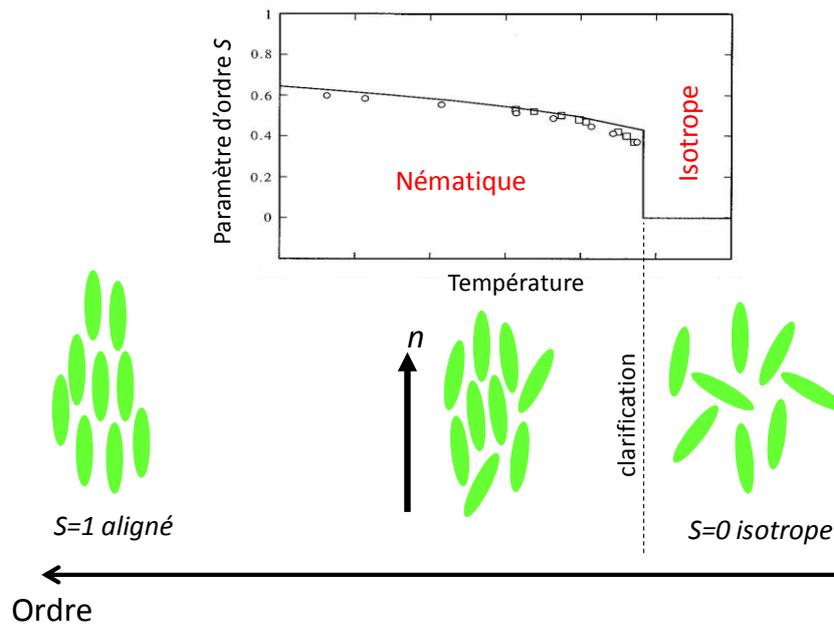


Figure 1 - Variation du paramètre d'ordre S en fonction de la température.

Dans les phases dites nématiques, seul un ordre d'orientation est présent. A plus basse température, un ordre de position peut apparaître, le système s'organise alors en couches (ordre de position à 1D à longue distance), dans lesquelles l'ordre de position est de type liquide (ordre à courte distance). Ce sont les phases smectiques, A ou C suivant que les molécules sont perpendiculaires aux couches, ou inclinées. En fait les couches correspondent à une position moyenne des molécules et la fonction de distribution moléculaire est presque sinusoïdale (*figure 2A*). En diffraction, au lieu d'une succession de pics de Dirac comme dans un solide, on obtient un seul signal, qui correspond à la distance interlamellaire (*figure 2B*).

A plus basse température apparaissent les phases smectiques ordonnées dans lesquelles les molécules s'organisent au sein des couches (ordre de position à 2D dans les couches) ; par exemple, aux nœuds d'un réseau hexagonal dans les smectiques B. Tant que les couches ne sont pas corrélées entre elles, on parle de mésophases ordonnées. A plus basse température les corrélations tridimensionnelles apparaissent et avec elles les véritables phases cristallines.

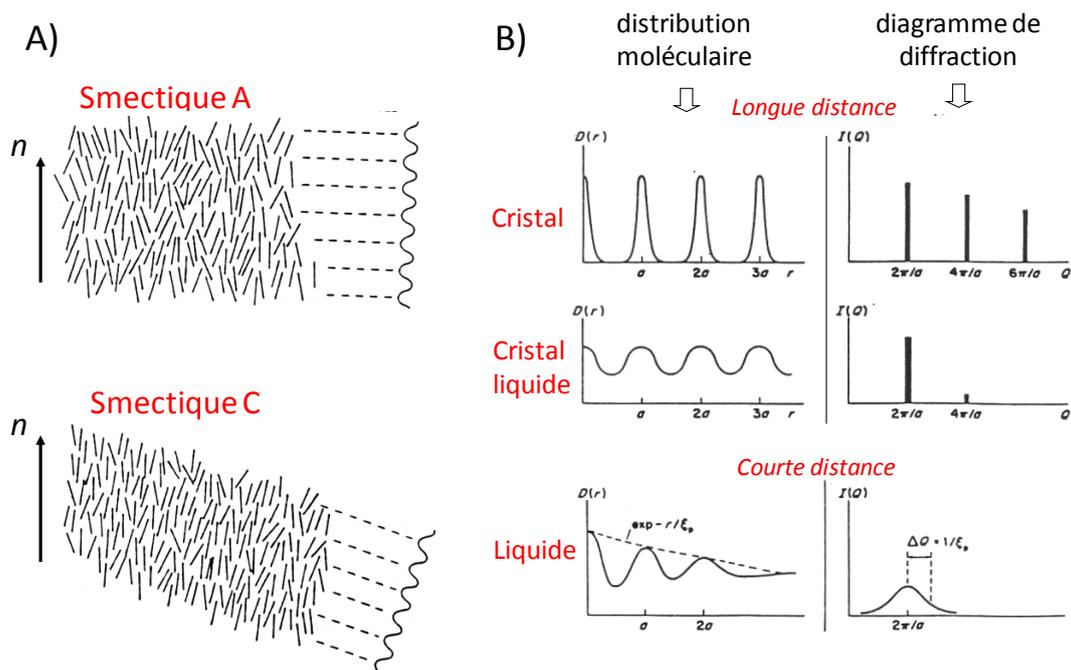


Figure 2 - A) Smectiques liquides : ordre d'orientation + ordre de position à longue distance à 1D. B) Le diagramme de diffraction d'un smectique désordonné se limite à un pic qui correspond à la distance interlamellaire.

Phases chirales. Lorsque les mésogènes sont chiraux, ou en présence d'un additif chiral, le système adopte une structure hélicoïdale. Les nématiques hélicoïdaux, observés initialement par Reinitzer avec les dérivés du cholestérol, sont appelés cholestériques. Localement, les cholestériques sont très similaires aux nématiques. Cependant, leur directeur tourne continûment perpendiculairement à l'axe d'une hélice, formant des pseudo-couches

nématiques (*figure3A*). Le pas de l'hélice correspond à une rotation du directeur de 2π . Les phases smectiques C ont aussi leur variante chirale dénommée smectique C*. Dans cette phase le directeur n , incliné d'un angle constant θ , précesse autour d'un axe hélicoïdal perpendiculaire aux couches(*figure3B*).

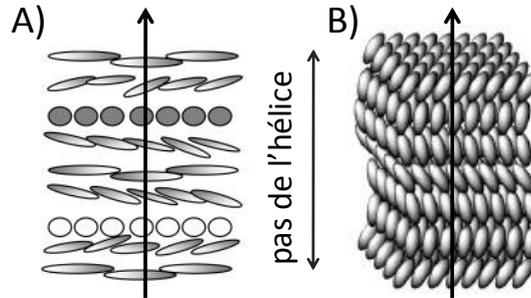


Figure 3 - Phases chirales : A) Phase cholestérique. B) Phase smectique C* (d'après [4])

La structure hélicoïdale des cholestériques s'apparente à un empilement continu de pseudo-couches, ce qui donne lieu à une réflexion sélective de la lumière. Ainsi, un cholestérique éclairé en lumière blanche apparaît coloré si son pas est voisin des longueurs d'onde du visible, la couleur dépendant de l'angle d'observation θ (*figure4A*). Au microscope, quand l'hélice est perpendiculaire aux verres, on observe une couleur qui dépend du pas (*figure4B*). En conditions de Bragg, la longueur d'onde $\lambda = 2d \sin \theta = p \sin \theta$ est réfléchiée sur les plans distants de $d = p/2$. En incidence normale c'est donc la longueur d'onde égale au pas qui est réfléchiée. Or le pas hélicoïdal des cholestériques est très sensible à des variations faibles d'un stimulus extérieur physique ou chimique. La couleur réfléchiée évolue donc en fonction du stimulus perçu. Cet effet est à la base de nombreuses applications (thermomètres, capteurs). Si l'hélice est à plat sur les verres, la texture microscopique est très différente : les zones alternativement sombres et claires correspondent au changement continu de direction du directeur (*figure 4C*). Le pas hélicoïdal est mesurable directement. Cette texture est dite en « empreintes digitales ».

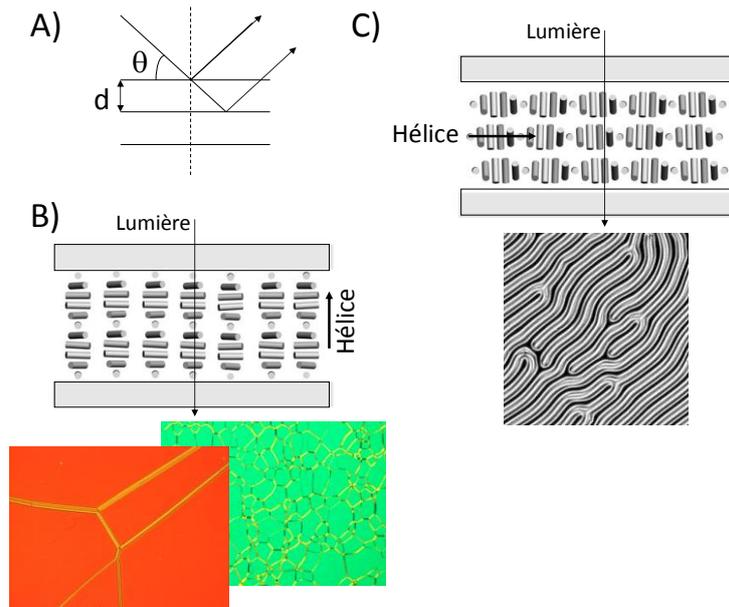


Figure 4 - A) Réflexion sélective de la lumière sur les pseudo-plans d'un cholestérique. B) Observation au microscope optique le long de l'hélice. La couleur observée dépend du pas hélicoïdal. Les défauts linéaires correspondent à des discontinuités appelées stries huileuses. C) Hélice à plat sur les verres, « empreintes digitales ». Photos [5].

Quelles molécules ? Les molécules mésogènes sont de forme allongée (avec un facteur de forme important), possèdent un tronçon rigide en leur centre (souvent aromatique), et des extrémités flexibles (chaînes aliphatiques) qui apportent de la mobilité. Ces mésogènes sont appelés calamitiques (du grec *καλαμος*, roseau). Classiquement ce sont des molécules linéaires ou coudées, mais elles peuvent être aussi avoir un cœur plat en forme de latte ou même tridimensionnel, du moment qu'elles portent un nombre de chaînes suffisant pour former un objet oblong (par exemple 4 chaînes pour l'antraquinone que présente Pierre-Gilles de Gennes (figure 5) ou bien 5 chaînes pour des dérivés du triptycène [6,7]).

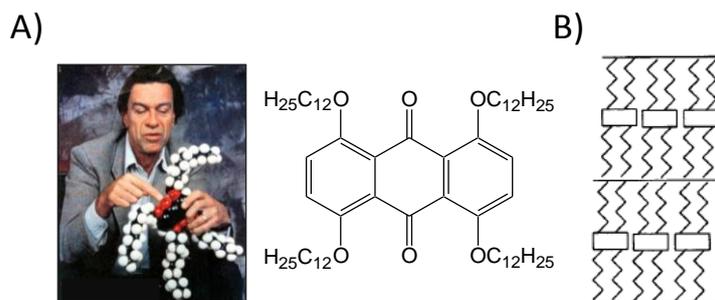


Figure 5–A) Pierre-Gilles de Gennes expliquant sur un modèle moléculaire d’anthraquinone pourquoi cette molécule forme des cristaux liquides quand elle est substituée par 4 longues chaînes paraffiniques. B) L’arrangement smectique correspondant [8].

Des molécules en forme de disque peuvent également donner des phases cristallines liquides. Les mésogènes discoïdes s’empilent en colonnes organisées. Toutefois, les mésophases colonnaires n’ont pas connu le succès de leurs homologues calamitiques, car elles ne sont pas assez fluides, en raison d’une trop grande corrélation de position entre les colonnes.

Propriétés physiques remarquables

Déformations élastiques. En l’absence de contraintes extérieures (champ externe, matériau d’alignement), le directeur ne garde pas une direction constante mais subit de nombreuses déformations spontanées. L’énergie élastique F_d d’une déformation quelconque peut être décrite par trois contributions correspondant chacune à une déformation élémentaire, en éventail, en torsion, en flexion (*figure6*) [9]. A chacun de ces modes de déformation est associé un module élastique K_1, K_2, K_3 , respectivement, variant entre 10^{-11} et 10^{-12} N [10]. La densité volumique d’énergie libre de distorsion s’écrit alors :

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\text{div } n)^2 + \frac{1}{2}K_2(n \cdot \text{rot } n)^2 + \frac{1}{2}K_3(n \wedge \text{rot } n)^2$$

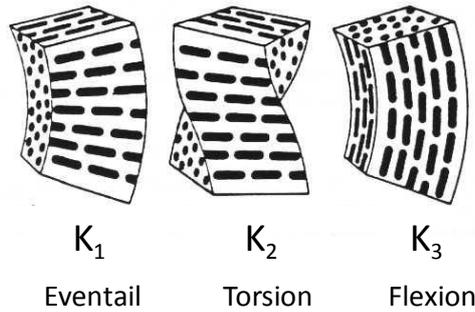


Figure 6 - Déformations élémentaires des CL et les constantes élastiques associées.

Propriétés anisotropes. Le peu d'ordre orientationnel qui différencie les CL des liquides vrais génère une symétrie uniaxiale qui provoque une anisotropie des propriétés physiques tensorielles : indice de réfraction, permittivité diélectrique, susceptibilité magnétique, en particulier. Cette anisotropie disparaît brutalement au point de clarification. La biréfringence Δn prend des valeurs comprises entre 0.05 et 0.45, ce qui est très élevé par rapport à des cristaux anisotropes comme le quartz par exemple, pour lequel la biréfringence ne vaut que 0.01. Grâce à cette anisotropie optique, les phases cristallines liquides sont facilement repérables au microscope en lumière polarisée. Entre polariseurs croisés, la lumière n'est pas éteinte comme dans un liquide isotrope. L'anisotropie diélectrique, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, dépend de deux contributions : $\Delta\varepsilon \propto \left[\Delta\alpha + Cte \frac{\mu^2}{T} (3\cos^2\beta - 1) \right]$, où $\Delta\alpha$ est l'anisotropie de polarisabilité (liée au moment dipolaire induit par le champ appliqué) et μ l'éventuel moment dipolaire permanent [5]. Dans cette formule, β est l'angle entre le directeur \mathbf{n} et le moment dipolaire μ . La contribution dipolaire étant négative pour $\beta > 54.7^\circ$, l'anisotropie diélectrique peut prendre des valeurs négatives suivant l'importance relative des deux contributions. Dans la pratique, il est plus facile de synthétiser des molécules possédant un moment dipolaire parallèle à l'axe moléculaire ($\beta = 0$, substituant polaire terminal), que d'introduire des substituants transversaux et de fait l'anisotropie diélectrique prend de plus grandes valeurs positives que négatives ($-6 < \Delta\varepsilon < +50$). Les cristaux liquides nématiques ne possèdent

généralement pas de moment magnétique permanent, sont diamagnétiques et leur anisotropie magnétique, $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, est toujours positive.

Comportement dans un champ électrique ou magnétique. Les cristaux liquides répondent collectivement à l'application d'un champ externe, ce qui crée une réorientation du directeur. Il faut alors rajouter à la densité d'énergie libre de distorsion une contribution électrique F_e ou magnétique F_b , qui s'expriment en fonction de \mathbf{n} , la direction du directeur, et E ou B le champ électrique ou magnétique appliqué :

$$F_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(\mathbf{n}\cdot E)^2 \text{ ou } F_b = -\frac{1}{2}\frac{1}{\mu_0}\Delta\chi(\mathbf{n}\cdot B)^2$$

où ε_0 et μ_0 sont la permittivité diélectrique et la susceptibilité magnétique du vide, respectivement. L'orientation dans un champ électrique E va dépendre du signe de l'anisotropie diélectrique. Si $\Delta\varepsilon > 0$, l'énergie F_e sera minimale quand \mathbf{n} est parallèle à E . Inversement, si $\Delta\varepsilon < 0$, l'énergie F_e sera minimale quand $\mathbf{n}\cdot E = 0$ c'est-à-dire quand le directeur \mathbf{n} s'oriente perpendiculairement au champ électrique. En revanche, les cristaux liquides s'orientent toujours parallèlement au champ magnétique, puisque $\Delta\chi > 0$.

Afficheurs à cristaux liquides

Pour que le comportement des CL puisse être contrôlé dans les afficheurs, il faut imposer une orientation des molécules sur les surfaces. On appelle cela l'ancrage. Celui-ci peut être planaire (molécules à plat), homéotrope (molécules perpendiculaires aux verres), voire oblique. Cette orientation peut être contrôlée efficacement par un traitement de surface. Un ancrage planaire est généralement obtenu en recouvrant la surface d'une fine couche de polymère (par spin-coating) que l'on raye avec un tissu. Le directeur \mathbf{n} s'aligne alors uniformément dans les sillons creusés par le frottement du tissu. Les polymères employés sont typiquement des polyimides, pour leur résistance thermique, leur affinité pour un grand nombre de molécules organiques, leur faible coût et leur facilité d'application [11]. L'ancrage

homéotrope peut être obtenu sur des verres très propres ou traités par des surfactants, de la lécithine par exemple. La densité d'énergie d'ancrage correspondant à l'interaction surface-CL est définie par la formule de Rapini-Papoular [12]:

$$F_a = -\frac{1}{2}W(n \cdot n_0)^2$$

où W est une constante de couplage surface-molécule et n_0 définit la normale à la surface. L'ancrage homéotrope est favorisé quand $W > 0$, l'ancrage planaire quand $W < 0$. Les valeurs de W varient entre 1 et 10^{-4} erg/cm² [13]. Suivant la force avec laquelle la surface impose cette orientation, on parle d'ancrage fort ou faible.

Transition de Fréedericksz. Dans les dispositifs d'affichage à CL on exploite la compétition entre l'ancrage de surface et un champ électrique appliqué. Un CL uniformément aligné soumis à un champ externe subit un changement graduel d'orientation, au-delà d'un certain seuil qui permet de vaincre l'énergie d'ancrage. Le passage d'un état aligné à un état déformé est appelé transition de Fréedericksz [14]. Suivant les directions respectives du directeur et du champ appliqué, la transition peut impliquer les trois déformations élémentaires (*figure 7*). Un champ magnétique suffisamment fort aura le même effet sur le cristal liquide. La structure hélicoïdale d'un cholestérique peut aussi être déroulée dans un champ extérieur suffisamment fort appliqué perpendiculairement à l'hélice.

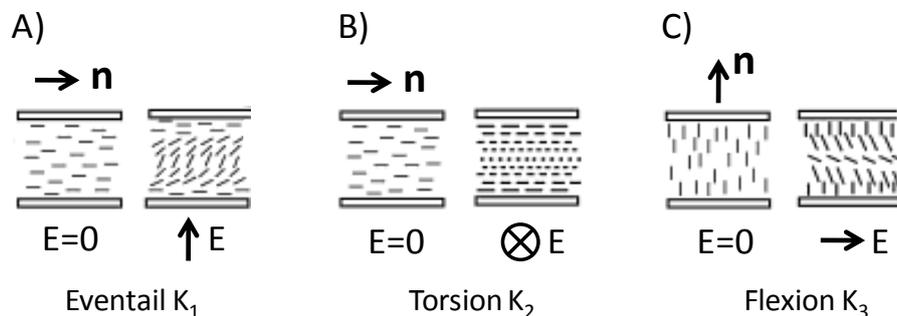


Figure 7 - Transition de Fréedericksz pour les 3 déformations élémentaires dans un champ électrique, pour un nématique tel que $\Delta\epsilon > 0$.

Dispositifs d'affichage. Le système qui est encore le plus utilisé de nos jours a été découvert dans les années 70 par Schadt et Helfrich [15] et commercialisé par Ferguson [16]. Il s'agit du dispositif dit « nématique en hélice » (pour TN, Twisted Nematic), à ne pas confondre avec la structure cholestérique. Il s'agit ici d'un nématique vrai auquel on impose une déformation hélicoïdale. Ce système ingénieux repose sur la combinaison de deux observations indépendantes et anciennes, la première par Mauguin en 1911, la seconde par Fréedericksz en 1933 (voir plus haut). Mauguin montra d'une part que lorsqu'un cristal liquide est placé à plat entre deux surfaces d'alignement non parallèles, le directeur adopte sous l'effet des forces élastiques une torsion pour s'adapter aux surfaces limites, et d'autre part que la lumière arrivant dans l'axe de l'hélice suit l'orientation du directeur qui tourne continûment d'une surface à l'autre [17]. Un tel système fonctionne donc comme un guide d'onde. Combiné avec la transition de Fréedericksz qui permet d'aligner le CL dans un champ électrique, on obtient un système commutable optiquement par une tension électrique. Il suffit en effet de placer un matériau d'alignement planaire sur une surface conductrice transparente (verre recouvert d'ITO, oxyde d'étain et d'indium), de placer les surfaces à 90° et de les équiper de polariseurs. Bien que les polariseurs soient croisés, le système est passant pour la lumière, dans la limite de Mauguin (*figure8A*). En appliquant une tension entre les deux électrodes, le nématique tel que $\Delta\varepsilon > 0$ s'aligne le long du champ électrique. Le système devient macroscopiquement homéotrope. La lumière polarisée à l'entrée n'est donc plus déviée par le matériau et se trouve bloquée par l'analyseur croisé, la cellule est éteinte (*figure8B*). Quand on coupe la tension, la configuration en hélice est restaurée sous l'effet des forces élastiques en réponse aux forces d'ancrage qui ne sont plus compensées par le champ électrique. Pour fabriquer un afficheur, il suffit donc de contrôler électriquement des cellules, qui seront éteintes ou claires ; sept segments pour les chiffres (*figure8C*), seize pour l'affichage alphanumérique, puis les écrans à pixels pour des informations plus complexes.

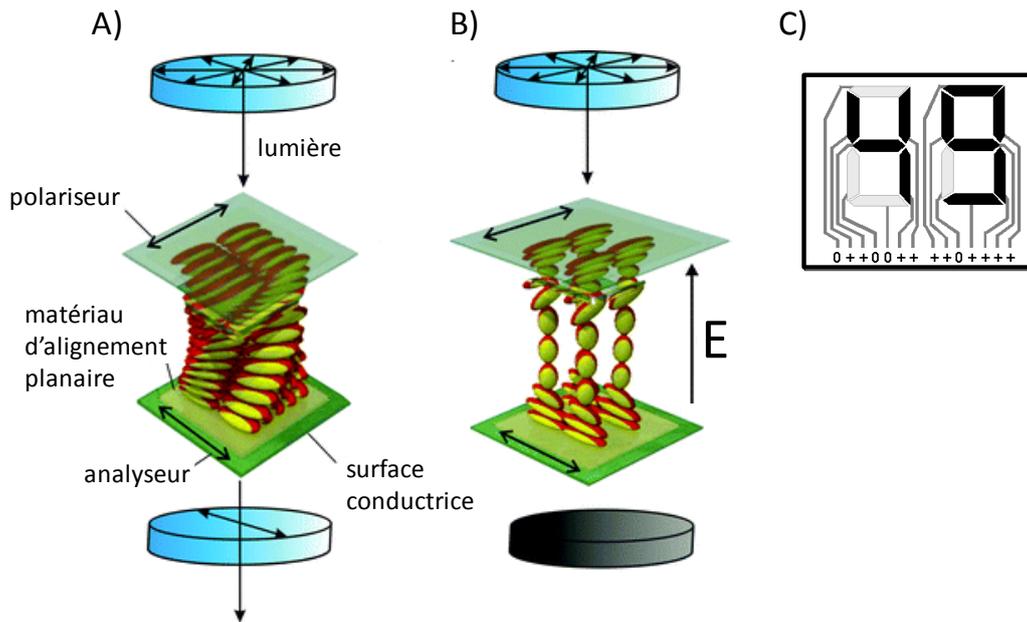


Figure 8 - Schéma de principe d'une cellule nématique en hélice (d'après [11]). A) Champ OFF : état passant. B) Champ ON : état éteint. C) Affichage à 7 segments : les cellules allumées ou éteintes définissent les chiffres de 0 à 9 [18].

On a vu que la transition de Fréedericksz pouvait s'appliquer à d'autres configurations relatives du directeur et du champ, et de nombreux dispositifs utilisent des variations de ce système, où l'alignement sera homéotrope, les polariseurs parallèles, le CL tel que $\Delta\epsilon < 0$, etc. Le dispositif TN reste néanmoins le plus largement utilisé dans les développements actuels.

Quel avenir pour les affichages à cristaux liquides ? Dans les années 2000 sont apparus les premiers téléviseurs à cristaux liquides [19]. Les écrans plats ont aujourd'hui complètement remplacé les écrans à tubes cathodiques lourds et encombrants. Pour autant, la concurrence des écrans émissifs, que ce soit les écrans à plasma, ou surtout récemment les affichages OLED (Organic Light Emitting Display), peut laisser penser que la technologie LCD (Liquid Crystal Display) est menacée. Les écrans OLED, qui fonctionnent grâce à des molécules organiques luminescentes, présentent une très grande brillance et un excellent contraste

puisque les noirs sont purs (pixel éteint). Mais depuis quelques années, les écrans LCD se sont équipés de diodes électroluminescentes (LED) blanches pour le rétro-éclairage, en remplacement des tubes fluorescents moins efficaces et dont l'élimination posait problème (mercure). Les LED-LCD ne sont pas des écrans luminescents mais ont une brillance bien supérieure à celle de la première génération. De plus, les LCD sont disponibles aujourd'hui en ultra haute définition, le 4K, qui apporte une clarté des détails et une profondeur d'image inédites. Le 4K UHD (3840 × 2160 pixels, 4 fois la résolution d'une image Full HD) est obtenue grâce à la miniaturisation des pixels ce qui est techniquement très difficile à faire sur les écrans plasma. Pour cette raison la technologie plasma est en perte de vitesse et il n'y a plus que deux fabricants mondiaux. Les OLED présentent des performances remarquables, mais peinent aujourd'hui à progresser. Leur durée de vie estimée est la moitié de celle des LCD, et leur prix reste prohibitif. Les affichages à cristaux liquides ont donc encore de beaux jours devant eux.

Références

-
- [1] Lehmann O., Über fließende Kristalle, *Z. Physik. Chem.*, **1889**, 4, p. 462.
 - [2] Friedel G., *Ann. Physique*, **1922**, 18, p. 273.
 - [3] De Gennes P.G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals*, 2^{ème} édition, Clarendon Press, Oxford, **1993**
 - [4] Thompson P., Lemieux R.P., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, p. 5068.
 - [5] Université de Kent, <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals>
 - [6] Norvez S., Simon J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1990**, p. 1398.
 - [7] Norvez S., Simon J., *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, p. 1389.
 - [8] Norvez S., Tournilhac F.G., Bassoul P., Herson P., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, p. 2552.
 - [9] Frank F.C., *Discuss. Faraday Soc.*, **1958**, 25, p. 19.
 - [10] Barois P., *Cristaux liquides, Techniques de l'Ingénieur*, **1996**, A1 325.
 - [11] Hoogboom J., Rasing T., Rowan A.E., Nolte R.J.M., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, p. 1305.
 - [12] Rapini A., Papoular M., **1969**, *J. Phys. Coll.*, 30, p. C4-C54.

-
- [13] Blinov L.M., Kabayankov A., Sonin A., *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, p. 645.
[14] Fréedericksz V., Zolina V., *Trans. Faraday Soc.*, **1933**, 29, p. 919.
[15] Schadt M., Helfrich W., *Appl. Phys. Lett.*, **1970**, 18, p. 127.
[16] Ferguson J., US Patent, **1969**, 3 731 p. 986.
[17] Mauguin C., *Phys. Z.*, **1911**, 12, p. 1011.
[18] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:LCD_Segments-Pixels.png
[19] Le Barny P., *L'Actualité Chimique*, **2002**, 3, p. 95.
-

Sophie Norvez

Directrice de la scolarité de l'ESPCI ParisTech

Maître de conférences, Laboratoire Matière molle et chimie

ESPCI ParisTech, UMR7167

10 rue Vauquelin, 75005 Paris

sophie.norvez@espci.fr

