# "NANOGOUTTES DE CRISTAL LIQUIDE DISPERSÉES DANS UN POLYMÈRE"

VERS LA MODÉLISATION DE LA SÉPARATION DE PHASES ET L'AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRO-OPTIQUES PAR INCLUSION DE SITES DE NUCLÉATION



"L'échelle de soi"

Vincent RACHET

# UNIVERSITE PARIS XI UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

## THESE

### Présentée

### Pour obtenir

## Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

M. Vincent RACHET

## "NANOGOUTTES DE CRISTAL LIQUIDE DISPERSÉES DANS UN POLYMÈRE" Vers la modélisation de la séparation de phases et l'amélioration des propriétés électro-optiques par inclusion de sites de nucléation.

Soutenue le lundi 15 novembre 2004 devant la Commission d'examen.

M. Jean Pierre BOILOT - Invité

- M. Pierre CHAVEL Directeur de thèse
- M. Jacques COURTIEU Président
- M. Patrick FENEYROU
- M. Pierre LE BARNY Invité
- M. Philippe POULIN Rapporteur
- M. Jacques PROST
- M. Marc WARENGHEM Rapporteur

# Remerciements

La rédaction des remerciements reste un exercice délicat. Plusieurs approches s'offrent naturellement au nouveau docteur : alphabétique, géographique, chronologique... Dans mon cas, l'approche statistique aurait été certainement la plus fiable puisqu'en remerciant Jean, Pierre, Paul et Jacques, je m'assurais par le jeu des combinaisons un succès important auprès de mon lectorat potentiel. Seulement voilà, le théorème de la moyenne c'est bien, mais la physique reste dans les queues. Finalement une approche impressioniste est donc retenue.

On reproche volontiers aux industriels une attirance trop grande pour les parties immédiatement appliquées des thèses, au détriment parfois de la réflexion indispensable à un travail scientifique. Je remercie donc Thales pour sa non conformité à ce niveau. Ce qui a fait du département d'optique un lieu de thèse idéal, reste, pour moi, l'extrème liberté et la confiance qu'ont su m'accorder aussi bien Brigitte, Jean Paul ou Jean Pierre en ce qui concerne mes nombreuses investigations non conventionnelles.

Pierre qui a été mon directeur de Thèse pendant ces trois années a su lui aussi m'accorder le bénéfice du doute plus d'une fois et je l'en remercie." Quelle est l'équation de votre thèse ?", m'avez vous demandé lors de notre seconde rencontre, j'avoue ne pas avoir imaginé à cet instant pouvoir un jour apporter une réponse. Le modèle que nous continuons à développer aujourd'hui montre le contraire. Lorsque l'on réfléchit sur les matériaux, l'intuition n'exclut pas la rigueur mais parfois la précède, merci de l'avoir accepté.

Il y a 5 ans Jean Pierre et Yves ont accepté de monter un projet pour un PC qui souhaitait fabriquer des matériaux pour l'optique. Sol gel, sol majeur ou sol carlus lorsque l'on est à l'école c'est du pareil au même. Heureusement chacun a su me faire découvrir la beauté des films et autres nanoparticules, là Thierry c'est aussi grâce à toi. Lorsqu'en DEA les aspirations scientifiques peuvent apparaître en décalage complet avec l'enseignement, là encore je dois remercier Jean Pierre pour avoir su me faire confiance et comprendre qu'entre gel et majeur les sols gagnaient à coexister.

Merci a Jacques C. et à Patrick J. qui nous ont reçu avec Pierre lors de la constitution du jury et ont ainsi participé à l'aventure des nanogouttes. Je dois également remercier l'Université d'Orsay qui par des considérations administratives d'un niveau jamais égalé m'a donné l'occasion de rencontrer Philippe P. qui a accepté avec Marc W. de rapporter pour ce travail. Je les remercie donc tous les deux d'avoir su prendre en compte une rédaction mouvementée et j'espère qu'ils accepteront encore de me parler après tout ca ! En début de rédaction, tu m'as expliqué, Mathis, pourquoi une grande partie de mon premier modèle était totalement faux. J'avoue alors avoir douté d'arriver à temps à un résultat cohérent. Tu as su d'un point de vu théorique me donner les bonnes pistes. Le travail n'est certes pas fini mais j'espère pouvoir continuer avec toi à faire découvrir au petit monde des PDLCs, quelques résultats essentiels de physique statistique.

Lorsque Jean Pierre H. m'a proposé de contacter Jacques P. comme président de jury, j'étais ravi qu'un représentant de PC, cette école où j'avais sévi si longtemps, puisse assister à la soutenance. Merci Jacques d'avoir su en plus apercevoir ce que mon modèle avait d'élégant, cela m'a énormément encouragé.

Il y a donc eu, au cours de ces trois années, des rencontres qui ont débloqué des situations. La thèse n'en reste pas moins une expérience de longue haleine et un quotidien toujours nouveau. Merci donc à ceux qui l'on rendu aussi agréable.

Merci à tous, Jérome, Sophie, Arnaud, David, qui ont su me montrer la voie, William pour les discussions cuisine et bricolage avec Thierry (maintenant j'ai une superbe défonceuse, ça valait le coup de soutenir!) Christian, les ArnaudS qui m'ont parlé alors même que je ne faisais pas de plongée et que je ne buvais pas de Coca, JP, Thierry, Stephanie, Murielle, Eric, Daniel, Sylvie, Laure, Loïc, au moins je ne suis pas le seul à lire le "Diplo", Giuseppe, Anne pour s'être ligué avec Laëtitia au profit de la salsa, Laurent, David, Gilles, Laurent (oui un autre) avec qui j'ai eu de nombreuses discussions scientifiques, musicales, gastronomiques, guitaristiques... bref passionnantes, Michelle, Evelyne pour leur bonne humeur, Marie qui, parmi les premières, a su apprécier mon art nanométrique, Françoise pour son enthousiasme, ses potirons, ses pâtés, ses madeleines, ses recettes, sa voix...Aymeric a qui j'espère avoir montré le chemin d'une rédaction rapide, Barbara pour m'avoir mis des publis dans mon casier alors que personne ne m'écrivait, Jean Paul pour ne pas avoir fait de nanogouttes il y a 30 ans (il faut en laisser aux jeunes!), Sylvain, Hélène, Joseph, Claude pour m'avoir prêté des porte-échantillons et avoir permis de si belles photos, \*09 pour servir de bouc émissaire à Bill, Dominique même si je n'ai rien trouvé à t'emprunter, Jean Claude pour sa vision thermodynamistique du monde : " Ha si kT pouvait s'exprimer!", Bubu, Christian, Philippe pour son aide pédagogique et nos discussions instrumentales, Valérie pour avoir attendu la fin de ma rédaction pour soutenir, Dom, Manue, Aurélien, Mumu pour avoir préféré une île paradisiaque à mon pot de thèse, Anne Marie et Chantal pour une organisation administrative sans faille, Anne Marie (il y en a également plusieurs) pour son excellent vin de noix et sa bonne humeur, Guillaume pour son aide efficace en RMN du silicium, Pascal et ses collègues pour leur aide tout aussi efficace en RMN du proton, merci à Dominique, l'amie des chimistes pour m'avoir permis de continuer ma rédaction alors même que le dos flanchait, merci enfin à ceux que j'ai sincèrement oubliés ici de ne pas m'en vouloir pour le reste des temps.

Une soutenance réussie reste avant tout un bon pot. Maintenant je peux vous l'avouer, toutes les dates proposées pour un après midi ont été éliminées par mes soins! Je remercie donc tout ceux qui ont participé à l'organisation de ce buffet. Les sus ou sous cités ayant déjà leur nom au palmarès ne m'en voudront pas si je décerne une mention spéciale à Patrice à Laulau et à Khalid sans qui rien n'aurait été possible. Lauriane qui en plus nous a supporté Khalid, Patrice, les poissons et moi toutes ces années, chapeau! Danièle et Robert pour leur aide pétillante et pour leur soutien à Laëtitia et aux nanogouttes pendant la phase finale de rédaction! Amina qui avec Khalid a eu l'extrême gentillesse et la patience de faire des gâteaux et un thé marocains délicieux. Merci également à tous ceux qui ont pu faire des gâteaux et des salades auxquels je n'ai pas pu goûter, je sais que je parle trop mais bon! Enfin le trium vira des nanogouttes : Patrick, Pierre et Khalid qui sont vraiment ceux qui m'ont supporté au quotidien durant cette aventure.

Lorsque tu m'as vu arriver, Patrick, qui t'avait prévenu du thésard qui t'attendait? Personne, heureusement pour moi! Malgré tout, tu as tenu bon et tu as accepté d'écouter et d'appréhender ma vision très personnelle de la physique ... et de la réalité! Aujourd'hui lorsqu'on dit :" Ha! C'est du Rachet!" je crois pouvoir te décerner le label du meilleur interprète.

Pierre, combien d'après midi as tu passés, toi aussi, à écouter mes raisonnements acrobatiques, mal construits et brouillons. Tu as été l'oreille qui m'a permis d'exposer plus clairement mes intuitions. Tu as en plus, avec Patrick, réussi le tour de force d'une relecture du manuscrit dans des conditions véritablement extrêmes. Au delà même de cette pratique scientifique je tiens surtout à te remercier pour ton humanité et ton aide, l'harmonie qui rayonne autour de toi reste un réconfort et une stimulation pour nous tous.

Enfin, la carte secrète de l'illusionniste de la chimie que je reste, le roi de la flashchromato : Khalid. Sans toi, la chimie organique serait restée pour moi un poème pénible à apprendre. Ceci dit, c'est bien ta bonne humeur et ton courage face à mes propositions de chimie-fiction qui m'ont fait redécouvrir l'art du " mélange qui ne se mange pas ". Aujourd'hui j'espère continuer à faire la cuisine et la vaisselle encore longtemps sur ta paillasse.

Depuis plus de 7 ans maintenant un personnage reste à l'écart de cette aventure scientifique. Véritable ventriloque à tes heures lorsque tu enfonces tes mains dans les poches de ta veste, Laurent, tu as su trouver les mots pour me permettre de continuer mes coupables activités musicales dans les conditions les meilleures. Tu as su accepter ma vision très libre parfois du rythme et mes horaires de travail tout aussi atypiques. Pour ça et pour le reste merci !

Lorsque la thèse déborde à l'extérieur du laboratoire, les choses peuvent paraître parfois bien compliquées. Les parents et Laëtitia, vous avez su me soutenir et m'encourager. Un Vincent c'est déjà fatiguant, un Vincent en thèse c'est épuisant, le même lorsqu'il rédige, il vaut mieux effectivement se mettre aux abris ! Précisons q'une thèse sur les nanogouttes peut paraître absconse à un scientifique, que dire lorsqu'on ne l'est pas si ce n'est mon admiration devant votre relecture détaillée et critique. Finalement l'art du physicien siégerait bien dans l'hypothèse !

Je tiens enfin à remercier M. Rossini qui, en dehors du "tournedos", nous a laissé quelques jolies ouvertures. "La scala di seta", en plus de donner du fil à retordre au hautboïste, continuera, je l'espère, de suggérer de l'idée à retordre au physicien, au philosophe et au lecteur.

# Table des matières

1	Mat	tériaux	17
	1.1	Effets électro-optiques	18
		1.1.1 Les matériaux électo-optiques moléculaires	19
		1.1.2 Conclusion	20
	1.2	Cristal liquide	21
		1.2.1 Présentation Générale des cristaux liquides	22
		1.2.2 Rappels sur les états de la matière	26
		1.2.3 Approche qualitative des phases cristal liquide	30
		1.2.4 Théorie de champ moyen	37
		1.2.5 Réponse électro-magnétique des mésophases cristal liquide	42
		1.2.6 Conclusion	49
	1.3	Polymères photo-réticulables	50
		1.3.1 Point de gel d'un système	51
		1.3.2 Les précurseurs Thiol-ène	52
		1.3.3 Conclusion	53
	1.4	Des PDLCs aux matériaux nanogouttes	54
		1.4.1 Présentation générale d'un composite à base de cristal liquide	55
		1.4.2 Propriétés électro-mécaniques	56
		1.4.3 Propriétés optiques	61
		1.4.4 Conclusion	67
	1.5	Conclusion	69
2	Rér	partitions homogènes de nanogouttes	71
-	21	Mise en oeuvre et réalisation de films "nanogouttes"	72
	2.1 2.2	Etude structurale	74
	2.2	2.2.1 Expérimentation	75
		2.2.1 Experimentation 2.2.2 Effet d'une projection sur la dispersion en taille de gouttes	77
		2.2.2 Entre d'anté projection sur la dispersion en tante de gouttes	80
		2.2.0 Resultation	81
	2.3	Etude de l'effet electro-optique	82
	2.0	2.3.1 Mesure d'indice : Méthode 1	82
		2.3.1 Mesure d'indice : Méthode 2	88
		2.3.2 Mesure d'indice : Methode 2	91
		2.3.4 Tensions et temps de commande	91
	2.4	Conclusion	99
0	C L		101
3	Stru	icturation des gouttes	101
	3.1	Presentation de la structuration $2D/3D$ de PDLCs	102
		3.1.1 Modulation de polarisation	102

		$3.1.2$ Modulation d'intensité $\ldots \ldots \ldots$	)3								
		3.1.3 Perspectives	)5								
	3.2	Enregistrement holographique de structures "nanogouttes"	)7								
		$3.2.1$ Expérimentation $\ldots$	)7								
	3.3	Résultats	10								
		3.3.1 Théorie des réseaux commutables	10								
		3.3.2 Enregistrement de réseaux minces	12								
		3.3.3 Enregistrement de réseaux épais	16								
	3.4	$Conclusion \dots \dots$	24								
4	ЛЛА	nieme de cénemetien de nhoese	וד								
4	1 <b>VIE</b>	Mecanisme de separation de phases 123									
	4.1	Approche quantative de la separation de phases	20								
	4.2	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	29								
		$\frac{1}{2}$	29								
	4.0	4.2.2 Limitations du modele	30								
	4.3	Modele de diffusion generalisee	32								
		4.3.1 Hypotheses	32								
		4.3.2 Equation mecanique	36								
		4.3.3 Forces d'origine thermodynamique	36								
		4.3.4 Formalisme de Onsager	38								
		4.3.5 Formulation générale du mécanisme de séparation de phase 14	11								
		4.3.6 Cas particulier d'un système biphasique : Equation de Cahn-Hilliard . 14	14								
		4.3.7 Conclusion sur la formulation générale du modèle de séparation de									
		phases	15								
	4.4	Mise en oeuvre du modèle	17								
		4.4.1 Modélisation de la polymérisation	17								
		4.4.2 Modélisation de l'enthalpie libre de mélange 15	50								
		4.4.3 Modélisation des coefficients mobilité $\ldots \ldots \ldots$	54								
		$4.4.4  \text{Equation de diffusion}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $	57								
		4.4.5 Conclusion $\ldots \ldots \ldots$	58								
	4.5	$ m R\acute{e}sultats$	30								
		4.5.1 Retours sur le mécanisme de polymérisation radicalaire 16	30								
		4.5.2 Formulation du modèle diffusif comme un cas particulier du modèle									
		général	52								
		4.5.3 Aspects qualitatifs prédits par le modèle de diffusion généralisée 16	34								
	4.6	Conclusion	74								
5	Site	de nucléation 17	75								
	5.1	Position du problème	76								
		5.1.1 Décomposition spinodale et mécanisme de nucléation/croissance 17	76								
		5.1.2 Mode d'action d'un germe de croissance $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $17$	78								
		$5.1.3$ Objectif $\ldots$ $\ldots$ $18$	30								
	5.2	Présentation de la synthèse sol-gel	31								
	0	5.2.1 Réactions de base hydrolyse / condensation	32								
		5.2.2 Stratégie de greffage des particules	33								
	5.3	Expérimentation 18	37								
	5.3.1 Greffage	37									
		5.3.2 Purification	38								
		5.3.3 Conclusion	39								
			-								

	5.4	Caractérisation								
		5.4.1 Suivi de la cinétique								
		5.4.2 Détermination du taux de greffage								
		5.4.3 Conclusion								
	5.5	Inclusion de sites de nucléation dans des films "nanogouttes"								
		5.5.1 Expérimentation								
		5.5.2 Structure fine								
		5.5.3 Propriétés optiques								
	5.6	Conclusion								
6	Cor	aclusion et perspectives 213								
7	An	nexes 217								
	7.1	Effet d'une projection sur la statistique								
		7.1.1 Cas d'une distribution monodisperse								
		7.1.2 Equipartition bornée								
		7.1.3 Bijectivité de la projection								
	7.2	Calculs Thermodynamiques								
		7.2.1 Expression du potentiel chimique								
		7.2.2 Force thermodynamique totale								
		7.2.3 Dérivées partielles utiles								
	7.3	Modes Opératoires								
		7.3.1 Généralités								
		7.3.2 Synthèse des cristaux liquides								
		7.3.3 Fonctionnalisation du précurseur								
		7.3.4 Suivi de la cinétique par <sup>1</sup> H-RMN $\dots \dots \dots$								
8	Pub	blications 241								
	8.1	Horizon2003								
	8.2	OLC2003								
	8.3	SPIE 2004								

## Introduction

Surely, you are joking Mr. Feynman<sup>1</sup>.

## Problématique

Le 29 décembre 1959, Richard Feynman, donne une conférence visionnaire à CalTech : "There's *Plenty* of Room at the Bottom". A partir des lois de la physique, connues à cette époque, R. Feynman montre de quelle manière, la miniaturisation peut être une véritable opportunité technique et scientifique, il esquisse ainsi la voie de ce que sont aujourd'hui les "nano-technologies". En effet, l'intégration des circuits dépasse actuellement les 200 millions de transistors par puce avec des tailles de gravures de l'ordre de 100 nm, parallèlement, les avancées de la biologie et la possibilité d'incorporer des systèmes nanométriques au sein même de cellules vivantes montrent également que le père de l'électrodynamique quantique ne plaisantait pas.

Dans le domaine des matériaux pour l'optique, l'aboutissement actuel de cette démarche se situe peut être dans le développement de structures à bandes photoniques interdites dont l'essor semble lié essentiellement à la disponibilité d'une instrumentation adaptée. L'ultime étape présentée par R. Feynman sera la synthèse absolue de molécules, atome par atome. Pour cette vision des matériaux, la fabrication consiste donc à assembler des briques élémentaires, ce qui autorise des architectures remarquables au prix cependant de moyens très lourds.

Les opales naturelles existaient avant l'avènement des techniques modernes de gravures ioniques et aujourd'hui une voie différente de synthèse semble se dessiner pour la réalisation de nouveaux matériaux. Plutôt que de construire un milieu actif brique par brique et de manière omnisciente de la part du préparateur, il est possible d'amorcer au sein d'un système précurseur, une auto organisation pilotée par des phénomènes chimiques et diffusifs qui conduisent à une structuration spontanée du système.

Cette miniaturisation s'accompagne, pour des objets de dimensions inférieures à 10 nm et présentant de forts contrastes d'indice optique, d'effets de confinement des champs et conduit à des propriétés nouvelles inhérentes aux nanosciences. Dans le cas contraire (non confinement), les propriétés et surtout les concepts de la physique macroscopique continuent de s'appliquer.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Remarque adressée par un journaliste scientifique à l'issue de la conférence donnée par R. Feynman en 1959 à CalTech : "There's *Plenty* of Room at the Bottom"

## Les matériaux "nanogouttes"

Une classe importante de matériaux destinés au domaine de l'optique se situe à des échelles intermédiaires entre un monde macroscopique où la structuration de la matière se fait de manière extrêmement coercitive et un monde nanoscopique où le confinement quantique modifie les propriétés physiques usuelles. Les dispersions de cristal liquide dans du polymère, les PDLCs<sup>2</sup>, avec des tailles de domaines supérieures à 10 nm et des contrastes d'indice optique de l'ordre de  $\Delta n \approx 0.2$  n'introduisent pas d'effets de confinement et relèvent sur ce point des concepts de la physique macroscopique. Dans un même temps, l'échelle de structuration de ces matériaux permet d'envisager une structuration spontanée en réponse à une solicitation extérieure.

Une fois formée, une goutte de cristal liquide au sein d'une matrice polymère peut être assimilée à une sphère biréfringente uniaxe, et présente deux indices principaux, ordinaire et extraordinaire.

La formation des gouttes conduit alors à une orientation de leurs axes de symétrie spécifique au sein du matériau. L'application d'une tension permet ensuite l'alignement de tous les vecteurs directeurs moyens avec le champ extérieur.

Dans le cas d'un désaccord d'indice optique, le comportement du système dépend de la section efficace de diffusion. Le composant adopte soit un mode diffusif, pour des domaines de tailles comparables ou supérieures à la longueur d'onde d'illumination, soit un mode électrooptique, pour des tailles nettement plus faibles. Dans ce cas la section efficace reste assez faible pour assurer une transparence aussi bien en présence qu'en l'absence d'un champ électrique extérieur. Ces matériaux non diffusants possèdent des domaines de cristaux liquides de tailles typiquement inférieures à 100 nm, il s'agit alors de matériaux dits "nanogouttes".

L'utilisation des matériaux "nanogouttes" demeure aujourd'hui encore cantonnée au domaine du laboratoire. Un enregistrement optique des films permet dès à présent d'envisager des composants complexes et performants sous réserve d'élucider certains points relatifs notamment à la séparation de phase photoinduite. Il paraît alors intéressant de revenir à une étude plus fondamentale des ces matériaux qui pourrait mettre en lumière les limitations intrinsèques liées à ce mode d'enregistrement et permettre d'améliorer sensiblement cette étape limitante que reste la séparation de phase.

## Éléments d'orientation

"Élucider, pour les matériaux "nanogouttes", une partie des relations entre les conditions d'enregistrement, les structures engendrées et les propriétés électro-optiques qui en découlent" pourrait constituer l'une des idées directrices de ce travail. Un état de l'art est présenté en introduction de chaque thématique.

#### TABLE DES MATIÈRES

Les PDLCs sont constitués de domaines de cristaux liquides et d'une matrice polymère structurée. Les spécificités de ces mésophases sont rappelées dans un premier temps. Les propriétés des monomères photoréticulables, essentielles lors de la phase d'enregistrement, sont présentées. Finalement les modèles usuels servant à décrire les PDLCs micrométriques sont discutés dans la perspective de leur application aux matériaux "nanogouttes".

Deux parties essentiellement expérimentales exposent ensuite les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

Des matériaux au sein desquels une répartition homogène de gouttelettes a pu se développer sont présentés. Dans ce cas, la mise en place d'un système interférométrique spécifique autorise des mesures électro-optiques précises et permet de discuter la validité des modèles appliqués au cas des matériaux "nanogoutte".

Une étude structurale basée sur la mise en forme d'outils théoriques absents de la bibliographie actuelle, permet alors de souligner les premières relations entre modes d'enregistrement, structures et propriétés électro-optiques.

Des films affichant une distribution, hétérogène en volume, de gouttelettes ont été enregistrés et caractérisés. Basés sur un mélange initial et un mode d'enregistrement nouveau, ces composants présentent des caractéristiques nettement inférieures aux meilleures réalisations accessibles aujourd'hui. Cependant, la prise en compte de paramètres tels que la période d'enregistrement ou le profil temporel d'illumination en terme de réponse électro-optique, souligne sur le plan expérimental l'existence d'une échelle de localité pour les matériaux "nanogouttes". Ce serait alors en travaillant en dessous de cette échelle caractéristique que la réponse non locale du matériau conduirait à des propriétés électro-optiques remarquables.

Suite à ces parties expérimentales, un support théorique est développé. Le modèle utilisé actuellement par la communauté scientifique impliquée dans le domaine des PDLCs est présenté. Ces équations qui permettent un très bon ajustement des courbes expérimentales n'en restent pas moins basées sur une loi de type Fick totalement inconsistante avec les systèmes composites. Afin d'élucider la structure fine de gouttelettes et de formaliser le lien entre le mode d'enregistrement et l'échelle de localité des matériaux "nanogouttes", une description basée sur le formalisme de Onsager est proposée. Un développement assez complet des fonctions thermodynamiques est engagé et conduit à une analyse linéaire de stabilité. Cette approche permet de dégager une vision nouvelle de la formation des matériaux "nanogouttes" et de proposer des perspectives d'amélioration.

La dernière partie de cette étude est consacrée à la fabrication, la caractérisation et l'incorporation dans des films "nanogouttes" d'objets nouveaux. Sorte de nanoparticules de cristaux liquides, ces sites artificiels de nucléation proposent une validation expérimentale d'hypothèses uniquement formulées dans le cadre du modèle développé au cours de cette étude. La synthèse de type sol-gel de ces objets donne lieu à une approche nouvelle de la caractérisation de la cinétique ainsi que du taux de greffage de nanoparticules d'oxydes.

La mise en oeuvre de ces précurseurs de croissance a finalement permis d'atteindre des points de fonctionnement inaccessibles dans le cadre d'une séparation de phases photo-induite classique. Ces nouveaux états des matériaux "nanogouttes" offrent ainsi des perspectives d'amélioration encourageantes pour les caractéristiques électro-optiques de futurs composants.

# Chapitre 1

# Matériaux

Cette première partie propose une présentation des matériaux utilisés au cours de cette étude, de leur mise en oeuvre, de leurs propriétés intrinsèques ainsi que des performances attendues dans le cadre de matériaux "nanogouttes"

Les matériaux PDLCs ont fait l'objet, ces vingt dernières années, d'études aussi bien sur le plan structural, chimique que sur leurs propriétés optiques, essentiellement de diffusion. L'un des objectifs de ce travail consiste à identifier de quelle manière les matériaux PDLCs formés de gouttelettes de cristal liquide de tailles nanométriques peuvent constituer une réponse à la recherche actuelle de composants électro-optiques organiques. Les caractéristiques générales des matériaux électro-optiques sont alors rappelées et développées dans le cas particulier de matériaux moléculaires organiques.

Les mésophases au sein des matériaux composites polymère et cristal liquide constituent l'élément essentiel du couplage entre propriétés optiques macroscopiques et réponse électromécanique. Ces fluides intermédiaires entre un liquide isotrope et un cristal moléculaire font l'objet d'une présentation détaillée. La reformulation de théories connues dans une perspective liée aux problématiques abordées au cours de cette étude permet d'introduire les principales notions d'ordre et de modélisation electro-mécanique indispensables à la description d'effets spécifiques aux matériaux étudiés ici.

Les propriétés électro-optiques des films "nanogouttes " restent principalement liées à la présence de molécules mésogènes au sein du matériau, la matrice polymère assurant essentiellement un rôle de support et d'ancrage lors de la commutation électrique des composants. La fabrication originale de ces matériaux nanostructurés mise en oeuvre durant cette étude n'en reste pas moins basée sur une séparation de phase photoinduite (§1.4.1) et les propriétés remarquables de ces polymères photoréticulables demeurent indissociables aujourd'hui de l'enregistrement de matériaux "nanogouttes". Quelques éléments seront donc rappelés (§1.3) afin de présenter ces précurseurs qui entrent à 70 % en masse dans la composition du mélange initial.

Les matériaux PDLCs micrométriques sont aujourd'hui assez bien modélisés. Les évolutions des propriétés attendues dans le cadre de matériaux "nanogouttes" sont présentées aussi bien sur le plan électro-mécanique que du point de vue des propriétés optiques macroscopiques. Cette partie montrera enfin de quelle manière ces matériaux nanostructurés constituent une solution possible à la recherche de composants éléctro-optiques organiques.

### **1.1** Effets électro-optiques

Compte tenu des fréquences associées aux ondes électro-magnétiques dans le domaine visible ou proche infrarouge, la réponse d'un matériau pour ces longueurs d'onde se trouve principalement liée aux propriétés des densités électroniques.

Lorsque la forme des fonctions d'onde conduit à une anisotropie de la localisation électronique, le matériau devient biréfringent et l'indice optique vu par une onde incidente dépend de sa polarisation et de sa direction de propagation.

La forme de la fonction d'onde électronique dépend du champ de potentiel local. En l'absence de champ électrique extérieur, ce champ provient de la distribution atomique environnante. Lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué et qu'il aboutit à un potentiel comparable au champ local en l'absence de perturbation, la répartition des densités électroniques est modifiée et entraîne une variation de l'indice optique. Le matériau est alors dit électro-optique.

Dans le cas de ces matériaux électro-optiques, l'indice optique est un tenseur d'ordre deux  $(n_{ij})$ . Les variations restant faibles comparées à la valeur absolue de l'indice optique, les coefficients sont couramment développés comme une fonction de Taylor du champs total appliqué<sup>[1]</sup>(Eq. 1.1) en fonction des indices principaux en l'absence de champ extérieur  $n_k$ .

$$(\frac{1}{n^2})_{ii} = \frac{1}{n_i^2} - \frac{2\Sigma_k \chi_{iik}^{(2)} E_k}{n_i^2 n_i^2} - \frac{3\Sigma_{kl} \chi_{iikl}^{(3)} E_k E_l}{n_i^2 n_i^2}$$
$$(\frac{1}{n^2})_{i \neq j} = \frac{1}{n_i^2} - \frac{2\Sigma_k \chi_{ijk}^{(2)} E_k}{n_i^2 n_i^2} - \frac{3\Sigma_{kl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_k E_l}{n_i^2 n_i^2}$$
(1.1)

Le terme linéaire en champ correspond à l'effet dit "Pockels" alors que le terme quadratique conduit, lui, à l'effet dit "Kerr".

Les fréquences d'utilisation de ces matériaux ne peuvent se situer que loin des résonances acoustiques et optiques si le composant travaille en transmission.

- Dans le cas d'un adressage dit électrique à des fréquences typiquement inférieures à 1 MHz, seuls les modes acoustiques des matériaux sont excités, il y a alors déformation du réseau cristallin à la fréquence d'adressage électrique.
- Le champ considéré peut également provenir d'une onde optique. Dans ce cas le réseau cristallin ne suit plus la perturbation, seule une contrainte résiduelle peut persister, c'est alors la partie électronique qui est responsable des propriétés électro-optiques.

Le cas des matériaux électro-optiques moléculaires se singularise de la description précédente adaptée à des matériaux essentiellement ioniques<sup>1</sup>. Dans le cas de molécules organiques fortement conjuguées, la délocalisation électronique se fait par la déformation du nuage électronique essentiellement via les orbitales  $\pi$ . La charge délocalisée reste nettement plus faible que dans le cas ionique. Le cas de phases fluides autorise cependant une orientation globale de la molécule lui conférant une propriété électro-optique microscopique locale. Dans le cas de tels fluides, l'orientation de l'ensemble des molécules, qui se fait lentement, peut néanmoins être induite par une onde optique. Il est fait mention dans ce cas d'effet "Janossy". Dans le cas plus courant d'un alignement par un champ électrique basse fréquence il s'agit d'un effet "Kerr" quadratique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Les céramiques sont ici assimilées à ces matériaux.

### 1.1.1 Les matériaux électo-optiques moléculaires

Les caractéristiques de biréfringence optique à l'échelle moléculaire, mesurées par exemple sur des molécules non mésogènes, ne conduisent pas nécessairement à une réponse electrooptique macroscopique raisonnable. Ici, la raison est totalement dictée par les applications visées. Un polymère de type, Poly Méthyl Méthacrylate (PMMA) chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse, dopé par un chromophore tel qu'un "disperse red one" présentera un effet de biréfringence et une variation d'indice optique après avoir été soumis à une décharge Corona de quelques kilovolts. En aucun cas ce matériau ne pourra être utilisé comme électro-optique. Dans le cadre d'afficheurs cristaux liquides grand public, un temps de réponse de l'ordre de 10 ms pour une tension d'adressage de quelques volts convient<sup>2</sup>. Les matériaux étudiés dans la suite de ce travail nécessitent des tensions de commande plutôt de l'ordre de la centaine de volts mais avec des temps de réponse en deçà de 1 ms.

Un matériau électro-optique doit donc posséder un comportement coopératif entre les molécules afin d'être sensible à des tensions<sup>3</sup> typiquement inférieures au kilovolts, être suffisament peu visqueux en sorte que le temps de réponse soit inférieur à quelques dizaines de ms et enfin posséder une forte anisotropie optique. Les cristaux liquides rassemblent toutes ces propriétés et sont actuellement la base de nombreux dispositifs mettant en oeuvre des matériaux électro-optiques organiques.

Les caractéristiques de quelques cristaux liquides usuels sont rapportées dans la table 1.1. Les lois de comportement seront introduites à la section 1.2 mais les propriétés indispensables à l'utilisation de cristaux liquides comme matériaux électro-optique sont dores et déjà réunies.

- La tension de commande faible (essentiellement liée au rapport de l'anisotropie diélectrique ( $\Delta \epsilon$ ) avec les constantes élastiques (K)),
- Le temps de réponse de l'ordre de 10 ms (fonction de la viscosité  $(\gamma_1)$ ),
- La biréfringence optique  $\Delta n$  élevée,
- Les températures de transition de phases (autour de  $T_{\text{ambiante}}$ ).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Des cristaux ferro-électriques de faible épaisseur autorisent de temps de réponse nettement plus rapide  $(1 \ \mu s)$  ces mtériaux ne rentrent pas véritablement dans le cadre de cette étude.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>La notion de tension est pertinente pour les cristaux liquides purs où la géométrie est simple. Le champ électrique sera préféré dans la suite afin de faciliter les comparaisons.

$\mathrm{Nom}^{(a)}$	$T_{fusion}$	$T_{SN}$	$T_{NI}$	$\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_0}$	$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_0}$	$n_0^{(b)}$	$\Delta n^{(b)}$	$K_1^{(c)}$	$K_2^{(c)}$	$K_3^{(c)}$	$\gamma_1^{(d)}$
	$(\mathrm{C}^{\circ})$	$(\mathrm{C}^{\circ})$	$(\mathrm{C}^{\circ})$	-							
BL006	-15	<-20	113	22.8	+17.3	1.5300	0.2860	17.9	-	33.5	-
BL037	-	<-20	109	21.1	+15.9	1.5260	0.2820	15.9	-	30.8	-
BL045	-	< -20	74	20.7	+15.3	1.5231	0.2303	12.7	-	20.3	-
BL046	-	<-20	83	18.2	+13.2	1.5201	0.2155	14.2	-	18.4	-
${ m E7}$	-10	<-20	60.5	19.6	+14.5	1.5210	0.2250	12	9.0	19.5	270
E44	-6	-	100	22	+16.8	1.5277	0.2627	-	-	-	-
MLC-6609	-	< -30	91.5	3.4	-3.7	1.4737	0.0777	17.2	-	17.9	162
MLC-6610	-	<-40	79.5	3.5	-3.1	1.4828	0.0996	14.6	-	16.5	148
MLC-6692	-	<-40	77.5	14.7	+10.3	1.4771	0.0850	9.2	-	14.6	104
MLC-6694	-	<-40	112.5	10.1	+6.8	1.4865	0.1060	-	-	-	194
TL202	+29	+1	83	9.6	+6.1	1.5230	0.1851	19.1	-	20.1	-
TL205	-	<-20	87	9.1	+4.8	1.5270	0.2170	17.3	-	20.4	-
TL213	+5	<-20	87	10.0	+5.7	1.5270	0.2390	16.8	-	22.0	-
ZLI-1646	-7	-	60	10.6	+6	1.4780	0.0800	7.7	4.0	12.2	-
ZLI-1840	-	<-20	90	16.2	+11.9	1.4653	0.1727	-	-	-	238
ZLI-3201		<-40	88	11.8	+7.9	1.5008	0.1311	-	-	-	133

TAB. 1.1 – Coefficients typiques de cristaux liquides

<sup>(a)</sup> : Nom commercial.

<sup>(b)</sup> :  $@589 \text{ nm}, 20^{\circ}\text{C}.$ 

 $^{(c)}: 10^{-12}N.$ 

 $^{(d)}: 10^{-3} Pa.s.$ 

### 1.1.2 Conclusion

Ce paragraphe montre que des molécules organiques lorsqu'elles sont organisées sous forme de mésophases cristal liquide conduisent à des propriétés électro-optiques remarquables.

Le coût de fabrication est la facilité de mise en oeuvre de ces phases pures constitue aujourd'hui un potentiel important pour le développement de composants électro-optiques complexes, entièrement organiques.

## 1.2 Cristal liquide

Les cristaux liquides ont été introduits par la section 1.1 comme un cas particulier de molécules anisotropes. Il est important de noter que les propriétés présentées dans la table 1.1 ne sont rendues possibles que par un comportement coopératif des molécules, la dénomination "cristal liquide" pour une molécule unique reste donc abusive, elle sera néanmoins utilisée dans la suite pour décrire des molécules pouvant présenter une mésophase cristal liquide sous certaines conditions de concentrations et de température.

Les mélanges de cristaux liquides, ont fait l'objet d'études intensives dans le courant des années 1970. Le but de ce travail reste la mise au point de nouveaux matériaux à base de cristal liquide adaptés aux contraintes aujourd'hui formulées en terme d'amélioration de temps de réponse et de la fréquence spatiale d'adressage notamment. Une approche synthétique et non exhaustive sera adoptée ici afin d'introduire uniquement les notions indispensables à la compréhension des développements menés au cours de ce travail. Cette approche est construite sur la base de modèles existants et déjà décrits <sup>[2, 1]</sup> reformulés ici dans la perspective d'une description de matériaux PDLC.

Une approche structurale permettra dans un premier temps de présenter les principales caractéristiques des molécules mésogènes. Les outils de la physique statistique permettront ensuite une compréhension plus approfondie des phénomènes de changement de phase. Une première approche qualitative donnera les mécanismes qui induisent le passage de certains composés dit mésogènes par une phase intermédiaire entre le solide et le liquide.

Trois approches sont retenues.

- Une approche moléculaire conduit au développement d'une théorie de type champ moyen et permettra ici d'introduire la notion de directeur et de paramètre d'ordre (§1.2.3),
- Une vision plus applicative permettra d'introduire les notions de tension de commande et de temps de réponse basées pour l'essentiel sur une théorie mécanique des milieux continus(§1.2.5),
- Une description phénoménologique des transitions de phases pour les cristaux liquides, basée sur les travaux de Landau<sup>[3]</sup> (§4.1), a été développée par de Gennes<sup>[4]</sup> et permet notamment l'étude des fluctuations thermodynamiques près de la température de transition.

Seules les deux premières théories seront partiellement développées dans ce travail et justifieront l'approche adoptée par la suite. Pour un développement plus approfondi de la théorie de Landau-de Gennes, le lecteur est renvoyé à des ouvrages généraux<sup>[2]</sup>.

### 1.2.1 Présentation Générale des cristaux liquides

Les molécules conduisant à l'existence de mésophases cristal liquide sont actuellement extrêmement nombreuses et il reste difficile de fixer une forme générique et des propriétés systématiques. Quelques caractéristiques générales peuvent néanmoins être présentées en notant que, dans chaque situation, une molécule dépourvue de cette particularité et présentant pourtant une mésophase cristal liquide pourra être trouvée.

Les molécules donnant naissance à des mésophases cristal liquide, sont généralement allongées et une forme générique admise aujourd'hui <sup>[2]</sup> est proposée sur la figure 1.1.



FIG. 1.1 – Schéma structural possible d'une molécule cristal liquide.

- Les substituants externes peuvent avoir un rôle stérique mais assurent plus largement un rôle de donneur électronique que ce soit par effet mésomère ou inductif (Tab. 1.2).
- Les groupements aromatiques sont très courants dans la structure des molécules de cristaux liquides, la figure 1.3 montre que ces groupes aromatiques peuvent être isolés, sous forme de bi ou ter phényls ou même de napthalènes.
- Le groupement central qui assure le lien entre les aromatiques est généralement rigide et polarisable. La encore les exemples cités (Tab. 1.3) montrent que des molécules à base de stéroïdes (non polarisables) présentent des phases cristal liquide. Le groupe peut même se limiter à des interaction faibles de type hydrogène dans le cas de dimérisation d'acides.



TAB. 1.2 – Exemple de substituants externes.



TAB. 1.3 – Exemple de groupes centraux.

Il convient de noter que ce schéma souffre de nombreuses exceptions, ainsi les cycles aromatiques peuvent être remplacés par des esters de cholesterol sans disparition de la mésophase. D'autres caractéristiques générales peuvent êtres associées aux molécules cristal liquide comme le montre la figure 1.2.

- L'existence d'un moment dipolaire pour la molécule stabilise les mésophases.La molécule présentée sur la figure 1.2(a) est mésogène alors que la molécule de la figure 1.2(b) ne l'est pas.
- La linéarité de la molécule est également stabilisante. Sur la figure 1.2(c), la molécule est mésognène alors que celle présentée sur la figure 1.2(d) ne l'est pas.
- La polarisabilité joue un rôle essentiel dans l'apparition de la phase cristal liquide et contribue aux propriétés optiques de la molécule. Par exemple la molécule de (Fig 1.2(e)) présentera une phase cristal liquide alors que celle de (Fig 1.2(f)) n'en présentera pas.
- La rigidité de la molécule semble jouer un rôle. En effet le remplacement d'un cycle benzénique par un cholesterol ne supprime pas la mésophase des molécules basées sur des cholestanols (Fig 1.2(g)) mais un cycle plus libre (Fig 1.2(h)) conduit à des mésophases nettement moins stables voire inexistantes.



FIG. 1.2 – Effet de structure sur le caractère mésogène d'une molécule.

La figure 1.3 donne quelques exemples de molécules mésogènes et montre la diversité des structures et des fonctions chimiques. Il reste donc très délicat encore aujourd'hui de donner une description générale des molécules mésogènes. Il est quasiment impossible de prédire pour une structure moléculaire donnée si une mésophase sera observée.Cependant, toutes les molécules conduisant à des phases cristal liquide présentent une très forte anisotropie de forme qui s'accompagne généralement d'une forte anisotropie optique. Les paragraphes 1.2.2, 1.2.4, 1.2.5 et 1.4.3 montrent comment ces deux seules caractéristiques autorisent une compréhension des matériaux à base de cristaux liquides étudiés lors de ce travail.



FIG. 1.3 – Exemples de molécules présentant des phases crystal liquide.

Des molécules essentiellement linéaires se structurent préférentiellement en phases nématiques. La présence d'axes de symétrie d'ordre plus élevé conduit à des phases discotiques, non décrites dans cette étude. Des classes moléculaires aussi variées que les bi ou ter phényls, les naphthalènes, ou même des complexes d'éléments de transition présentent des phases cristal liquide. Dans tous les cas ces molécules affichent une forte anisotropie et permettent une large délocalisation électronique.

### 1.2.2 Rappels sur les états de la matière

Les théories rapportées au paragraphes 1.2.4 et 1.2.5 sont indispensables pour obtenir des résultats quantitatifs. Cette introduction propose une approche plus qualitative de l'existence des phases cristal liquide. Les états "simples" de la matière gaz, liquide ou solide vont être présentés comme résultant de l'application d'un potentiel particulier au formalisme général de la physique statistique. Cette présentation permettra de faire apparaître les aspects essentiels qui caractérisent les mésophases cristal liquide.

La mécanique classique est basée essentiellement sur une conservation globale de l'énergie d'un système. C'est également le cas de l'ensemble microcanonique pour la thermodynamique statistique. Cependant, si un système mécanique peut être isolé ou considéré comme tel assez aisément, la plupart des expériences courantes sur les cristaux liquides se font à température et non à énergie constante. Dans ce cas, les systèmes à considérer pourront constamment échanger de petites quantités d'énergie avec un thermostat. Finalement le système évoluera spontanément de manière à minimiser son énergie libre F = U - TS où U est l'énergie moyenne du système, S son entropie moyenne et T la température fixée par le thermostat. Conformément au premier principe de la thermodynamique le système va chercher à augmenter son entropie et ce même s'il doit pour cela augmenter son énergie interne en "empruntant" au thermostat. La température mesure justement le "taux" de l'emprunt<sup>4</sup>.

- Si T est faible : Le système ne gagne pas beaucoup en augmentant son entropie et tend à minimiser son énergie interne U. A basses températures, seuls les premiers niveaux d'un système sont peuplés de manière significative.
- Si T est élevée : Le gain d'énergie relatif à une augmentation de l'entropie est important et reste stabilisant pour le système ( $\Delta F < 0$ ) même s'il se fait aux dépens d'une augmentation de l'énergie interne. A haute température, des niveaux énergétiques plus élevés sont peuplés, typiquement jusqu'à une énergie comparable à  $k_BT$  ( $k_B$  étant la constante de Boltzmann).

Cette partie cherche à mettre en évidence l'existence de mésophases en considérant un ordre particulier des molécules. Les mouvements des particules seront donc négligés ainsi que l'énergie cinétique et l'entropie qui leur sont associés. Ceci revient à considérer un système sans masse<sup>5</sup>. Soit un système de N particules sphériques, libres de se déplacer dans une boite de volume  $V = L^3$ .

Dans ce cas, l'énergie interne est uniquement une énergie potentielle, fonction de la position de toutes les particules du système. Le système est décrit par les N vecteurs  $(\overrightarrow{r}_i)$ positions des particules. Si chaque particule *i* explore un volume  $\Delta V_i$  l'entropie peut être estimée<sup>6</sup>.

$$S = k_B T \ln \prod_{i=1}^{N} \Delta V_i \tag{1.2}$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Cette définition n'adhère pas totalement à une idée partiellement fausse selon laquelle la température mesure le désordre d'un système, mais correspond à la définition thermodynamique  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ .

 $<sup>{}^{5}</sup>$ Cette restriction est faite pour des raisons de commodité, le paragraphe 1.2.4 montre que la prise en compte de la partie cinétique peut être menée rigoureusement.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Là encore, une expression plus correcte de S sera donnée au paragraphe 1.2.4.

#### Le gaz

Si la densité du système est faible, les particules ont extrêmement peu de chances de se croiser ce qui conduit à négliger tout terme d'interaction entre particules<sup>7</sup>. L'énergie potentielle est donc constante sur tout le volume. Les particules ne peuvent en aucun cas se trouver dans les murs ou même en dehors de la boite. Le potentiel est donc infini en dehors de V ( $\delta$  représente ici le symbol de Kronecker).

$$F = \sum_{i=1}^{N} \delta(\overrightarrow{r}_{i} \in V) - k_{B}T \ln \prod_{i=1}^{N} \Delta V_{i}$$
(1.3)

Afin de minimiser F il est évident qu'aucune des particules n'a intérêt à quitter la boite sinon  $F \to \infty$ . Par contre, minimiser F revient à prendre chaque  $\Delta V_i$  maximum. Cet état où les particules occupent tout l'espace mis à leur disposition quel qu'en soit le volume, représente naturellement un gaz et ce tant que la distance entre particules demeure assez importante pour que l'hypothèse de particules sans interaction reste valable.

#### La transition vers le liquide

Lorsque les particules sont proches, deux actions antagonistes peuvent être envisagées :

- Une interaction attractive de type Van der Walls typiquement en  $-\frac{B}{\Delta r^6}$  si  $\Delta r$  représente la distance moyenne entre les particules,
- Une interaction répulsive due à la gène stérique typiquement prise en  $+\frac{A}{\Lambda r^{12}}$ .

Cette description simple permet, en fixant A et B, d'introduire le potentiel de Lennard Jones et donne accès au rayon de plus faible potentiel  $\Delta r_0 = (\frac{2A}{B})^{1/6}$ . L'énergie libre peut donc être calculée. Pour simplifier, il est commode de prendre les valeurs moyennes<sup>8</sup>.

$$F = \sum_{i,j=1}^{N} U_{LJ}(\Delta r_{ij}) - k_B T \ln \prod_{i=1}^{N} \Delta V_i$$
  

$$\approx N U_{LJ}(\Delta r) - k_B T \ln \prod_{i=1}^{N} (\Delta r)^3$$
  

$$\frac{F}{N} \approx \frac{A}{(\Delta r)^{12}} - \frac{B}{(\Delta r)^6} - 3k_B T \ln \Delta r$$
(1.4)

Le facteur N assure que le caractère extensif de cette énergie libre est vérifié malgré les approximations. Selon la température du système, l'énergie change d'allure comme le montre la figure 1.4. Une température critique  $T_c = \frac{3B^2}{4Ak_B}$  définit le changement de régime pour F,

- $-T > T_c$ : Dans ce cas l'énergie libre est une fonction continûment décroissante et l'on retrouve le cas précédent, la phase est gazeuse.
- $T < T_c$ : L'énergie libre présente un minimum local pour  $\Delta r \approx \Delta r_0$ . Si  $\Delta r$  est suffisamment borné, c'est à dire que le gaz est assez dense alors le minimum local devient minimum absolu et le système se condense pour atteindre la position la plus stable avec une densité proche de  $\rho = \frac{1}{r_0^3}$  qui est la densité du liquide.

Cette description simplifiée de la transition du gaz vers le liquide montre comment l'ajout d'une énergie potentielle à un système aussi basique qu'une assemblée de particules peut conduire à une transition de phase. Le potentiel de Lennard Jones a mis en évidence le rôle critique joué par la température et la densité des particules.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>C'est naturellement l'hypothèse faite en thermodynamique classique pour introduire les gaz parfaits. <sup>8</sup>Cette facilité peut être rigoureusement vérifiée à l'aide du théorème de limite centrale.



FIG. 1.4 – Énergie libre pour un potentiel de Lennard Jones .

- Pour  $T > T_c$ : F est continûment décroissante, le système reste gazeux.
- Pour  $T < T_c$ : F présente un minimum local qui peut devenir minimum absolu, si le système est suffisamment dense  $\rho > \rho_c$ .

#### Vers une phase ordonnée

L'état cristallin peut être expliqué par la prise en compte d'interactions des orbitales électroniques. Par rapport au potentiel de type Lennard Jones, la distance caractéristique reste du même ordre, ce qui explique la faible différence de densité entre liquide et solide par rapport à celle d'un gaz. La température critique est abaissée du fait du changement de potentiel d'interaction.

La différence la plus importante introduite par le potentiel lié au champ cristallin est l'abaissement violent de son degré de symétrie. Les orbitales électroniques, qu'elles soient atomiques ou moléculaires présentent une symétrie nettement plus faible que la symétrie sphérique du potentiel de Lennard Jones du fait de leur anisotropie. Cette anisotropie locale conduit à une perte des degrés de liberté importante, dans un cristal solide, les particules ne sont plus libres de se déplacer dans aucune des trois directions de l'espace. Les translations et rotations du solide dans son ensemble ne sont pas prises en compte ici!

Partant d'un système dans l'état stable, l'énergie libre est minimale, toute transformation qui laisse invariante cette énergie est permise, ce sont les degrés de liberté du système. Si le système subit une transformation qui n'est pas une invariance pour la fonction énergie libre initialement minimale, celle-ci va changer et nécessairement augmenter. La transformation ne pourra se faire sans une augmentation de la température : c'est, *a priori*, un degré de liberté interdit au système.

- Dans le cas d'un gaz aucune transformation à l'intérieur de la boite ne change l'énergie libre tous les degrés de liberté sont donc permis,
- Dans le cas d'un liquide de "Lennard Jones", l'augmentation de la densité moyenne entraîne une modification, mais tout changement conservant la distance moyenne entre particule est autorisé, ce qui explique la relative mobilité des particules au sein d'un fluide.

- Dans le cas du cristal, en plus de fixer la distance moyenne, le potentiel d'interaction entre particules n'a plus aucun axe de symétrie infini, ce qui interdit toute rotation arbitraire autour d'un axe, les particules ne possèdent plus aucun degré de liberté autre que des translations ou des rotations du système dans son ensemble.

La géométrie du potentiel fixe la symétrie du système donc les invariances et finalement les degrés de liberté comme le symbolise la figure 1.5.



FIG. 1.5 – Triangle structurel.

Jusqu'à présent, la question de l'apparition du potentiel n'a pas été traitée. Il est important de noter que ce potentiel peut très bien être dépendent ou non de la géométrie du système.

- Dans le cas d'un cristal, le potentiel est totalement dépendant de l'état du système. Ce qui justifie les doubles flèches de la figure 1.5. Cette interdépendance rend le problème extrêmement complexe et justifie les approximations de champ moyen développées au paragraphe 1.2.4.
- Dan le cas d'un gaz bidimensionnel d'électrons par exemple, le potentiel est "fabriqué" et imposé aux électrons. Le plan où se déplacent les électrons possède alors les mêmes invariances de potentiel qu'un gaz, par contre dans la dimension transverse au plan, aucune invariance n'existe, c'est le cas d'un solide cristallin.
- L'exemple de la propagation de photons dans une fibre monomode peut également être traité comme application d'un potentiel (ici l'indice optique) ne laissant qu'une invariance de translation.

#### Conclusion

Ces rappels sur les états de la matière mettent en évidence les paramètres essentiels à la compréhension des mésophases. La structuration de la matière semble résulter :

- De la géométrie du potentiel agissant sur les particules du système,
- D'un compromis entre énergie interne et entropie fixé par la température et la densité du système.

Le paragraphe suivant montre dans quelle mesure ces deux aspects permettent de justifier l'existence des mésophases cristal liquide.

### 1.2.3 Approche qualitative des phases cristal liquide

Le paragraphe 1.2.1 rappelle la difficulté de définir les propriétés communes de toutes les molécules mésogènes. La première caractéristique commune semble être la forte anisotropie des molécules. Qu'elles soient linéaires, discotiques ou autres, les molécules mésogènes présentent toujours des formes très anisotropes.

Le paragraphe précédent a montré que le potentiel qui conditionnait l'état de la matière pouvait être d'origine interne pour les solides cristallins par exemple, ou externe pour les gaz électroniques. La même distinction peut être appliquée aux cristaux liquides.

- Dans le cas de cristaux liquides thermotropes classiquement utilisés par les physiciens pour leurs propriétés optiques ou rhéomécaniques, les interactions entre molécules sont prédominantes. Les molécules de la figure 1.3 font partie de cette classe. Ce sont généralement des molécules très polarisables. Les interactions restent faibles et l'influence de la température est déterminante dans le compromis entre énergie interne et entropie, d'où le qualificatif : "thermotropes".
- Il existe également des molécules très anisotropes qui conduisent à des mésophases mais où cette fois les interactions entre molécules sont négligeables devant les interactions dipolaires avec le solvant. Ce sont les molécules dites lyotropes<sup>9</sup>, dans ce cas, la température est un paramètre moins important devant la densité (en fait la concentration) qui contrôle la structure micellaire de ces émulsions.

Par la suite, seules les molécules thermotropes seront utilisées car elles présentent des propriétés électro-mécaniques et électro-optiques remarquables.

#### Classification

Les cristaux liquides sont couramment classés en familles selon le type de symétrie affichée par la mésophase considérée. Que ce soit dû au potentiel d'interaction comme dans le cas de cristaux solides ou à des effets entropiques comme dans la section suivante, chaque degré de liberté entraîne pour le système un coût énergétique. Ce paragraphe montre dans quelle mesure des considérations énergétiques simples permettent de classer les mésophases.

De manière générale, une particule de forme quelconque est parfaitement positionnée par la donnée de 6 coordonnées (3 de translation et 3 de rotation). Si l'on considère que chaque degré de liberté peut être autorisé ou non, le nombre de phases est a priori de  $2^6$ , soit 64 phases du solide cristallin jusqu'au liquide parfaitement isotrope. Quelques considérations expérimentales permettent de limiter énormément ce nombre.

Le paragraphe 1.2.2 a montré que la perte de degrés de liberté était due à l'anisotropie des potentiels qui dans le cas des liquides considérés ici ne peut venir que de l'anisotropie microscopique des particules elles-mêmes. Le paragraphe suivant montrera notamment que la seule anisotropie moléculaire peut induire l'apparition de mésophases à condition qu'elle soit suffisante. Les exemples de molécules mésogènes (Fig. 1.3) montrent que ces molécules sont constituées de 2 atomes de large pour une longueur de 10 à 15 atomes, cette estimation est naturellement à rapprocher des données expérimentales du tableau 1.1 où l'anisotropie diélectrique est couramment comprise entre 10 et 15.

 $<sup>^9</sup>$  Ces molécules emblématiques des mondes biologiques ou culinaires , si elles ont pendant un certain temps moins intéressé les physiciens, font depuis quelques années l'objet d'études intensives et d'applications dans le domaine cosmétique.

Les molécules présentent donc une anisotropie longueur/largeur, qui est estimée ici à 10. Une molécule qui présenterait le même type d'anisotropie avec la troisième direction compterait environ 1 \* 10 \* 100 = 1000 atomes ce qui est difficilement compatible avec le caractère fluide des phases observées, et que dire de la "rigidité" d'une telle molécule. Il semble donc qu'au premier ordre une molécule possède au plus une anisotropie et donc qu'elle puisse être considérée de révolution selon cette direction<sup>10</sup>.

Deux degrés de liberté en translation et en rotation peuvent alors être considérés comme dégénérés en énergie. Pour une température donnée, la molécule possédera donc 0, 1 ou 3 degrés de liberté en translation comme en rotation. Il reste à ordonner "énergétiquement" ces degrés de liberté.

- Compte tenu de l'anisotropie, un déplacement parallèlement à l'axe de la molécule entraîne de nombreuses interactions et représente un "coût" énergétique supérieur à une translation perpendiculaire à l'axe. Lorsque l'énergie du système augmente, les translations dans les deux dimensions perpendiculaires à l'axe seront donc permises avant la translation dans la direction parallèle.
- Pour la rotation un raisonnement similaire conduit à la conclusion que la rotation suivant l'axe de l'anisotropie sera permise pour des énergies plus basses que les rotations d'axes perpendiculaires.



FIG. 1.6 – Diagramme énergétique détaillé d'activation des degrés de liberté.

Une énergie minimale est nécessaire à l'activation de chaque degré de liberté.  $U_{T2}$  correspond par exemple à l'énergie minimale à fournir au système pour que les deux premiers dégrés de liberté en translation soient autorisés.

Ce premier ordonnancement conduit aux deux diagrammes énergétiques de la figure 1.6. Le nombre de cas à distinguer est singulièrement réduit. L'analyse peut être continuée pour discuter la position relative des énergies de rotation et de translation.

- La position relative des niveaux  $U_{T0}$  et  $U_{R0}$  reste sans effet sur la structure du matériau puisque dans les deux cas il n'y a pas de mouvement possible.
- La position relative du niveau  $U_{R1}$  par rapport à  $U_{T2}$  n'a pas non plus d'effet sur la structure dans la mesure où la molécule est considérée de révolution selon cet axe.
- Une fois que les trois degrés de rotation sont activés, la molécule est statistiquement isotrope et le champ d'interaction également, les translations sont alors toutes permises dans les trois directions, d'où  $U_{T3} \leq U_{R3}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Ce raisonnement éventuellement simpliste prend néanmoins en compte les molécules discotiques qui même si elles ne sont pas linéaires n'en présentent pas moins une seule anisotropie et un seul axe de symétrie de révolution. Le cas des multipôles n'entre pas véritablement dans le cadre de cette discussion, les anisotropies restant, dans ce cas, nettement plus faibles.



FIG. 1.7 – Diagramme énergétique synthétique d'activation des degrés de liberté.

Pour chaque phase, le nombre de degrés de liberté en rotation ("Rot") et en translation, ("Tr") sont indiqués.

Finalement les différentes transitions peuvent être positionnées sur un axe en fonction des degrés de liberté accordés aux molécules. Chaque transition peut naturellement être dégénérée avec la suivante et le diagramme peut se réduire à une transition unique entre solide cristallin et liquide isotrope. Dans le cas non dégénéré, la succession des phases en température issue de ce raisonnement uniquement basé sur des critères de symétrie est vérifiée expérimentalement.

- Smectique (1 rotation / 2 translations permises) : Au sein d'une mésophase smectique, les molécules sont alignées en couches et forment avec le plan de cette couche un angle fixe.
  - La dénomination Smectique A est utilisée dans le cas d'une position orthogonale des molécules par rapport au plan et Smectique C dans le cas d'un angle quelconque.
  - Certaines phases smectiques affichent également un ordre hexagonal au sein de chaque couche, ces phases sont dites "smectiques B".
- Nématique (1 rotations / 3 translations permises) : Au sein d'une mésophase nématique, la structure en couches des smectiques disparaît et seul persiste un ordre orientationnel.
  - Lorsque les molécules utilisées possèdent un ou plusieurs carbones asymétriques, l'angle fixe varie continûment et de manière périodique. De telles phases sont dites "cholestériques".

Il est donc possible en se limitant à des considérations de symétrie de mettre en évidence différentes mésophases et de proposer un ordre thermodynamique. Il est remarquable de noter qu'expérimentalement toutes ces mésophases existent. Lorsqu'elles sont toutes possibles pour une molécule particulière, l'augmentation de la température entraîne les transitions successives des phases solide vers smectique puis vers nématique avant de retrouver finalement un liquide dans l'ordre établi précédemment.

Ce paragraphe montre comment une anisotropie de forme unique autorise l'existence de phases intermédiaires entre solide cristallin et liquide isotrope. Le paragraphe suivant propose, toujours en se basant sur une anisotropie de forme, de montrer comment des considérations uniquement entropiques justifient l'existence de ces mésophases.



FIG. 1.8 – Différentes mésophases possibles.

#### Les mésophases, une conséquence possible de l'anisotropie moléculaire

Le potentiel d'interaction comme contrepartie au terme entropique de l'énergie libre est indispensable afin de prendre en compte les effets de température dans les phases cristal liquide. La description du potentiel reste délicate et justifie l'emploi de théories de champ moyen (§1.2.4) ou l'introduction de descriptions phénoménologiques par de Gennes<sup>[4, 3]</sup>. Cette approche masque cependant l'importance de l'aspect entropique.

Le présent paragraphe tente de montrer que l'existence d'une mésophase nématique peut être vue comme une conséquence possible de la forte anisotropie moléculaire.

Les particules considérées ne sont plus des sphères comme au paragraphe 1.2.2 mais plutôt des parallélépipèdes à base carrée de petit coté D et de longueur L, l'anisotropie sera mesurée par  $l = \frac{L}{D}$ . Le potentiel considéré se limite à l'interaction stérique entre particules. Ainsi le potentiel reste nul sauf pour les états du système où deux particules se chevauchent, le potentiel est alors infini ce qui assure une probabilité nulle à ces distributions. En se limitant aux seuls états accessibles du système l'énergie libre se réduit à une contribution cinétique dont il sera montré qu'elle n'intervient pas dans l'état du système et une contribution entropique.

$$F = U_c - k_B T \ln S \tag{1.5}$$

Lorsque les deux particules sont orthogonales le volume exclu entre les particules est noté  $V_{ex}^{\perp}$  et lorsqu'elles sont parallèles  $V_{ex}^{\parallel}$ . La figure 1.9 illustre les deux conformations.



FIG. 1.9 – Volume exclu.

Le volume exclu est ici estimé pour une molécule parallélépipèdique rectangle dont le paramètre d'anisotropie est l = L/D. Le cas ou la molécule peut tourner sur son grand axe n'est pas pris en compte et reste sans conséquence pour la suite de la démonstration.

Il apparaît donc que pour des molécules anisotropes, le volume exclu dépend très largement de la position relative des particules<sup>11</sup>. Dans le cas d'une configuration orthogonale, le volume exclu est nettement plus important que dans le cas d'une configuration parallèle. Afin de maximiser son entropie de translation des centres de gravité des particules, le système doit favoriser la configuration parallèle. Par contre si toutes les particules sont parallèles, l'entropie d'orientation est diminuée. Ce système très simple sans interaction autre

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Pour l = 10, il vient  $V_{ex}^{\perp}/V_{ex}^{\parallel} = 3$ 

que stérique met donc en évidence une compétition dont l'issue n'est autre que la structure du système.

Les éléments de calcul de l'énergie libre pour un tel système sont connus<sup>[2]</sup>. Si le nombre de molécules dans l'angle solide  $\Omega$  est  $dN_{\Omega} = N * f(\Omega) d\Omega$  et que  $\rho = \frac{N}{V}$  est la densité particulaire alors l'énergie libre a la forme donnée par l'équation 1.6 en sommant sur toutes les configurations possibles du système  $\Sigma$ .

$$\frac{F}{Nk_BT} = \ln \eta \lambda^3 \rho + \int_{\Sigma} f^0(\Omega) \ln f^0(\Omega) d\Omega + \frac{\rho}{2} \int_{\Sigma} \int_{\Sigma} f^0(\Omega) f^0(\Omega') V_{ex}(\Omega, \Omega') d\Omega d\Omega'$$
(1.6)

Dans cette expression  $f^0$  est la fonction de densité angulaire qui minimise l'énergie libre.  $V_{ex}(\Omega, \Omega')$  représente le volume exclu entre deux particules pointant respectivement dans les angles solides  $\Omega$  et  $\Omega'$ .

Pour le membre de droite :

- Le premier terme correspond aux énergies cinétiques de translation,  $\lambda$  étant la longueur d'onde thermique<sup>12</sup> et de rotation,  $\eta$  étant une constante sans dimension <sup>13</sup>. Ce terme ne jouera aucun rôle dans l'apparition de la mésophase.
- Le second terme traduit l'entropie de translation du système.
- Le dernier terme représente l'entropie de rotation.

Afin de simplifier le problème, un repère  $o_x, o_y, o_z$  est fixé, l'hypothèse est alors faite que l'orientation des particules reste selon  $o_x$ ,  $o_y$  ou  $o_z$ . Cette restriction ne limite pas les conclusions mais simplifie le dénombrement des cas : seulement x, y et z pour une intégration simple et xy, xz, yz, xx, yy et zz pour une double sommation. Le paragraphe précédent a montré que dans le cas d'un nématique il existait un axe privilégié, ici z, et que les deux autres directions étaient équivalentes. Si on note r la fraction volumique des particules pointant dans les directions x et y qui sont équivalentes, une fraction 1 - 2r pointe dans la direction z, il vient alors

$$\frac{F}{Nk_BT} = \ln \eta \lambda^3 \rho + 2r \ln r + (1-2r) \ln(1-2r) + \rho r(2-3r) V_{ex}^{\perp} + \frac{\rho}{2} (1-4r+6r^2) V_{ex}^{\parallel}$$
(1.7)

La configuration la plus stable qui va minimiser l'énergie libre, correspond à la valeur de r solution de l'equation 1.8 qui assure F minimale.

$$\frac{\partial F}{\partial r} = -2Nk_b T\left(\ln(\frac{1-2r}{r}) - \rho(1-3r)(V_{ex}^{\perp} - V_{ex}^{\parallel})\right) = 0 \tag{1.8}$$

Une résolution numérique (Eq. 1.8) est proposée sur la figure 1.10. Il est alors remarquable de constater que la valeur des solutions dépend de manière critique de la position du paramètre  $p = \rho(V_{ex}^{\perp} - V_{ex}^{\parallel})$  par rapport à  $p_c \approx 2.75$ , Sheng<sup>[2]</sup> propose une valeur de  $p_c \approx 1.39$  avec semble-t-il une coquille dans le calcul sans véritable importance sur le plan de la physique.

 $<sup>^{12}\</sup>lambda^{-1} = \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h}$  Cette grandeur homogène à une longueur représente la taille d'un élément de volume ( $\Lambda^3$ ) dans l'espace des phases relatif aux translations.

 $<sup>^{13}\</sup>eta^{-1} = \frac{[k_B T I_1^{2/3} (2\pi I_2)^{1/3}]^{3/2}}{\hbar^3}$  où  $I_1$  et  $I_2$  sont les deux moments principaux d'inertie de la particule.

- Pour  $p < p_c$ : L'équation 1.8 n'admet qu'une solution  $r = \frac{1}{3}$ . L'état le plus stable correspond à un liquide, qui bien que composé de particules anisotropes, est statistiquement isotrope puisque chacune des trois directions de l'espace est équiprobable.
- Pour  $p > p_c$ : L'équation 1.8 admet trois solutions dont seule celle conduisant à une énergie libre minimale est représentée sur la figure 1.10. Dans ce cas  $r = \frac{1}{3}$  n'est plus la solution d'énergie minimale, le liquide n'est plus isotrope, mais nématique.



FIG. 1.10 – Orientation statistique des particules.

Il est important de remarquer que le passage d'un liquide isotrope pour de faibles valeurs de l'anisotropie vers un liquide anisotrope se fait de manière totalement discontinue. La figure 1.10 montre clairement l'effet de l'anisotropie microscopique des particules sur l'orientation statistique de tout le système. Les transitions de phase sont généralement caractérisées par un paramètre d'ordre nul dans la phase isotrope et égal à l'unité pour la phase la plus ordonnée. Pour la transition nématique / isotrope, il semble donc légitime de prendre pour paramètre de phase S = 1 - 3r. De manière générale, le paramètre d'ordre pour une phase nématique est défini par l'équation 1.9 où  $\theta$  est l'angle entre l'axe principal de la particule et une direction fixe de l'espace. La moyenne <> est faite sur toutes les configurations du système.

$$S = \frac{1}{2}(3 < \cos^2 \theta > -1) \tag{1.9}$$

Cette approche qualitative basée sur la théorie dite des "batonnets" solides<sup>14</sup>, met en évidence des éléments essentiels des théories des mésophases. La transition macroscopique de l'isotropie vers un degré de symétrie plus bas est du premier ordre, c'est une fonction de la densité de particules mais également de l'anisotropie microscopique de ces dernières. Dans cet exemple, seul le compromis entre entropie de translation et entropie de rotation conduit à l'organisation de la mésophase sans intervention du potentiel. L'élimination du potentiel interdit la prise en compte de la température et masque notamment l'existence

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Mieux connue sous le nom "Hard Rod Model"!
d'une température critique qui apparaîtra dans la théorie de champ moyen développée au paragraphe 1.2.4.

Enfin, le choix de la direction  $o_z$  est totalement arbitraire, il apparaît néanmoins clairement un axe privilégié pour le système dont le paragraphe 1.2.5 montrera qu'il est largement lié aux conditions aux limites. Cet axe privilégié  $\vec{n}$  est généralement défini comme axe directeur de la phase nématique. Il est important de noter que cet axe n'est pas nécessairement l'axe principal de la molécule.

## 1.2.4 Théorie de champ moyen

Les molécules de cristal liquide dites "thermotropes" et qui conduisent à des mésophases de type smectique ou nématique sont par définition même extrêmement sensibles à la température. Cette dépendance de la stabilité vis à vis de la température ne peut être introduite qu'avec la prise en compte de l'énergie interne (U) qui, en contrebalançant les effets entropiques (-TS), conduit à des minima différents d'énergie libre (F) selon la température (T). Dans la suite de ce travail les cristaux liquides utilisés seront exclusivement de type nématique, seule la transition nématique/isotrope est donc décrite dans ce paragraphe.

La théorie<sup>[2]</sup> dite "hard rod model" introduite au paragraphe 1.2.3 propose un potentiel d'interaction entre molécules, extrêmement simple puisqu'il se réduit à une exclusion stérique et conduit à des effets purement entropiques. Afin que la température joue un rôle dans la fonction de partition du système, sa présence ne doit pas être masquée par un potentiel nul ou infini. Le potentiel d'interaction entre deux molécules reste néanmoins très complexe et parfois mal compris dans sa forme la plus générale. La sommation sur toutes les configurations du système demeure alors un point bloquant pour la détermination de la structure des mésophases. La théorie dite de "champ moyen" propose de remplacer toutes les interactions entre une molécule A et les autres molécules du système par un effet de champ moyen. En moyennant les interactions sur toutes les molécules autres que A, l'action du système privé de A sur A se ramène à un potentiel qui dépend alors uniquement des coordonnées de A et non plus de celles des autres molécules.

#### Potentiel d'interaction moléculaire

Sans émettre d'hypothèse particulière sur la forme analytique du potentiel d'interaction entre molécules, le potentiel entre une molécule indexée 1 et une molécule indexée 2 peut s'écrire selon les coordonnées rappelées sur la figure 1.11(a).

$$V_{12} = V_{12}(r, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) \tag{1.10}$$

Pople<sup>[5]</sup> propose une projection astucieuse (Eq 1.11) de ce potentiel sur la base des harmoniques sphériques usuelles  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Cette décomposition permet de séparer les effets d'orientations (harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ) des effets de proximité radiale fonction de r seulement ( $U_{k,l,m}(r)$ ). La puissance de la théorie de champ moyen repose en grande partie sur la décroissance rapide des coefficients  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  lorsque l augmente. Si la molécule présente un centre de symétrie<sup>15</sup> la décomposition se limite aux termes d'indices  $L_1$  et  $L_2$ pairs.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Les molécules qui sont souvent polarisables ne possèdent pas de centre de symétrie en général mais la constitution de dipoles moléculaires avérés permet de justifier cette hypothèse éventuelle.

(1.11)



 $V_{12} = 4\phi \Sigma_{L_1L_2,m} U_{L_1L_2m}(r) Y_{L_1m}(\theta_1,\phi_1) Y^*_{L_2m}(\theta_2,\phi_2)$ 

FIG. 1.11 – Coordonnées moléculaires.

(a) Les coordonnées moléculaires faisant intervenir les trois angles d'Euler  $(\phi, \psi, \theta)$ conduisent à une projection simple sur la base des harmoniques sphériques usuelles. (b) Un système de coordonnées différent est généralement préféré afin de souligner l'importance d'un axe de symétrie cylindrique  $(\overrightarrow{n})$ .

Afin de prendre en compte un axe particulier qui deviendra le directeur dans le cas d'une phase nématique, le système de coordonnées de la figure 1.11(b) est préféré. Si  $\rho(\theta)$ représente la densité angulaire de molécule et n(r) la densité radiale de molécules alors il est possible de calculer la moyenne sur toutes les orientations et distances possibles du potentiel d'interaction entre la molécule 1 et toutes les molécules 2 possibles. Le potentiel moyen vu par la molécule 1  $(V_1)$ , s'exprime uniquement en fonction du cosinus de  $\theta_1$  en introduisant  $P_L$  le  $L^{\text{ème}}$  polynôme de Legendre<sup>16</sup>.

$$U_{L} = \Sigma_{m} \int U_{LLm}(r)n(r)dr$$
  
$$< P_{L} > = \int_{0}^{1} P_{L}(\cos\theta)\rho(\cos\theta)d(\cos\theta)$$
  
$$V_{1}(\cos\theta) = \Sigma_{L}U_{L} < P_{L} > P_{L}(\cos\theta)$$
(1.12)

Les calculs détaillés<sup>[2]</sup> n'apportent pas d'élément physique nouveau. L'équation 1.12 valable strictement dans le cas d'une distribution sphérique des centres de gravité des molécules nécessite l'ajout de termes croisés de type  $\langle U_{L_1L_2m}(r) \rangle (P_{L_1} \langle P_{L_2} \rangle + P_{L_2} \langle P_{L_1} \rangle)$ pour prendre en compte la symétrie *a priori* simplement cylindrique de la phase nématique. Dans la suite, la décroissance rapide avec *L* des coefficients  $U_L$  justifie la prise en compte uniquement d'un seul terme pour  $V_1$  (Eq.1.12).

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Les polynômes de Legendre (1752-1833) sont naturellement associés aux harmoniques sphériques et acceptent de nombreuses définitions. Pour le physicien utilisateur, la définition par récurrence est l'une des plus pratiques. " $L_0(x) = 1$  et  $L_{l+1}(t) = (2l+1).t.P_l(t) + lP_l(t)$ ".

$$V_1(\cos\theta) = U_2 < P_2 > P_2(\cos\theta) \tag{1.13}$$

Il est intéressant de noter que  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle = \langle \frac{1}{2}(3\cos^2\theta) - 1 \rangle = S$ , ainsi le paramètre d'ordre introduit au paragraphe 1.2.3 apparaît naturellement dans la théorie de champ moyen. Le potentiel V vu par une molécule peut donc être réécrit en éliminant l'indice :

$$V(\cos\theta) = U_2 S P_2(\cos\theta) \tag{1.14}$$

La présence du paramètre d'ordre montre que dans le cas d'un liquide isotrope (S = 0), aucune direction n'est privilégiée, le potentiel est nul. La présence de  $\cos \theta$  justifie l'effet d'orientation dans le cas d'un paramètre d'ordre non nul. En intervenant par son carré, le cosinus ne distingue pas les positions centrosymétriques des molécules.

#### Aspect thermodynamique de la transition de phase nématique/isotrope

Pour décrire le système d'un point de vue thermodynamique, la fonction de partition est indispensable. Si  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , la densité radiale et la fonction de partition du système sont données par l'équation 1.15.

$$Z = \int_0^1 e^{-\beta V(\cos\theta)} d(\cos\theta)$$
$$o(\cos\theta) = Z^{-1} e^{-\beta V(\cos\theta)}$$
(1.15)

Une relation constitutive (Eq. 1.16) détermine la valeur du paramètre d'ordre (S). Comme au paragraphe précédent (Eq. 1.8) une résolution numérique est proposée sur la figure 1.12 dans le cas d'un potentiel attractif ( $U_2 < 0$ ).

$$S = \int_{0}^{1} P_{2}(\cos\theta)\rho(\cos\theta)d(\cos\theta)$$
$$= \frac{\int_{0}^{1} P_{2}(\cos\theta)e^{-\beta U_{2}P_{2}(\cos\theta)S}d(\cos\theta)}{\int_{0}^{1} e^{-\beta U_{2}P_{2}(\cos\theta)S}d(\cos\theta)}$$
(1.16)

Comme dans le cadre de l'analyse de l'influence de l'anisotropie, une transition du premier ordre est mise en évidence.

- Pour une température inférieure à  $T_c \approx 0.22 \frac{U_2}{k_B}$ , la solution la plus stable correspond à un paramètre d'ordre  $S \neq 0$  et implique l'existence d'une phase nématique,
- Au-delà de  $T_c$  le liquide redevient isotrope.

Les fonctions thermodynamiques peuvent être évaluées.

$$E = \frac{1}{2}N \langle V \rangle = \frac{1}{2}N \int_{0}^{1} V(\cos\theta)\rho(\cos\theta)d(\cos\theta)$$
  

$$S = -Nk_{B} \langle \ln\rho \rangle = \frac{N}{T} \langle V \rangle + Nk_{B}\ln Z$$
  

$$F = -Nk_{B}T\ln Z - \frac{1}{2}N \langle V \rangle$$
(1.17)



FIG. 1.12 – Evolution du paramètre d'ordre avec la température.

Lors de la transition nématique/isotrope, le paramètre d'ordre subit une discontinuité qui d'un point de vue thermique conduit à l'existence d'une chaleur latente de changement d'état qui peut être évaluée et qui reste environ 30 fois inférieure aux chaleurs latentes typiques mesurées pour la transition solide/liquide dans des matériaux organiques tels que les molécules mésogènes présentées au paragraphe 1.2.1.

$$L = \Delta E(T_c) \approx 3.3 \ T_c J/mol \tag{1.18}$$

Il est remarquable de noter que la valeur théorique estimée est en complet accord avec des valeurs expérimentales typiquement de l'ordre de 2.5 à 3.3  $T_c J/mol$ .

La prise en compte d'un potentiel d'interaction fini permet au travers d'une théorie de champ moyen de mettre en évidence l'influence de la température sur le paramètre d'ordre d'une phase nématique. L'accord relativement bon entre les valeurs expérimentales et théoriques issues de ce modèle très simple justifie *a posteriori* la troncature du développement du champ moyen (Eq. 1.12) au premier terme. La prise en compte des termes d'ordres supérieurs ne se justifie que dans des cas très spécifiques, par exemple pour certaines expériences de diffusion de la lumière sensibles au terme quadrupolaire.

#### Influence de la fraction volumique de cristal liquide

Jusqu'à maintenant des mésophases totalement pures ont été considérées. La mise en oeuvre des matériaux décrits au long de ce travail implique de prendre en compte des phases où cohabitent des molécules mésogènes et des molécules non mésogènes, typiquement des molécules de monomères, d'oligomères ou même de polymères.

La modification principale à apporter à la théorie de champ moyen développée au paragraphe précédent concerne la distribution radiale n(r). Lorsque la fraction volumique globale de cristal liquide diminue, la distance entre molécules mésogènes croît ce qui affaiblit l'effet du champ moyen. Il convient donc de modifier le paramètre  $U_2$ .

Ainsi Mayer et Saupe <sup>[6]</sup> proposent un décroissance en  $1/V^2$  où V représente le volume

molaire du cristal liquide, cette description est compatible avec la décroissance en  $1/r^6$  des interactions de Van der Walls de type dipôle induit - dipôle induit.

Chandrasekhar et Madhusudana <sup>[7]</sup> font l'hypothèse d'un potentiel dominé par les interactions dipôle permanent - dipôle permanent donc en  $1/r^3$  ce qui conduit à une dépendance de  $U_2 \propto 1/V$ .

Des dépendances nettement plus élaborées faisant intervenir des interactions entre multipoles d'ordre plus élevé conduisent à des exposants fractionnaires. De façon générale la dépendance est complexe et fait probablement intervenir différents coefficients selon le degré de dilution du cristal liquide.

Dans la suite de ce travail, la dépendance de  $U_2$  sera donc en  $\phi_c^{\gamma}$  où  $\phi_c$  représente la fraction volumique de cristal liquide. Le cas de Mayer et Saupe se résume à  $\gamma = 2$  alors que la dépendance de Chandrasekhar et Madhusudana consiste à prendre  $\gamma = 1$ . C'est ce dernier cas qui semble actuellement retenu par Sutherland <sup>[8]</sup> dans un article de revue publié en 2003. Si A > 0:

$$V = -A\phi_c^{\gamma} SP_2(\cos\theta) \tag{1.19}$$

Pour des phases où la fraction volumique de cristal liquide n'est pas maximale ( $\phi_c = 1$ ) l'effet d'éloignement et donc d'écrantage du champ moyen se traduit par un abaissement de la température de clarification. Le paramètre d'ordre pour une fraction volumique ( $\phi_c$ ) et pour une température (T) données peut être calculé dans le cadre de la théorie de champ moyen. Si  $S^0(T)$  correspond au paramètre d'ordre de la phase pure alors :

$$S(T,\phi_c) = S^0(\frac{T}{\phi_c^{\gamma}}) \tag{1.20}$$

Il existe donc une fraction volumique critique en deçà de laquelle une phase initialement nématique à la température T deviendra isotrope suite à la disparition d'un effet coopératif.

$$\phi_c = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \tag{1.21}$$

Ainsi un mélange Merck de la série BL qui sera largement utilisé pendant ce travail, présente une température de clarification  $T_c^0 \approx 110^{\circ}C$  lorsqu'il n'est pas dilué. Ce même mélange présentera une température de clarification effective de seulement  $T_c^{eff} = 33^{\circ}C$ lorsque le cristal liquide ne représentera plus que  $\phi_c = 0.8$  et de  $T_c^{eff} = 14^{\circ}C$  pour  $\phi_c =$ 0.75. Cet effet a été observé expérimentalement par Stannarius<sup>[9]</sup> qui constate dans le cadre de mélanges à base de cristal liquide de type 5CB dopé par des monomères de 4,4'-bisaryloylbiphenyl une diminution de 0.7°K par pourcentage de dopant dans la limite de dopages très faibles ( $\phi_c > 97$  %).

La théorie de champ moyen présentée dans ce paragraphe a permis de mettre en évidence l'influence de la température sur le paramètre d'ordre de la mésophase nématique. L'accord plutôt correct d'un développement du champ moyen au premier ordre avec l'expérimentation rend possible l'estimation de l'influence de paramètres tels que la fraction volumique de cristal liquide. Cette approche souligne l'existence de phases nématiques dont le paramètre d'ordre  $S \neq 1$  pour une température très inférieure à la température de clarification mais avec une fraction volumique de cristal liquide  $\phi_c < \phi < 1$ .

### 1.2.5 Réponse électro-magnétique des mésophases cristal liquide

Les mésophases cristal liquide ont été introduites au paragraphe 1.2.1 d'un point de vue moléculaire. Une approche basée sur des considérations de thermodynamique statistique (§1.2.3 et §1.2.4) a permis de décrire la notion essentielle d'ordre et le paramètre associé.

$$S = \frac{1}{2}(3 < \cos^2 \theta > -1)$$

Pour décrire les propriétés électro-magnétiques de ces mésophases, Zocher<sup>[10]</sup>, Oseen<sup>[11]</sup> et Frank<sup>[12]</sup> proposent de les considérer comme un milieu continu possédant une anisotropie.

Le présent paragraphe montrera dans quelles mesures les mésophases peuvent être traitées comme des milieux continus et propose d'introduire les principales notions nécessaires à la compréhension des effets liés au champ électro-magnétique.

#### Introduction à la théorie élastique des milieux continus

La mésophase nématique est essentiellement caractérisée par son paramètre d'ordre non nul. Ce paramètre est défini par rapport à un axe privilégié propre à la symétrie locale de la phase. La théorie des milieux continus fait l'hypothèse qu'il existe une échelle ou bien un volume élémentaire contenant assez de molécules mésogènes pour qu'une moyenne sur les configurations soit significative. Ainsi, à cette échelle, est-il possible, pour tout point du système  $(\vec{r})$ , de définir un directeur  $\vec{n}(\vec{r})$ .

Le paragraphe 1.2.4 montre que la chaleur latente de la transition nématique/isotrope est très inférieure aux valeurs usuelles des transitions solide/liquide. L'ordre induit au sein de la mésophase est soumis à de nombreuses variations et ne saurait être maintenu sur de longues distances (quelques microns). Ces fluctuations entraînent un coût énergétique qui se traduit par une certaine élasticité du milieu. Lorsque le vecteur directeur d'un volume élémentaire est différent de celui des volumes voisins, il tente de s'aligner afin de minimiser son énergie. Le couple de rappel se modélise comme une élasticité locale dérivant d'une énergie potentielle volumique. Frank et de Gennes <sup>[12]</sup> ont démontré que cette énergie volumique ( $f_E$ ) pouvait s'écrire à l'aide de trois coefficients d'élasticité. (Eq. 1.22)

- Le terme d'éventail<sup>17</sup> (Fig 1.13(a)) correspond au premier terme de divergence pure du vecteur directeur  $\overrightarrow{n}$ ,
- Le terme de torsion<sup>18</sup> (Fig 1.13(b)) correspond à la partie orthogonale au vecteur directeur  $\overrightarrow{n}$  du rotationnel de ce même vecteur,
- Le terme de courbure<sup>19</sup> (Fig 1.13(c)) correspond à la partie colinéaire au vecteur directeur  $\overrightarrow{n}$  du rotationnel de ce même vecteur.

$$f_E = \frac{1}{2} \left( K_{11} (\operatorname{div}(\overrightarrow{n}))^2 + K_{22} (\overrightarrow{n} . \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{n})^2 + K_{33} (\overrightarrow{n} \times \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{n})^2 \right)$$
(1.22)

Il est possible d'estimer l'ordre de grandeur des constantes  $K_{ii}$ . En effet, la distance intermoléculaire en phase nématique a été mesurée pendant cette étude par diffraction des rayons X (Fig. 1.14) et conduit à une valeur couramment admise de l=0.45 nm. L'énergie molaire a également pu être calculée théoriquement (§1.2.4)  $L = 3.3T_c J/mol$ . En considérant

 $<sup>^{17}</sup>$ "splay"

 $<sup>^{18}</sup>$ "twist"

 $<sup>^{19}&</sup>quot;\mathrm{Bend"}$ 



FIG. 1.13 – Déformations élémentaires d'une mésophase nématique.

un cristal liquide typique  $T_c \approx 370$  °K l'énergie intermoléculaire peut être estimé à  $L \approx 1200 J/mol$  pour un volume<sup>20</sup> de  $V = N_a l^3$ .

$$K \approx f_E . l^2 = \frac{L}{V} . l^2$$
$$\approx \frac{L}{N_a l} \approx 4.10^{-12} N$$
(1.23)

Il est, une nouvelle fois, remarquable de constater que les valeurs prédites par la théorie simplifiée de champ moyen concorde avec des valeurs expérimentales couramment mesurées entre  $10^{-12}$  et  $10^{-11} N$ .

Les constantes élastiques sont également variables en fonction de la température qui joue un rôle prédominant pour les propriétés des mésophases thermotropes. Saupe<sup>[13]</sup> propose une dépendance quadratique des constantes élastiques avec le paramètre d'ordre.

$$K \propto S^2 \tag{1.24}$$

#### Effet d'un champ électro-magnétique

Pour de basses fréquences, typiquement du continu jusqu'à quelques kHz, chaque molécule mésogène peut être considérée comme un dipôle élémentaire.

L'interaction de ce dipôle avec un champ électrique conduit à l'existence d'une énergie électro-magnétique volumique typiquement  $\frac{1}{2}\epsilon E^2$  pour la partie électrique du champ et  $\frac{1}{2}\mu H^2$  pour la partie magnétique. Dans le cas d'une mésophase nématique, l'énergie volumique d'un volume élémentaire de directeur  $\vec{n}$  due au champ est donnée par l'équation 1.25.

$$f_{\text{\acute{e}lec}} = -\frac{\Delta\epsilon}{2} [\overrightarrow{E}.\overrightarrow{n}]^2 - \frac{\Delta\chi}{2} [\overrightarrow{H}.\overrightarrow{n}]^2$$
(1.25)

 $<sup>^{20}</sup>N_a = 6.02\;10^{23}$  : Nombre d'Avogadro



FIG. 1.14 – Diagramme de diffraction X d'un film PDLC.

Le maximum de diffraction de rayon X pour un angle  $\theta = 9.75^{\circ}$  permet de remonter à la distance entre molécules de  $l = \lambda/(2\sin\theta)$ . Ici la raie K $\alpha$  du cuivre a été utilisée  $(\lambda = 0.154 \text{ nm})$  d'où  $l \approx 0.45 \text{ nm}$ .

Les énergies volumiques sont fonctions de l'intensité du champ et de l'angle moyen des molécules avec ce champ. Dans le cas courant d'une anisotropie électrique positive, l'énergie sera donc minimale pour  $\overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{n}$  maximum, les molécules tentent donc de s'aligner avec le champ.

Il est très important de noter que la dépendance quadratique de l'énergie avec le champ rend les mésophases sensibles à l'intensité et à la direction des champs qui leur sont appliqués mais pas au sens de ces champs. Cet aspect et généralement traduit par une dépendance dite en " $E^2$ " ou un effet Kerr dit "quadratique".

L'anisotropie électrique est calculée à partir des permittivités moléculaires respectivement parallèles à l'axe de la molécule et perpendiculaires ( $\epsilon^{\parallel}, \epsilon^{\perp}$ ) au paragraphe 1.4.3 pour les fréquences optiques, un raisonnement analogue donne la valeur de l'anisotropie magnétique.

$$\Delta \chi = NS(\xi^{\parallel} - \xi^{\perp})$$
  
$$\Delta \epsilon = NS(\epsilon^{\parallel} - \epsilon^{\perp})$$
(1.26)

Dans la suite, seuls des champs électriques seront considérés. L'alignement de mésophases sous champ magnétique est possible mais nécessite une instrumentation lourde pour générer des champs importants.

#### Transition de Fréedericksz

Les paragraphes précédents montrent qu'une mésophase nématique peut être considérée comme un milieu continu pour autant qu'un directeur puisse être défini. Dans ce cas, l'énergie volumique se décompose en une contribution élastique d'une part et électro-magnétique d'autre part. Le paragraphe précédent montre très succinctement l'intérêt énergétique représenté par l'alignement des vecteurs directeurs avec le champ électrique éventuellement au détriment de l'énergie élastique. La configuration finale d'un système résultera du compromis énergétique entre ces deux effets antagonistes.

Les géométries mal définies et relativement complexes de gouttes discutées par la suite conduisent à des développements mathématiques assez lourds dont les résultats seuls seront donnés (§1.4.2). Le cas de l'alignement sous champ électrique de molécules mésogènes se rapporte à la transition de Fréedericksz et fait l'objet du présent paragraphe. Dans une géométrie simple, le raisonnement et les principales conclusions, relatives notamment aux tensions de commandes sont exposées et discutées.

La figure 1.15 décrit la géométrie du système. Les molécules mésogènes sont supposées fixes sur le bord de la cellule en -d/2 et en d/2. Le cristal liquide qui est supposé présenter ici une anisotropie diélectrique positive va tendre à s'aligner dans la direction du champ électrique  $\vec{E}$ . La déformation induite par le champ électrique va alors entraîner une augmentation de l'énergie élastique du système. La conformation la plus stable est recherchée sous la forme d'une fonction  $\theta = \theta(x)$  qui minimise l'énergie libre totale.



FIG. 1.15 – Géométrie de Fréedericksz.

Pour simplifier les calculs, l'hypothèse est faite que  $K_{22} = K_{33} = K$ . La géométrie du système n'entraînant que de la torsion ("Twist") et de la courbure ("Bend") pour le cristal liquide, l'énergie volumique liée à la déformation et l'énergie électrique sont données par l'équation 1.27.

$$f_E = \frac{1}{2} \left( K_{11.0} + K_{22} (\overrightarrow{n} . \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{n})^2 + K_{33} (\overrightarrow{n} \times \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{n})^2 \right) = \frac{K}{2} \left[ \frac{\partial \theta(x)}{\partial x} \right]^2$$
$$f_{\text{élec}} = -\frac{\Delta \epsilon}{2} \left[ \overrightarrow{E} . \overrightarrow{n} \right]^2 = -\frac{\Delta \epsilon}{2} \left[ E \sin \theta(x) \right]^2$$
$$f = \frac{K}{2} \left[ \frac{\partial \theta(x)}{\partial x} \right]^2 - \frac{\Delta \epsilon}{2} \left[ E \cos \theta(x) \right]^2 \tag{1.27}$$

Toute fonction  $\theta(x)$  qui minimise l'énergie libre totale  $F = \int_{Vol} f(x) dx$  correspond à l'état du système sous champ. Dans ce cas, l'équation de Lagrange<sup>21</sup> permet de trouver  $\theta(x)$  (Eq. 1.28).

$$\xi_E^2 = \frac{K}{\Delta \epsilon E^2}$$
$$0 = \xi_E^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \cos \theta \sin \theta$$
(1.28)

Les équations 1.28 et 1.29 sont équivalentes. La symétrie de la géométrie permet d'assurer que  $d\theta/dx = 0$  en x = 0. Si  $\theta_E$  correspond à l'angle des vecteurs directeurs en x = 0 alors l'équation 1.30 régit la variation spatiale de  $\theta(x)$ .

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 = C - \frac{\cos^2\theta}{\xi_E^2} \tag{1.29}$$

$$\frac{d\theta}{dx} = \pm \frac{1}{\xi_E} \sqrt{\cos^2 \theta_E - \cos^2 \theta} \tag{1.30}$$

En  $x = \pm d/2$ ,  $\theta = \pi/2$  et en x = 0,  $\theta = \theta_E$ . Une intégration (Eq. 1.30) permet de résoudre la structure géométrique du système (Eq. 1.31) qui prise en x = 0 donne une définition implicite de  $\theta_E$  (Eq. 1.32).

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{x} \frac{dx}{\xi_{E}} = \int_{\theta(x)}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta'}{\sqrt{\cos^{2}\theta_{E} - \cos^{2}\theta'}}$$
(1.31)

$$\frac{d}{2\xi_E}\cos\theta_E = \int_{\theta_E}^{\frac{\hbar}{2}} \frac{d\theta'}{\sqrt{1 - (\frac{\cos\theta'}{\cos\theta_E})^2}}$$
(1.32)

La valeur minimale de  $\theta_E$  est nulle, l'équation 1.32 n'a de solution non triviale ( $\theta(x) \neq \pi/2$ ) que pour  $d/(2\xi_E) > \pi/2$ . Dans le cas contraire  $\theta(x) = \pi/2$  et il n'y a pas d'alignement des molécules avec le champ. Il apparaît une valeur critique du champ électrique.

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon}} \tag{1.33}$$

Une résolution numérique de (Eq. 1.32) est proposée sur la figure 1.16 et montre l'existence d'une géométrie non triviale d'alignement pour  $E > E_c$ . Dans ce cas la géométrie ( $\theta(x)$ ) peut également être explicitée numériquement, trois exemples sont exposés sur la figure 1.17.

 $<sup>\</sup>overline{I[y(x)]} = \int_a^b F(y, \frac{\partial y}{\partial x}, x) dx.$ Dans ce cas y(x) doit satisfaire l'équation  $\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial (\frac{dy}{dx})} = 0$ 



FIG. 1.16 – Champ critique  $E_c$  pour la transition de Fréedericksz.

La géométrie de répartition des vecteurs directeurs est fixée par l'angle  $\theta_E$  en x = 0. Lorsque le champ appliqué est inférieur au champ critique  $E_c$ , les molécules restent alignées avec les parois  $\theta(x) = \theta_E = \pi/2$ . Lorsque le champ appliqué est supérieur à une valeur critique, les molécules s'orientent d'autant plus avec le champ électrique que celui-ci est important ce qui entraîne la décroissance de  $\theta_E$ .

- $E < E_c$ : Dans ce cas, la force d'orientation due au champ électrique reste trop faible devant la force de rappel due à l'élasticité du cristal liquide. Les molécules restent parallèles aux faces de la cellule. Si l'on considère que  $\xi_E$  est la longueur de la perturbation due à l'ancrage sur les faces de la cellule, celle-ci reste ici supérieure à l'épaisseur de la cellule et masque l'effet du champ électrique.
- $-E > E_c$ : Dans ce cas, la force électrique est suffisante pour compenser la force élastique et les molécules s'orientent dans la direction du champ<sup>22</sup>. En d'autres termes, l'épaisseur de la perturbation  $\xi_E$  devient inférieure à l'épaisseur de la cellule et autorise le développement d'un régime fixé par le champ électrique.

Il est intéressant de noter que dans le cas de cette géométrie assez simple mais représentative de nombreux dispositifs actuellement utilisés pour des systèmes d'affichage, la tension de commande  $V_c = E_c * d$  est indépendante de l'épaisseur (d) de la cellule. Ce qui justifie la remarque faite au cours de l'introduction de chapitre.

Par la suite ,les géométries mises en oeuvre feront intervenir des gouttelettes de cristal liquide dont la taille sera *a priori* indépendante de l'épaisseur de la cellule, les courbes de réponse électro-optique seront donc données en fonction du champ appliqué.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>L'orientation serait orthogonale dans le cas d'une anisotropie diélectrique négative du cristal liquide.



FIG. 1.17 – Alignement d'un cristal liquide sous champ électrique.

Lorsque le champ électrique est trop faible, les molécules ne s'alignent pas (a). Pour des champs croissants (b,c) la proportion de molécules alignées significativement par le champ augmente.

## 1.2.6 Conclusion

Cette introduction des cristaux liquides a permis dans une premier temps de présenter les propriétés physiques originales de ces molécules à partir d'une étude structurale au plan moléculaire. Des exemples de molécules mésogènes ont souligné l'anisotropie systématique de ces composés autant sur le plan stérique que sur le plan de interactions avec les autres molécules ou avec des champs électro-magnétiques dus à de larges effets de polarisabilité.

Quelques rappels de physique statistique ont permis de replacer les cristaux liquides dans un schéma d'ordonnancement des phases selon leur degré de symétrie en explicitant un lien possible entre anisotropie des interactions intermoléculaires, degrés de liberté autorisés et symétrie finale des mésophases constituées.

Un modèle d'école<sup>23</sup> a souligné l'importance de cette anisotropie et a permis de déterminer un paramètre de transition vers une phase non isotrope (( $\rho(V_{\perp}^{ex} - V_{\parallel}^{ex}) > p_c \approx 2.7$ ). La description de cette transition nématique/isotrope étant assurée par un paramètre d'ordre

$$S = \frac{1}{2}(3 < \cos^2 \theta > -1)$$

La prise en compte des effets de température et de dilution de la phase nématique a été rendue possible par une description de type champ moyen.

- Une température de transition fonction du paramètre de champ moyen  $(U_2)$  a été identifiée  $(T_c \approx 0.22 \frac{U_2}{k_B})$ . Cette description très simple rend compte de manière assez fidèle de mesures expérimentales notamment des chaleurs latentes de changement d'état.
- Une relation entre température et fraction volumique a été établie à l'aide d'un coefficient ( $\gamma$ ) ajusté à 1 ou 2 selon les modèles choisis  $S(T, \phi_c) = S^0(\frac{T}{\phi_c^2})$ .

Un lien a été établi entre une vision microscopique propre à décrire les mésophases cristal liquide et une théorie de mécanique des milieux continus en introduisant des constantes d'élasticité ( $K \propto S^2$ ) et une anisotropie macroscopique ( $\Delta \epsilon = NS[\epsilon_{\parallel}^{mol} - \epsilon_{\perp}^{mol}]$ ).

Enfin la réponse à un champ électrique a été traitée complètement dans le cas de la transition de Fréedericksz et a mis en évidence une longueur caractéristique de propagation de l'ancrage ( $\xi_E = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{K}{\Delta \epsilon}}$ ) et un champ critique  $E_c$ , qui rend cette longueur inférieure à l'épaisseur de la cellule et autorise un alignement des molécules sous champ.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>Hard Rod model.

# 1.3 Polymères photo-réticulables

Certaines molécules organiques ou minérales présentent la particularité de posséder des fonctions chimiques susceptibles de conduire à des additions en chaînes. Lorsqu'une telle réaction est amorcée au sein d'un mélange dit de "monomères", le système conduit avec une cinétique variable à la formation d'un réseau polymèrique.

Tous les monomères se retrouvent alors incorporés à des chaînes polymères pouvant atteindre des masses moléculaires colossales<sup>24</sup>. Macroscopiquement le système devient alors extrêmement visqueux voire solide. Il est important de noter que d'un point de vue microscopique les réseaux polymères conservent des propriétés proches de celles des fluides.

Les photopolymères sont des mélanges dont l'addition entre monomères peut être amorcée et contrôlée par un flux lumineux. Une pellicule formée d'un mélange initial de tels précurseurs peut être réticulée pour conduire à un film solide.

Lors de la réaction de photopolymérisation, une irradiation non uniforme conduit à des densités de matière et à des contraintes internes au matériau susceptibles d'induire une variation de l'indice optique voire même une déformation en surface du film ainsi enregistré (Fig. 1.18).



FIG. 1.18 – Réseau de surface.

La modification de la densité d'un polymère peut conduire à l'apparition de contraintes importantes qui aboutissent à la déformation de la surface du polymère et/ou à l'apparition d'une modulation d'indice.

L'enregistrement de réseaux d'indice dans ces matériaux transparents dans le domaine du visible<sup>25</sup> est aujourd'hui largement commenté<sup>[14, 15, 16, 17, 18]</sup> et fait l'objet de dispositifs commerciaux. DuPont de Nemours reste l'un des fabricants les plus importants dans ce domaine.

 $<sup>^{24}\</sup>mathrm{Des}$  chaînes polymère de plus de 10 000 atomes sont fréquentes

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>Il est tout à fait remarquable que ces matériaux qui absorbent dans l'UV et qui possèdent de très nombreuses bandes d'absorption dans l'IR restent transparents. La fenêtre de transparence des tissus humains, largement composés de tels polymères "biologiques", pourrait laisser penser que le *visible* est justement défini à partir de cette zone non absorbante et que cette concordance n'a rien de fortuit.

## 1.3.1 Point de gel d'un système

La fonctionnalité d'un monomère notée (f) tout au long de cette étude, représente le nombre maximal de liaisons covalentes que la molécule peut engager avec ses semblables.

- Si f = 1 aucune chaîne polymère n'est susceptible de se former.
- Si f = 2 des chaînes peuvent se développer, il est alors fait mention de polymères linéaires. Ces chaînes peuvent être dissoutes par un solvant. L'évaporation de telles solutions permettant le dépôt de films polymères sur un substrat.
- Si f > 2 un réseau en trois dimensions peut se développer. Une fois réticulée la chaîne polymère ne peut plus être redispersée en solution par un solvant.

L'un des paramètres importants pour la séparation de phase qui conduit à l'enregistrement de fims PDLC (§1.4.1) découle de cette notion de fonctionnalité. Si au sein d'un mélange, une fraction volumique  $\Phi_m^c$  critique de monomère est incorporée au réseau polymèrique il y a rigidification macroscopique du système, le point de gel est atteint. L'influence de la fonctionnalité sur cette composition critique peut être introduite qualitativement en remarquant qu'un monomère rigidifie d'autant plus le réseau local qu'il peut engager de liaisons covalentes. Un mélange de monomères durcira d'autant plus vite que les monomères initiaux posséderont une fonctionnalité élevée.

Deux grandes familles de précurseurs photosensibles sont aujourd'hui utilisés pour la fabrication de matériaux "nanogouttes".

- Des mélanges basés sur des monomères fonctionnalisés "acrylate". Associés à des initiateurs radicalaires et à des colorants, ces systèmes sont usuellement enregistrés dans le vert.
- Des mélanges basés sur des monomères associant une fonction thil et une liaison vinylique dit "thiol-ène". Associés à des initiateurs tels que le Darocur, ces mélanges sont généralement enregistrés dans l'UV. Norland commercialise des mélanges déjà optimisés (série NOA61, NAO65,NAO 81...).

Le système à base d'acrylates durcit nettement plus rapidement que son équivalent thiolène<sup>[8]</sup>. Afin que la séparation de phase puisse avoir lieu correctement, l'utilisation de mélange à durcissement rapide impose l'utilisation d'un plastifiant (usuellement la Nphenylglycine) afin de retarder le point de gel. La dégradation ultérieure de ce composé conduit à des problèmes de stabilité dans le temps pour les matériaux ainsi enregistrés.

Cette étude a montré<sup>[19]</sup> simultanément aux équipes de Crawford et Sutherland<sup>[20]</sup> que des matériaux "nanogouttes" pouvaient également être enregistrés à partir de monomères de type "thiol-ène".

## 1.3.2 Les précurseurs Thiol-ène

La chimie des mélanges "thiol-ène" est aujourd'hui largement documentée<sup>[21, 22, 23]</sup> et simplement rappelée ici.

Le mécanisme de base de l'addition radicalaire d'une fonction thiol sur une liaison vinylique est rappelée sur la figure 1.19. Cette réaction peut être amorcée par une illumination directe dans le domaine UV. Un co-initiateur est généralement ajouté afin d'accélérer la cinétique.



FIG. 1.19 – Addition d'une fonction thiol sur une fonction alcène.

Réaction de base entre une fonction thiol et une double liaison éthylènique. La génération du radical libre résulte généralement de l'action d'un co-initiateur.

Le mélange commercial (NOA81) utilisé durant cette étude est en fait un copolymère (Fig. 1.20) entre un composé tetra fonctionnel (f = 4) et un tri fonctionnel (f = 3).



FIG. 1.20 – Résine NOA81.

Réaction de polymérisation sous irradiation de la résine NOA81 utilisée durant ce travail.

## 1.3.3 Conclusion

Les photopolymères ont pu être introduits de manière phénoménologique comme le résultat d'une olymérisation photoinduite de mélanges précurseurs tel que les systèmes basés sur des monomères de type "acryltes" ou des composés mixtes "thiol-ène".

L'influence du point de gel de tels monomères conduit pour cette étude à l'utilisation de mélanges "thiol-ène" qui sont aujourd'hui largement documentés. Le système retenu permet à partir d'un mélange liquide, d'induire optiquement la polymérisation d'un réseau tridimensionnel macroscopiquement solide.

# 1.4 Des PDLCs aux matériaux nanogouttes

Les matériaux à base de cristaux liquides dispersés dans du polymère (PDLC) représentent une classe assez vaste de composants organiques. Présentant historiquement des gouttelettes de cristaux liquides avec des tailles de l'ordre du micromètre, les PDLCs incluent désormais des matériaux pour lesquels les domaines mésomorphes présentent des dimensions de quelques dizaines de nanomètres. Ces nouvelles dispersions deviennent largement sublongueur d'onde pour des applications dans le visible ou le proche infra-rouge (IR), il est alors fait mention de matériaux "nanogouttes".

Les cristaux liquides présentent des propriétés électro-optiques remarquables, des  $\Delta n$  typiquement supérieurs à 0.2 et des tensions de commandes inférieures à 10 V. Quelques limitations tempèrent néanmoins leur diffusion plus large.

- Un temps de réponse qui reste assez long<sup>26</sup> comparé aux cristaux solides utilisés pour des modulateurs rapides,
- Le caractère fluide reste une limitation pour des applications où le système est soumis à de fortes accélérations,
- La résolution spatiale liée au plus petit volume commutable demeure limitée par l'épaisseur des cellules et reste typiquement de quelques microns. Dans le cas d'optiques diffractives commutables, cette restriction a un impact direct sur l'efficacité et les longueurs d'onde accessibles.
- La configuration courante présentée sur la figure 1.15 limite considérablement la longueur d'interaction lumière/matière et conduit à des corrections de phases nettement moins grandes que pour des cristaux solides.
- Enfin les cellules à base de cristal liquide restent intrinsèquement sensibles au effets de polarisation de la lumière.

Certaines de ces limitations associées aux phases cristal liquide pures peuvent trouver une solution dans l'utilisation de matériaux composites, où des gouttelettes de cristaux liquides peuvent être insérées dans une matrice polymère. Le matériau ainsi réalisé présente certaines propriétés liées au cristal liquide, notamment les propriétés électro-optiques, associées à celles du polymère : macroscopiquement le système devient solide. Certains aspects liés à la géométrie comme les temps de réponse ou la résolution spatiale peuvent également être modifiés.

Une présentation succincte de la fabrication de ces matériaux PDLC permettra d'introduire dans un premier temps la structure originale de ces composites mi fluides mi solides. Une description électro-mécanique des gouttelettes montrera de quelle manière les résultats présentés au paragraphe 1.2.5 peuvent se transposer aux PDLCs. Enfin une description des propriétés optiques de ces structures permettra de montrer de quelle manière les PDLCs apparaissent aujourd'hui comme de bons candidats dans la recherche de matériaux électrooptiques organiques.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>Les écrans LCD récents commencent à atteindre des fréquences d'affichage compatibles avec les 25 ms critiques de persistance rétinienne et la diffusion de vidéos.

## 1.4.1 Présentation générale d'un composite à base de cristal liquide

Certains composés organiques présentent une miscibilité élevée avec des molécules mésogènes lorsqu'ils sont sous forme de monomères ou d'oligomères. Des solutions parfaitement limpides optiquement peuvent ainsi être préparées avec des taux de cristal liquide variant typiquement de 0 à 80% en masse. Le monomère peut être choisi de manière à ce que le cristal liquide ne soit plus miscible avec le polymère correspondant.

La polymérisation du mélange initial entraîne alors une séparation de phase qui d'un point de vue thermodynamique tend à déplacer le système vers un état biphasique polymère/cristal liquide. Plusieurs types de polymérisations peuvent être envisagés. Bouteiller et Le Barny <sup>[24, 25]</sup> rapportent des séparations de phases induites par trempe thermique, évaporation de solvant ou même photo-polymérisation. Les PDLCs destinés aux vitrages actifs, sont obtenus par émulsification de cristal liquide et de polymère en phase aqueuse. La mise en oeuvre de la séparation de phase photo-induite (PIPS) utilisée au cours de ce travail sera détaillée au paragraphe 2.1.

Lors de la séparation de phase, des phénomènes de diffusion largement détaillés au chapitre 4 limitent l'évolution du système vers un mélange macroscopiquement biphasique et "gèlent" cinétiquement ce dernier dans un état métastable intermédiaire entre une phase microscopique unique et deux phases macroscopiques nettement séparées. Il apparaît des gouttelettes de cristal liquide dispersées dans une matrice organique.

L'état final est d'autant plus proche de l'équilibre et donc de structures de grandes tailles que la cinétique de polymérisation est lente. L'obtention de gouttes de tailles nanométriques passera par une polymérisation rapide et l'utilisation d'un flux lumineux important.



(a)

(b)

FIG. 1.21 – Exemple de morphologies de PDLC.

(a) Gouttes de quelques microns formant un système percolant de cristal liquide<sup>[26]</sup>. (b) Gouttes d'environ 400 nm formant un système  $clos^{[19]}$ .

La morphologie des systèmes ainsi obtenus peut être extrêmement variée en fonction de la composition initiale du mélange monomère/cristal liquide et de la cinétique de séparation de phase adoptée. La taille des gouttelettes de cristal liquide peut varier de 5  $\mu m$  à 10 nm (Fig. 1.21). La phase cristal liquide peut également être percollante, le système se présente alors plutôt comme une suspension de polymère dans du cristal liquide. Dans la suite de ce travail les matériaux considérés présentent tous des inclusions sphériques ou ellipsoïdales de cristal liquide.

Cette structuration originale des mésophases cristal liquide autorise une réponse électromécanique du système et conduit à des propriétés optiques et électro-optiques remarquables. Dans un premier temps ce paragraphe s'attachera à décrire la réponse du système à un champ électrique basse fréquence en terme d'orientation des molécules de cristal liquide. Une description détaillée du comportement optique de ces matériaux fera l'objet d'un second point.

## 1.4.2 Propriétés électro-mécaniques

La transition de Fréedericksz (§1.2.5) a mis en évidence la possibilité d'orienter sous champ les molécules mésogènes à la condition qu'il soit possible localement de définir un paramètre d'ordre non nul et donc un vecteur directeur.

La géométrie d'une mésophase à l'intérieur d'une goutte reste assez mal connue et difficile à appréhender. Des simulations numériques<sup>[27, 28]</sup> et des méthodes d'analyse<sup>[27, 28, 29]</sup> de la structure des PDLCs basées sur la détermination de constantes de couplage en Résonance Magnétique Nucléaire permettent de déterminer les orientations principales des molécules au sein d'une goutte.

- Dans le cas d'une goutte parfaitement sphérique, une configuration radiale (Fig 1.22(a)) est adoptée. Les molécules sont ancrées à la surface de la goutte de manière homéotrope et un point singulier apparaît au centre du domaine, cette configuration est adoptée préférentiellement pour des gouttelette de grands diamètre (d>500-1000 nm).
- De manière plus générale les gouttes sont plutôt légèrement élliptiques et une configuration bipolaire (Fig 1.22(b)) est préférée. L'ancrage est alors tangentiel. Cette configuration se rencontre préférentiellement pour des gouttes de petite taille (d<500nm).</li>



FIG. 1.22 – Configuration d'une goutte de cristal liquide.

(a) Configuration radiale avec un ancrage homéotrope. (b) Configuration bipolaire avec un ancrage tangentiel.

Les configurations décrites possèdent des signatures optiques<sup>[30]</sup> très distinctes lorsqu'elles sont observées au microscope, en lumière polarisée, en l'absence de champ extérieur et que l'orientation des vecteurs directeurs moyens pour chaque goutte n'est pas normale au film (Fig. 1.23). Dans le cadre de gouttes de quelques dizaines de nanomètres, cette observation optique devient impossible et l'orientation pour de telles structures reste assez mal connue aujourd'hui. L'existence d'un effet électro-optique important (§2.3) garantit néanmoins la persistence même à petite échelle d'un paramètre d'ordre non nul.



FIG. 1.23 – Signature optique de la configuration d'une goutte<sup>[30]</sup>.

Dans le cas de gouttes résolues optiquement, la diffraction peut être modélisée et permet de remonter à la configuration des vecteurs directeurs au sein même des gouttes.

#### Tension de commande

La réponse à un champ électrique basse fréquence peut être déterminée par des considérations analogues à celles développées au paragraphe 1.2.5. Les conditions aux limites imposées aux vecteurs directeurs  $(\vec{n})$  étant nettement moins triviales que dans le cas d'une cellule à faces parallèles, les résultats seront ici présentés sans démonstration.

Une goutte, en première approximation considérée comme sphérique, et de constante diélectrique  $\epsilon_{LC}$  est isolée dans une matrice supposée infinie de constante diélectrique moyenne  $\epsilon_M$ , alors le champ local  $(E_{loc})$  vu par les molécules de cristal liquide en fonction du champ E appliqué au système est rappelé par l'équation 1.34.

$$E_{loc} = \frac{3}{2 + \epsilon_{LC}/\epsilon_M} E \tag{1.34}$$

Les polymères utilisés affichent typiquement des constantes diélectriques de l'ordre de 4 sensiblement égales aux valeurs mesurées perpendiculairement à l'axe des molécules cristal liquide. Les molécules mésogènes étant caractérisées entre autres par de très fortes constantes diélectriques parallèlement à leur axe de symétrie,  $\epsilon_{LC}/\epsilon_M > 1$ . Il y a donc une sorte d'écrantage du milieu qui conduit à un abaissement du champ local et donc globalement à une augmentation de la tension d'adressage de ces matériaux par rapport à des phases pures.

Bouteiller et Sutherland<sup>[24, 1]</sup> rapportent les champs critiques,  $E_C^R$  dans le cas d'une configuration radiale et  $E_C^B$  pour une configuration bipolaire.

- Une configuration radiale soumise à un champ suffisant va évoluer vers une configura
  - tion bipolaire où l'axe est aligné avec le champ électrique dans le cas d'une anisotropie diélectrique positive.

 Une configuration bipolaire conservera quant à elle sa répartition de vecteurs directeurs mais avec un axe lui aussi aligné avec le champ électrique.

K est la constante d'élasticité du système. Pour la configuration bipolaire, les gouttes plutôt ellipsoïdales sont caractérisées par un rapport grand axe/petit axe de l = a/b. Dans le cas d'une configuration radiale, une constante numérique intervient, ici seule la loi de comportement est énoncée,  $W_0$  qui est l'énergie d'ancrage correspond à la variation d'énergie due à la transition entre ancrage homéotrope et tangentiel.

$$E_c^R \propto \left(\frac{\epsilon_M}{\epsilon_{LC}} + 2\right) \frac{W_0}{\sqrt{K\Delta\epsilon}}$$
$$E_c^B = \frac{1}{3a} \left(\frac{\epsilon_{LC}}{\epsilon_M} + 2\right) \sqrt{\frac{K(l^2 - 1)}{\Delta\epsilon}}$$
(1.35)

Deux effets principaux sont à noter entre les deux configurations :

- Dans le cas de la configuration radiale, le champ critique  $E_C^R$  demeure indépendant du rayon alors que dans le cas d'une configuration bipolaire  $E_C^B$ , le seuil, augmente avec la diminution du rayon des gouttes.
- Dans le cas d'une disposition radiale des molécules, l'énergie élastique est importante. Plus la constante d'élastique est élevée plus le gain énergétique lors de la transition vers une configuration radiale est important d'où la diminution du seuil  $(E_c^R)$  avec l'augmentation de la constante d'élasticité. Il en va exactement à l'inverse pour une configuration initialement bipolaire.

Contrairement au cas de la géométrie de Fréedericksz, ici la tension de commande est directement liée à l'épaisseur du matériau, les discussions seront donc menées en termes de champ électrique.



FIG. 1.24 – Cas particulier d'une configuration bipolaire soumise à un champ.

Dans le cas le plus usuel de la configuration bipolaire l'orientation de l'axe de symétrie de la gouttelette a été estimée par  $Wu^{[28]}$ . Partant d'une direction du champ fixe, l'axe de symétrie fait un angle  $\theta$  avec le champ comme le montre le schéma 1.24. Si la position initiale de la gouttelette est  $\theta_0$  l'angle  $\theta$  évolue en fonction du champ de manière asymptotique (Eq. 1.36).

$$\theta(E,\theta_0) = \frac{1}{2} \tan^{-1}\left(\frac{\sin 2\theta_0}{\cos 2\theta_0 + (E/E_c)^2}\right)$$
(1.36)

Il est important de noter que ces expressions ne sauraient rendre compte d'absolument tous les comportements. Les effets d'hystérésis qui seront mis en évidence au chapitre 2 ne sont par exemple absolument pas décrits par l'équation 1.36. Les lois de comportement n'en restent pas moins valables. La dépendance quadratique avec le champ électrique discutée précédemment (§1.2.5) reste vérifiée. La centro symétrie du système pour les vecteurs directeurs est également conservée. Enfin le champ  $E_c$  apparaît clairement comme le point critique d'alignement du système.

#### Temps de réponse

Les résultats précédents correspondent à un comportement statique. L'aspect dynamique de la réponse du système reste primordial dans certaines applications. Le temps mis par le système pour s'orienter lors de l'apparition du champ est usuellement noté  $\tau_{on}$  alors que le temps de relaxation du système lors de la suppression du champ est  $\tau_{off}$ .

Afin de prendre en compte ces effets dynamiques une constante de frottement visqueux  $\gamma$  est introduite de manière phénoménologique. Bouteiller et Sutherland<sup>[24, 1]</sup> rapportent les valeurs des constantes de temps dans le cas d'une orientation bipolaire.

$$\tau_{on} = \gamma (\frac{9\Delta\epsilon E^2}{[2 + (\epsilon_M/\epsilon_{LC})]^2} + \frac{K(l^2 - 1)}{a^2})^{-1}$$

Compte tenu des ordres de grandeurs usuels

$$\tau_{on} \approx \gamma \frac{1}{E^2} \frac{[2 + (\epsilon_M / \epsilon_{LC})]^2}{9\Delta \epsilon}$$
(1.37)

$$\tau_{off} = \frac{\gamma a^2}{K(l^2 - 1)} \tag{1.38}$$

Il est intéressant de noter que les phénomènes responsables de l'alignement et du désalignement avec le champ sont assez différents. Dans les deux cas, la viscosité joue un rôle prédominant c'est pourquoi, afin de permettre des fréquences d'adressage élevées, la plupart des mélanges commerciaux sont optimisés de manière à minimiser  $\gamma$  en maintenant K.

- L'adressage des cristaux liquides tente généralement d'aligner au mieux les directeurs dans la direction du champ. Les tensions appliquées élevées conduisent alors à des forces électriques nettement prédominantes et à des temps caractéristiques de montée  $(\tau_{on})$  plus courts que ceux de descente. Le temps de montée est donc très largement contrôlé par le terme  $E^2\Delta\epsilon$ .
- Le terme de relaxation ne fait intervenir que des facteurs géométriques ainsi que la constante élastique du système. Le temps de relaxation  $(\tau_{off})$  reste long devant le temps de montée  $(\tau_{on})$  et limite généralement la fréquence d'adressage du système. La diminution de la taille des gouttes conduit cependant à une décroissance de ce temps.

Dans la suite de ce travail, les temps de réponse ne feront pas l'objet d'une étude approfondie. Il est cependant important de remarquer que deux voies peuvent êtres adoptées pour augmenter les fréquences d'adressage.

- Une modification du mélange cristal liquide lui même qui tendra à minimiser le paramètre  $\frac{\gamma}{K\Delta\epsilon}$ . Qualitativement cette quantité reste bornée inférieurement car une forte constante élastique apparaît peu compatible avec une faible viscosité.
- Une modification de la géométrie du système. Des gouttes de rayon (a) plus faible et de forme elliptique plus prononcée conduiront à des fréquences plus élevées. La suite de ce travail montrera cependant que si ces modifications sont possibles, elles ont des conséquences directes sur la réponse électro-optique globale du matériau.

## 1.4.3 Propriétés optiques

Les cristaux liquides, qu'ils soient sous forme de gouttelettes ou non, ont été considérés aux paragraphes précédents d'un point de vue structural et électro-mécanique. La persistance des anisotropies diélectriques pour des fréquences électro-magnétiques très élevées, confère aux mésophases étudiées ici de remarquables propriétés optiques. Une biréfringence d'indice classiquement de  $\Delta n = 0.2$  pouvant atteindre  $\Delta n = 0.4$  et même parfois  $\Delta n = 0.6$  pour des molécules très spécifiques, fait des cristaux liquides les matériaux connus parmi les plus anisotropes optiquement. Il est intéressant de noter que cette propriété largement exploitée dans le visible aujourd'hui reste vraie pour une gamme de longueurs d'onde allant des hyper fréquences (H.F.) à l'infrarouge même lointain (I.R.) dans la mesure où aucune résonance moléculaire n'est excitée.

Les propriétés optiques très spécifiques des cristaux liquides conduisent à des effets de rotation de polarisation largement utilisés pour les systèmes d'affichage, des effets plus fondamentaux comme la possibilité de propagation d'ondes solitoniques, ou l'orientation des molécules mésogènes par voie optique<sup>27</sup> font aujourd'hui l'objet d'investigations importantes.

Le présent paragraphe décrit donc une partie seulement des propriétés optiques des cristaux liquides. Le comportement de gouttelettes biréfringentes dont l'orientation peut être partiellement contrôlée par un champ électrique extérieur. Dans un premier temps, l'effet de la taille des gouttes sur le mode de diffusion des PDLCs sera commenté afin de justifier les motivations pour un matériau dit "nanogouttes"<sup>28</sup>. L'existence d'un fonctionnement électrooptique possible sera ensuite justifiée par l'analyse des propriétés optiques spécifiques des matériaux "nanogouttes".

#### Mode de fonctionnement

La diffusion de la lumière par une sphère biréfringente peut être évaluée précisément<sup>[30, 31]</sup> mais la complexité finale des PDLCs ne permet pas d'évaluer directement la fonction de transfert optique d'un tel système.

- Les difficultés rencontrées pour déterminer la position des vecteurs directeurs au sein des gouttes ainsi que leur orientation moyenne ne permettent pas de généraliser simplement le cas d'une goutte idéale.
- L'existence de diffusions multiples au sein même du système demeure aujourd'hui une limitation majeure à la modélisation optique rigoureuse des PDLCs. L'hypothèse souvent formulée d'une diffusion simple semble adaptée à des systèmes micrométriques où l'épaisseur du milieu est de l'ordre de quelque dizaines de fois le rayon d'une goutte. Que dire de PDLCs nanométriques ou l'épaisseur peut atteindre plusieurs milliers de fois le rayon d'une goutte<sup>29</sup> ?

Comme le montre la figure 1.25 la section efficace de diffusion d'une particule dépend de sa taille a, du contraste d'indice entre particule et matrice  $(n_g/n_M - 1)$  et de la longueur d'onde de la lumière incidente  $\lambda$ . Dans le cas des PDLCs dit "micrométriques", le régime

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup>Effet dit "Janossy".

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup>La "littérature" internationale rapporte l'existence de ces matériaux comme "nanodroplets" ou "Nanosized PDLCs".

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup>Ces estimations sont réalisées en considérant des tailles de gouttes comprises entre 5  $\mu m$  à 50 nm pour des épaisseurs de films typiquement inférieures à 100  $\mu m$ .

sera de type diffusion de Mie. Pour les matériaux considérés au long de ce travail, des tailles de goutte inférieures à 500 nm placeront le point de fonctionnement plutôt dans un régime de type Rayleigh-Gans.



FIG. 1.25 – Evolution du mode de diffusion avec la taille.

L'interaction de la lumière avec une particule dépend largement de sa géométrie. Le cas des particules sphériques peut être résolu et permet de distinguer plusieurs comportements pour l'evolution de la section efficace de diffusion avec le rayon des particules. Ici  $n_a/n_M-1=$ 0.178 et  $\lambda = 550 \ nm$ .

Afin de simplifier le système et d'accéder à des ordres de grandeur, Sutherland<sup>[1]</sup> propose de considérer uniquement des gouttes isotropes de rayon a et d'indice moyen  $n_g$  incluses dans une matrice elle aussi isotrope d'indice moyen  $n_M$ . Dans ce cas la théorie de Rayleigh-Gans peut être appliquée à condition que certaines hypothèses générales soient vérifiées.

- D'une part l'onde incidente ne subit pas de grandes variations de phase et d'intensité à l'interface avec le diffuseur, ce qui revient à négliger la réfraction à l'interface,
- D'autre part les dimensions du diffuseur restent faibles devant  $\lambda$ .

$$\left|\frac{n_g}{n_M} - 1\right| \ll 1 \ et \ 2ka \left|\frac{n_g}{n_M} - 1\right| \ll 1 \tag{1.39}$$

Pour un cristal liquide classique ZLI4788-000 et en considérant des gouttes assez grosses (200 nm) et  $\lambda$ =1500nm : il vient

- $\left| \frac{n_g'}{n_M} 1 \right| = 0.11$   $2ka \left| \frac{n_g}{n_M} 1 \right| = 0.09$  alors que ka = 0.83.

Les conditions étant satisfaites, la théorie de Rayleigh-Gans permet alors de calculer la section efficace de diffusion de la lumière (Eq. 1.40).

$$\sigma_{diff} = \pi a^2 \left(\frac{n_g}{n_M} - 1\right)^2 \Phi\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)$$

$$\Phi(ka) = \frac{4}{9} (ka)^4 \int_0^{\pi} (1 + \cos^2 \theta) G^2(2ka\sin(\theta/2)) \sin\theta d\theta$$

$$G(u) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u)$$

$$(1.40)$$

La diffusion totale sera fonction de la taille des gouttes (a), du contraste d'indice  $(\frac{n_g}{n_M}-1)$  de la longueur d'onde de la lumière incidente  $(\lambda)$  et finalement de la densité de gouttes (n). L'équation 1.41 donne le comportement asymptotique de la section efficace globale des matériaux PDLCs éclairé à 550 nm et dont les gouttes ont des tailles inférieures à 500 nm.

$$\sigma_{diff} \propto n \frac{a^6}{\lambda^4} \left(\frac{n_g}{n_M} - 1\right) \tag{1.41}$$

Pour une densité de gouttes et une longueur d'onde fixées, la diminution de la taille des gouttes conduira à une diminution de la diffusion globale du matériau. Les PDLCs de taille micrométrique permet le passage du matériau d'un état diffusant à un état transparent lors de la mise sous tension. La réalisation de films "nanogouttes" permet d'envisager un composant transparent qu'il soit ou non soumis à un champ électrique tout en conservant les propriétés remarquables des cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère.

Le modèle développé ici fait l'hypothèse implicite d'une diffusion simple proportionnelle à la densité volumique de diffuseurs (n). Il est important de noter que le cas réel des PDLCs montre un écart significatif avec ce modèle. La non prise en compte de diffusions multiples au sein du film reste le facteur d'erreur le plus important aujourd'hui. A l'issue de la recherche bibliographique, aucun modèle permettant de décrire la transmission d'un film diffusant n'est identifié.

#### Effet électro-otique dans les PDLCs

Ce paragraphe propose dans le cadre de gouttelettes nanométriques et donc très petites devant les longueurs d'onde utilisées durant ce travail d'évaluer l'indice effectif vu par un rayon lumineux traversant un film de matériau "nanogouttes".

Le paragraphe 1.4.1 montre que la configuration bipolaire était la plus probable pour une goutte de cristal liquide. L'existence dans ce cas d'un axe de symétrie pour les vecteurs directeurs permet de considérer que la goutte est un milieu biréfringent à symétrie de révolution qui sera traité alors comme un milieu uniaxe. Dans son référentiel propre, la permitivité diéléctrique d'une goutte peut alors s'écrire

$$\bar{\bar{\epsilon}}_{goutte} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0\\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0\\ 0 & & \epsilon_{\parallel} \end{bmatrix}$$
(1.42)

La figure 1.26 montre l'orientation du vecteur directeur  $(\overrightarrow{n})$  par rapport au champ électrique statique E pris selon  $\overrightarrow{z}$ .

Une onde incidente sur une goutte verra alors une permitivité :



FIG. 1.26 – Géométrie d'un goutte biréfringente.

$$\bar{\bar{\epsilon}}_d = R^{-1} \begin{bmatrix} \epsilon_\perp & 0 & 0\\ 0 & \epsilon_\perp & 0\\ 0 & & \epsilon_\parallel \end{bmatrix} R$$

Où R est la matrice de changement de base  $(R^{-1} = R^t)$  (Eq.1.43).

$$R = \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\Phi & \cos\theta\sin\Phi & -\sin\theta\\ -\sin\theta & \cos\Phi & 0\\ \sin\theta\cos\Phi & \sin\theta\sin\Phi & \cos\theta \end{bmatrix}$$
(1.43)

En posant  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  il vient :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_{d} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon \sin^{2}\theta \cos^{2}\Phi & \Delta\epsilon \sin^{2}\theta \cos\Phi \sin\Phi & \Delta\epsilon \sin\theta \cos\theta \cos\Phi \\ \Delta\epsilon \sin^{2}\theta \cos\Phi \sin\Phi & \epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon \sin^{2}\theta \sin^{2}\Phi & \Delta\epsilon \sin\theta \cos\theta \sin\Phi \\ \Delta\epsilon \sin\theta \cos\theta \cos\Phi & \Delta\epsilon \sin\theta \cos\theta \sin\Phi & \epsilon_{\perp} + \Delta\epsilon \cos^{2}\theta \end{bmatrix}$$
(1.44)

Si la taille des gouttes reste petite devant la longueur d'onde incidente, le champ électrique est sensible au tenseur diélectrique moyenné sur toutes les gouttes<sup>30</sup>.

Si  $p(\theta)$  et  $q(\Phi)$  représentent les fonctions de répartition angulaire du vecteur directeur moyen de chaque goutte, le nombre de gouttes dont le directeur est compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ ,  $\Phi$  et  $\Phi$  et  $\Phi + d\Phi$  est

$$dN = \frac{N_0}{2\pi} * p(\theta).q(\Phi).\sin(\theta).d\theta.d\Phi$$

 $N_0$  est le nombre total de gouttes. Les gouttes sont centro symétriques et un vecteur directeur  $\vec{n}$  ne peut pas être différencié d'un directeur  $-\vec{n}$ . Un demi espace  $(2\pi \text{ sr})$  suffit à décrire toutes les gouttes, ce qui implique que  $\Phi \in [0..2\pi]$  et  $\theta \in [0..\frac{\pi}{2}]$ .

L'effet électro-optique dans les matériaux à base de nanogouttes peut être décrit simplement en considérant que les gouttelettes sont réparties de manière isotrope dans le plan du

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup>Théorie de Maxwell Garnett.

film perpendiculaire au champ électrique,  $q(\Phi) = 1$ . Le champ éléctrique ne modifie que  $\theta$  et le tenseur diélectrique ne dépend plus alors que de  $p(\theta)$ .

$$\bar{\bar{\epsilon}}_g(\theta) = \int \bar{\bar{\epsilon}}_g(\theta, \Phi) * \frac{dN}{N_0}$$
(1.45)

$$= \int_{\Phi \in [0.2\pi]} \bar{\bar{\epsilon}}_g(\theta, \Phi) \cdot \frac{1}{2\pi} * p(\theta) \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta \cdot d\Phi$$
(1.46)

$$= \int_{\Phi \in [0.2\pi]} \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} + \frac{\Delta \epsilon}{2} \sin^2 \theta & 0 & 0\\ 0 & \epsilon_{\perp} + \frac{\Delta \epsilon}{2} \sin^2 \theta & 0\\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} + \Delta \epsilon \cos^2 \theta \end{bmatrix} p(\theta) . \sin(\theta) . d\theta \quad (1.47)$$

L'isotropie de répartition des directeurs pour les gouttes montre que le milieu se comporte macroscopiquement comme un milieu uniaxe dont l'axe serait porté par la direction du champ électrique. Dans le cas où toutes les molécules sont alignées par le champ  $(p(\theta) = \delta(\theta))$ , il vient :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_{goutte} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0\\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0\\ 0 & & \epsilon_{\parallel} \end{bmatrix}$$
(1.48)

Un rayon en incidence normale voit, quel que soit son état de polarisation, un indice<sup>31</sup> de  $n = \epsilon_{\perp}^2$ .

En l'absence de champ électrique, le vecteur directeur moyen des gouttes est réparti uniformément  $q(\Phi) = 1, p(\theta) = 1$ 

$$\bar{\bar{\epsilon}}_g = \int \bar{\bar{\epsilon}}_g(\theta, \Phi) * \frac{dN}{N_0}$$
(1.49)

$$= \int_{\Phi \in [0..2\pi]} \int_{\theta \in [0..\frac{\pi}{2}]} \bar{\bar{e}}_g(\theta, \Phi) . \sin(\theta) . d\theta . d\Phi$$
(1.50)

$$= \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} + \frac{\Delta\epsilon}{3} & 0 & 0\\ 0 & \epsilon_{\perp} + \frac{\Delta\epsilon}{3} & 0\\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} + \frac{\Delta\epsilon}{3} \end{bmatrix}$$
(1.51)

En présence de champ, une goutte initialement orientée selon  $\theta_0$  va tourner pour essayer de s'aligner dans le champ. Les forces d'ancrage à la surface de la goutte vont conduire à maintenir le directeur dans une direction  $\theta(E, \theta_0)$  (Eq. 1.36).L'équation 1.50 conduit alors à

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>Concernant les tables de propriétés physiques des cristaux liquides, l'indice n et la variation d'indice  $\Delta n$  sont rapportés à une longueur d'onde fixe. Il est à noter que les constantes de permittivité diélectrique  $\epsilon_{\perp}$  et  $\Delta \epsilon$  font référence, quant à elles, à la tension d'adressage et sont donc mesurées à des fréquences trés inférieures (typiquement 1 kHz).

$$<\epsilon_{g}(E)>_{\perp} = \int_{\Phi\in[0..2\pi]} \int_{\theta_{0}\in[0..\frac{pi}{2}]} \epsilon_{g\perp}(\theta(\theta_{0}, E), \Phi) . \sin(\theta_{0}) . d\theta_{0} . d\Phi$$

$$= \int_{\theta_{0}\in[0..\frac{pi}{2}]} (\epsilon_{\perp} + \frac{\Delta\epsilon}{2} \sin(\frac{1}{2} \tan^{-1}(\frac{2\cos\theta_{0}\sqrt{1-\cos^{2}\theta_{0}}}{2\cos^{2}\theta_{0}-1+(E/E_{c})^{2}}))^{2} . \sin(\theta_{0}) . d\theta_{0}.$$
(1.52)
$$(1.53)$$

il vient alors

$$n_g^0(E) = \sqrt{\langle \epsilon_g(E) \rangle_\perp} \tag{1.54}$$

Si  $n_g^0(E)$  correspond à l'indice vu par un rayon en incidence normale, quelle que soit sa polarisation dans le plan.

$$- \epsilon_{\perp}^{2} = \epsilon_{0} n_{\perp}$$
$$- \epsilon_{\parallel}^{2} = \epsilon_{0} n_{\parallel}$$

Concernant une molécule unique, ou une phase nématique clairement établie, il vient  $n_{\perp} = n_o$  et  $n_{\parallel} = n_e$ . Dans le cas d'une goutte, la distribution des orientations autour d'un vecteur directeur moyen de la phase nématique rend une polarisation selon  $\vec{x}$  essentiellement sensible à la composante ordinaire de l'indice mais perçoit partiellement la composante extraordinaire des molécules non complètement parallèles au directeur de la goutte, de même selon  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$  d'où :

$$-n_{\perp}>n_{c}$$

 $-n_{\parallel} < n_e$ 

En première approximation les indices effectifs d'une goutte peuvent cependant être considérés comme égaux à ceux de la phase nématique. Dans ce cas, l'indice optique vu par un rayon en incidence normale peut être calculé analytiquement en l'absence de champ<sup>32</sup> ou lorsque  $E >> E_c$ . Pour des champs intermédiaires, les équations (1.53 et 1.54) permettent de calculer numériquement ce même indice comme le montre la figure 1.27.

E = 0	$E >> E_c$
$< n > = \sqrt{\frac{2n_0^2 + n_e^2}{3}}$	$< n >= n_0$

Il est intéressant de noter le caractère relativement peu marqué de la transition contrairement au seuil très net relatif à la transition de Fréedericksz (Fig. 1.16) et caractéristique des cellules à cristaux liquides. Ceci ne doit pas, au moins au premier ordre, être imputé à des effets de dispersité de taille de goutte ou d'ancrage. La répartition initiale isotrope des vecteurs directeurs moyens introduit à elle seule une dispersité immédiate. Une goutte dont le vecteur directeur moyen est initialement orthogonal à la direction du champ basculera nettement plus rapidement (Fig. 1.28(a)) qu'une goutte dont le vecteur directeur moyen est partiellement aligné dans la direction du champ.

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup>Dans le cas isotrope (E=0), la formule  $\langle n \rangle = \frac{2n_0+n_e}{3}$  est couramment utilisée. Cette formule est théoriquement fausse mais donne des résultats numériques valables à  $10^{-3}$  dans le cas des cristaux liquides usuels



FIG. 1.27 – Indice effectif en fonction du champ électrique.

L'indice effectif vu par une onde en incidence normale. Constante relative au mélange BL24 largement utilisé dans la suite de ce travail ( $n_0 = 1.51$ ,  $n_e = 1.71$ ).



FIG. 1.28 – Effet de l'ancrage initial sur le seuil.

Selon l'orientation initiale du vecteur directeur moyen pour une goutte, la réorientation est plus rapide pour un ancrage orthogonal (a) que pour un ancrage correspondant à un alignement partiel avec le champ (b).

## 1.4.4 Conclusion

Les matériaux PDLC, en alliant les remarquables propriétés électro-optiques des phases cristal liquide avec la structuration induite par la matrice polymère permettent la réalisation de fonctions optiques très variées.

Les conséquences de la diminution de la taille des gouttes dans le cadre de matériaux "nanogouttes" a fait l'objet d'une double approche à la fois électro-mécanique et optique.

D'un point de vue électro-mécanique, la présence d'une matrice polymère conduit à l'augmentation des tensions de commande selon deux mécanismes principaux :

 La permittivité diélectrique plus faible pour la matrice que pour la phase cristal liquide conduit à une diminution du champ local perçue par les molécules mésogènes.

$$E_{loc} = \frac{3}{2 + \epsilon_{LC}/\epsilon_M} E$$

 L'ancrage répété au sein de la matrice conduit à la définition d'un nouveau champ critique de basculement lorsque les domaines mésogènes sont des gouttelettes. Dans le cas d'une configuration bipolaire, le champ de basculement peut être évalué.

$$E_c^B = \frac{1}{3a} \left(\frac{\epsilon_{LC}}{\epsilon_M} + 2\right) \sqrt{\frac{K(l^2 - 1)}{\Delta \epsilon}}$$

Pour les matériaux PDLC en général et "nanogouttes" en particulier, l'augmentation de la tension d'adressage se fait au bénéfice du temps de commutation qui diminue largement avec le rayon des gouttelettes.

$$\tau_{on} \approx \gamma \frac{1}{E^2} \frac{[2 + (\epsilon_M / \epsilon_{LC})]^2}{9\Delta \epsilon}$$

$$\tau_{off} = \frac{\gamma a^2}{K(l^2 - 1)}$$
(1.55)

La description des propriétés optiques du point de vue de la section efficace de diffusion a permis de mettre en évidence le changement de régime lors du passage de PDLCs micrométriques aux matériaux "nanogouttes", il faut néanmoins rappeler que le comportement complet d'un film PDLC ne fait pas aujourd'hui l'objet d'une modélisation complète. Les difficultés liées à l'existence de diffusions multiples restant un point de blocage.

La prise en compte d'un indice effectif souligne l'importance des statistiques décrivant l'orientation des gouttes selon les directions de l'espace.

Une invariance dans le plan du film concernant la répartition de l'axe des gouttes confèrent au composant les caractéristiques d'un milieu uniaxe lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué. Dans ce cas, l'indice vu par une onde en incidence normale reste indépendant de la polarisation du champ et correspond à la partie ordinaire  $n_o$  du tenseur diélectrique global.

L'hypothèse supplémentaire d'une répartition isotrope des vecteurs directeurs permet de conclure au caractère isotrope des propriétés du film en l'absence de champ appliqué.

Les cristaux liquides purs admettent des tensions seuil d'adressage très marquées. Pour les PDLCs, la distribution initiale des vecteurs directeurs moyens pour les différentes gouttelettes conduit à une dispersion importante des champs critiques de basculement et entraîne la disparition d'un seuil très prononcé.

## 1.5 Conclusion

Les cristaux liquides, avec des variations entre indice ordinaire et indice extraordinaire de l'ordre de  $\Delta n = 0.2$  et des anisotropies diélectriques supérieures à  $10\epsilon_0$  affichent des propriétés électro-optiques remarquables. Les mésophases ont fait l'objet d'une description qui souligne le caractère essentiellement coopératif de ces systèmes organiques. Le paramètre d'ordre, les tensions de commande ainsi que les temps de commutation reliant les propriétés électriques, mécaniques et optiques ont été introduits précisément dans le cadre de la géométrie simple dite de Fréedericksz.

La description de la photo-réticulation d'un mélange monomère liquide vers un polymère solide à l'échelle macroscopique a permis d'introduire la notion de point de gel. Lorsque la fonctionnalité d'un monomère est supérieure strictement à 2, la polymérisation conduit au développement d'un réseau tridimensionnel non soluble. Cette phase permet alors la structuration des matériaux PDLC ainsi que l'ancrage des molécules mésogènes à la surface des gouttes.

Cette intégration de gouttelettes de cristaux liquides à une matrice polymère modifie profondément le comportement optique des deux constituants. Initialement transparent et isotrope, le composant peut devenir diffusant dans le cas de PDLCs micométriques ou potentiellement biréfringent dans le cas de matériaux "nanogouttes". Le paragraphe 1.4 a montré de quelle manière la diminution de la taille des gouttes amène une augmentation des tensions de commande et une diminution des temps de réponse pour les films "nanogouttes".

Ces composants mixtes affichent un indice effectif variable en fonction du champ appliqué et restent insensibles à la polarisation lumineuse dans le cas d'une onde en incidence normale. L'adressage à des fréquences plus élevées que les cristaux liquides purs est également un point fort de ces composites.

Les matériaux "nanogouttes" constituent donc une réponse possible à la recherche actuelle de composants électro-optiques organiques.

# Chapitre 2

# Répartitions homogènes de nanogouttes

Ce chapitre a pour objectif la description des étapes de préparation et de caractérisation tant structurale qu'électro-optique de matériaux "nanogouttes" à répartition volumique homogène.

Des composants diffusants sont réalisés en utilisant des mélanges de monomères photoréticulables et des mélanges cristaux liquides (Chap. 1). Les conditions de préparation connues et la taille des structures ainsi réalisées permettent des caractérisations optiques, structurales ou chimiques par des techniques désormais usuelles<sup>[24, 25]</sup>.

Les propriétés électro-optiques visées par les matériaux dits "nanogouttes" nécessitent une mise en oeuvre différente. La nécessaire diminution des dimensions à des valeurs sublongueur d'onde pour le visible rend caduques les moyens de caractérisations développés pour les PDLCs diffusants. Les structures ne peuvent plus être observées en microscopie classique et l'évaluation de leurs propriétés électro-optiques ne peut plus se limiter à une mesure de transmittance.

Le présent chapitre revient, dans un premier temps, sur le mode de fabrication ( $\S1.4.1$ ) d'un point de vue expérimental. Une technique est ensuite proposée pour identifier la structure de ces nouveaux matériaux. Enfin les propriétés électro-optiques prédites au chapitre 1 sont décrites expérimentalement.

## 2.1 Mise en oeuvre et réalisation de films "nanogouttes"

Les contraintes spécifiques liées à la fabrication de PDLCs ont conduit à un développement important de composés adaptés aux matériaux où les gouttes présentent des tailles micrométriques. Une étude préliminaire à ce travail permet d'indentifier, parmi ces composés, plusieurs mélanges susceptibles de conduire à la formation de matériaux "nanogouttes".

Ce travail n'a pas pour objectif de tester, ni même de modifier, les compositions de mélanges commerciaux disponibles. Ces recherches sont actuellement menées par des groupes tels que ceux de Crawford ou de Sutherland<sup>[32, 33]</sup> aux Etats Unis, au sein du laboratoire de X. Coqueret en France ou en Italie par les équipes des professeurs Simoni<sup>[34]</sup> et Umeton<sup>[35]</sup>.

Le choix du mélange a privilégié la stabilité des phases PDLC finales. Un couple monomère / cristal liquide est retenu :

- Une résine commerciale <sup>1</sup> basée sur un système de monomère Thiol-ène ( $\S1.3.2$ )
- Un cristal liquide également commercial<sup>2</sup>.

Ces deux composés sont miscibles dans une large gamme de concentrations puisque le cristal liquide peut représenter jusqu'à 80% en masse du système<sup>3</sup>. Au-delà de 30% en masse de cristal liquide, le mélange conduit à des tailles de gouttes supérieures au micromètre et forme un réseau de cristal liquide qui peut être percolant. Le cristal liquide permet l'introduction des propriétés électro-optiques, il est donc intéressant de maximiser sa fraction volumique tout en conservant des tailles de domaines nanométriques. L'étude bibliographique montre que les travaux rapportés font toujours état de fractions volumiques comprises entre 20 et 40 % en masse lorsque des nanostructures sont décrites<sup>[36, 20, 8, 37, 15]</sup>.

Un mélange de 30% en masse de BL24 avec 70 % en masse de NOA81 est adopté pour la préparation des échantillons. Une agitation d'une dizaine de minutes suffit à rendre le mélange optiquement homogène.

La figure 2.1(a) représente la cellule commerciale utilisée pour fabriquer et caractériser les matériaux "nanogouttes"<sup>4</sup>. L'épaisseur du film à réaliser est contrôlée par des espaceurs<sup>5</sup>, les épaisseurs pouvant varier typiquement de 5  $\mu m$  à 100  $\mu m$ . La cellule est remplie par capillarité à partir du mélange initialement liquide de monomère et de cristal liquide (Fig 2.1(b)).

La réticulation du monomère est amorcée en soumettant l'ensemble (cellule + mélange) à une irradiation U.V. à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de marque "Oriel" et conduit à la formation du matériau "nanogouttes". Les intensités d'éclairement mesurées sont de l'ordre de 200 mW/cm<sup>2</sup> pour un temps d'illumination constant de 4 min. Il est important de noter que cette mesure prend en compte tout le spectre d'émission de la lampe alors que l'absorption du mélange se fait essentiellement autour de 365 nm. Les enregistrements

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>NOA81 disponible chez Norland.

 $<sup>^2\</sup>mathrm{BL24}$  disponible chez Merck.

 $<sup>^{3}</sup>$ D'un point de vue expérimental les fractions massiques sont aisément accessibles. Il est intéressant de noter que les densités voisines du cristal liquide et du monomère permettent d'assimiler facilement fraction massique et fraction volumique.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Cellule Chisso

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Les espaceurs sont des cylindres de silice calibrés incorporés à la colle qui sert à sceller la cellule.


FIG. 2.1 - Cellule type

(a) Cellule utilisée pour la formation de matériaux "nanogouttes". (b) Remplissage d'une cellule par capillarité.

réalisés au chapitre 3 montrent que des structures "nanogouttes" peuvent être obtenues sous irradiation laser (355 nm) pour une puissance de 1 à 10 mW/cm<sup>2</sup>.

L'absorption du monomère lors de la réticulation limite l'enregistrement à des épaisseurs inférieures à 30  $\mu m$  dans le cadre de matériaux "nanogouttes" transparents et 100  $\mu m$  pour des matériaux diffusants.

Deux effets principaux semblent limiter l'épaisseur des films aujourd'hui.

- La formation de gouttelettes diffusantes ainsi que l'absorption résiduelle du polymère à la longueur d'onde d'amorçage interdisent la propagation du faisceau au travers d'épaisseurs importantes. Cette absorption entraîne une inhomogénéité importante pour la taille des gouttes et surtout une forte diffusion du composant final. Des films transparents pour les matériaux "nanogouttes" n'ont pu aujourd'hui être enregistrés sur des épaisseurs supérieures à 30  $\mu m$ . Au-delà de 100  $\mu m$  l'intensité transmise, trop faible pour amorcer la réaction de polymérisation, ne permet plus de conduire à un composant même diffusant.
- L'oxygène constitue un inhibiteur pour les réactions radicalaires de polymérisation.
   Une technologie multicouches en atmosphère inerte n'a pas fait l'objet de publication à la date d'aujourd'hui.

Des électrodes d'ITO<sup>6</sup>, un oxyde transparent du visible à l'infrarouge et conducteur, permettent la mise sous tension du matériau "nanogouttes" et conservent la transparence de la cellule. L'épaisseur de l'oxyde reste assez fine pour assurer une transmission suffisante à la longueur d'onde d'enregistrement ( $\lambda \approx 365nm$ ). Cette procédure permet d'obtenir un film mince entre deux électrodes et autorise une caractérisation électro-optique ultérieure.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Oxyde d'Indium etd'Étain.



FIG. 2.2 – Cellule de caractérisation électro-optique

Cette cellule est utilisée pour la caractérisation de matériaux PDLCs, aussi bien pour l'étude de la diffusion dans le cas de matériaux micrométriques que pour l'étude des propriétés électro-optiques dans le cas des matériaux "nanogouttes".

L'obtention de gouttes nanométriques suppose une cinétique de séparation de phase rapide et donc une irradiation lumineuse intense<sup>[38]</sup>.

Tous les échantillons analysés dans la suite de ce travail ont été réalisés suivant ce protocole. Lorsqu'aucune précision n'est apportée, les échantillons ont été réticulés pendant 4 min sous un flux de 200 mW/cm<sup>2</sup> dans une cellule de 20  $\mu m$  d'épaisseur. Ces conditions garantissent une diffusion minimale dans le visible<sup>7</sup>.

# 2.2 Etude structurale

La structure des PDLCs micrométriques peut, en partie, être résolue à l'aide d'un microscope optique. Dans le cadre des matériaux "nanogouttes", l'observation entre polariseurs croisés<sup>[30]</sup> ne peut que confirmer l'absence de "grosses gouttes" car dans ce cas des croix de diffraction apparaissent. Dans le cas d'un matériau effectivement "nanogouttes", aucun effet n'est observé dans le visible car les gouttes restent nanométriques.

Technique	Échelle
Diffraction X aux petits angles	1-20 Å
Diffusion X aux petits angles	20-1000 Å
Diffusion de neutrons aux petits angles	10-1000 Å
Microscope électronique en transmission	$2  10^5 \text{ Å}$
Diffusion de lumière aux petits angles	$0.02\text{-}10^2 \ \mu m$
Microscopie électronique en balayage	$10^2 - 10^3 \text{ Å}$
Microscopie optique	$1-10^4 \ \mu m$

TAB. 2.1 – Techniques de microscopie

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Pratiquement, les films nanogouttes fabriqués au laboratoire sont totalement transparents pour les longueurs d'onde visibles avec persistance d'une légère opalescence bleutée en incidence rasante.

Le tableau (Tab. 2.1) rapporte les tailles caractéristiques observables avec différentes techniques. La microscopie électronique à balayage (MEB) semble adaptée à notre échelle puisque des gouttelettes de quelques dizaines de nanomètres sont attendues.

## 2.2.1 Expérimentation

Afin d'observer les structures de gouttes, la cellule qui sert à la réalisation du film doit être démontée. Cette étape assez délicate est rendue possible par la remarquable tenue mécanique des films réalisés.

Une fois le film extrait de la cellule, celui-ci est lavé dans une bain d'éthanol pendant 20 minutes. Le cristal liquide qui est soluble dans le solvant est extrait alors même que l'empreinte des gouttes demeure au sein du polymère<sup>8</sup>.

Afin de minimiser d'éventuels effets de gonflement de la matrice par l'éthanol, il convient de sécher le film après extraction<sup>9</sup>.

La microscopie électronique à balayage (MEB) qui est basée sur la diffusion d'un faisceau d'électrons par une surface est parfaitement adaptée à l'observation de matériaux conducteurs en mesure d'éliminer les charges durant le bombardement électronique.

Dans le cas de matériaux "nanogouttes", exclusivement composés de matière diélectrique, une couche métallique (Au/Pd) doit être déposée afin d'évacuer les électrons. Sans cette couche, les charges surfaciques accumulées pendant l'observation repoussent le faisceau électronique incident qui ne peut alors plus sonder la surface du matériau. Cette couche de quelques Å ne modifie en rien la structure observée. Ce dépôt est réalisé par évaporation d'une cible sous vide.

Les observations proprement dites, sont réalisées sous une tension d'accélération de 20 KeV avec des grandissements de 1000 à 80 000. La figure 2.3 donne quelques exemples de clichés réalisés durant ce travail.

 $<sup>^{8}</sup>$ Un polymère lorsqu'il est réticulé peut éventuellement être gonflé par son solvant mais en aucun cas dissous.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Les étapes liées à l'observation en microscopie électronique à balayage (évaporation, bombardement électronique) imposent également un substrat parfaitement sec.



FIG. 2.3 – Exemples de clichés en microscopie électronique à balayage.

Des gouttelettes parfaitement closes sont observées (a,b) dans le cadre des matériaux nanogouttes. Certaines structures totalement non reproductibles (c) sont présentes sur les bords des films mais de manière générale une répartition homogène des gouttes est observée (d).

## 2.2.2 Effet d'une projection sur la dispersion en taille de gouttes

Les gouttes lorsqu'elles sont vues au MEB (figure 2.3) présentent un diamètre apparent a priori différent de leur taille réelle. Selon que la coupe intervient à l'équateur ou au pôle, le diamètre varie de  $\phi_{3D}$  à 0. Une distribution monodisperse de gouttes, une fois projetée, conduit à une distribution continue entre 0 et  $\phi_{3D}$  (Fig 2.4). L'oubli de cet effet de projection ou sa mauvaise prise en compte<sup>[39]</sup> peut conduire à des interprétations erronées.

Ce paragraphe propose une étude théorique de cette répartition ainsi que de l'influence générale de la projection 2D sur la statistique apparente des tailles de gouttes.



FIG. 2.4 – Effet d'une projection sur la répartition de taille des gouttes.

Dans la suite, les gouttes sont considérées comme spatialement équiréparties. Dans l'espace physique, les grandeurs sont indexées 3D et dans l'espace projeté (la photographie de microscopie) 2D. Les diamètres réels sont donc notés  $\Phi_{3D}$  et le nombre de gouttes de ce type est  $Nb_{3D}$ . Sur les photographies les diamètres mesurés sont  $\Phi_{2D}$ .

La photo est supposée idéale, dans la pratique il ne faut pas perdre de vue que les petites gouttes ne seront pas détectées car noyées dans le bruit ou même masquées par les techniques de préparation des échantillons.

#### Cas général d'une distribution $n_{3D}(r)$

Les cas particuliers de distributions monodisperses de gouttes ou de répartitions bornées sont développés dans l'annexe 7.1.

Le cas plus général d'une répartition quelconque de gouttes suivant une loi de type  $n_{3D}(r)$ est traité ici. Le nombre de gouttes par unité de volume qui ont un diamètre compris entre  $r_{3D}$  et  $r_{3D} + dr_{3D}$  est :

$$dN_{3D}(r_{3D}) = \frac{\partial n_{3D}}{\partial r}(r_{3D})dr_{3D}$$
(2.1)

Soit  $dN^2$  le nombre de cercles de rayon, sur la photo, compris entre  $r_{2D}$  et  $r_{2D} + dr_{2D}$ dus à la population de gouttes dont le rayon est compris entre $r_{3D}$  et  $r_{3D} + dr_{3D}$ .

$$dN^{2} = \frac{\partial n_{3D}}{\partial r} (r_{3D}) dr_{3D} \frac{2Sr_{2D}}{\sqrt{r_{3D}^{2} - r_{2D}^{2}}} dr_{2D}$$
(2.2)

Dans le plan de projection, aucune différence ne peut être observée entre un cercle de rayon  $r_{2D}$  dû à une grosse goutte coupée près du pôle ou à une petite goutte coupée près de l'équateur. Il convient alors de compter les cercles de diamètre compris entre  $r_{3D}$  et  $r_{3D}+dr_{3D}$  provenant de tous les types de billes dont le diamètre est supérieure à  $r_{3D}$ <sup>10</sup>.

$$\frac{\partial n_{2D}}{\partial r}(r_{2D}) = \int_{r_{3D}=r_{2D}}^{r_{3D}\to\infty} \frac{2r_{2D}}{\sqrt{r_{3D}^2 - r_{2D}^2}} \frac{\partial n_{3D}}{\partial r}(r_{3D}) dr_{3D}$$
(2.3)

Dans la pratique, il n'y a évidemment pas de goutte de rayon infini. La fonction  $\frac{\partial n_{3D}}{\partial r}$  n'est pas quelconque : pour des raisons physiques elle est nécessairement positive et intégrable.

L'analyse des clichés de microscopie donne accès à  $\frac{\partial n_{2D}}{\partial r}(r_{2D})$  alors que la grandeur physique pertinente reste  $\frac{\partial n_{3D}}{\partial r}(r_{3D})$ . Il est important de noter (Fig 2.5) qu'une distribution apparaissant symétrique suite à une analyse à deux dimensions de clichés de microscopie peut être engendrée par une distribution physique en trois dimension totalement disymétrique. De la même façon, une répartition gaussienne dans l'espace physique (3D) ne conduit pas à une répartition gaussienne des tailles de gouttes mesurées sur des clichés.



FIG. 2.5 – Effet d'une projection.

Cette déformation de la répartition en taille des gouttelettes par la projection 2D entraîne une forte modification des premiers moments des fonctions de distribution. Dans le cas d'une distribution monodisperse ou assimilée, l'annexe 7.1.1 montre que la moyenne issue des clichés de microscopie sousestime de plus de 20% la moyenne réelle de la taille des gouttes.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Une goutte ne peut donner un cercle de diamètre supérieur à son diamètre équatorial.

#### Inversion

L'inversion qui reste un point mal traité aujourd'hui de l'effet de la projection est résolu analytiquement dans ce paragraphe<sup>11</sup>.

L'opération physique réalisée par la microscopie électronique est représentée par l'opérateur L (Eq. 2.4) qui à chaque distribution physique (3D) g(r), associe la distribution L(g)mesurable sur les clichés (2D).

$$[\mathbf{L}(g)](r) = \int_{t=r}^{\infty} \frac{2r}{\sqrt{t^2 - r^2}} g(t) dt$$
(2.4)

La bijectivité de l'opérateur  $\mathbf{L}$  entre l'ensemble des fonctions représentant les densités 3D et celui représentant les fonctions densité en 2D est immédiat pour des raisons physiques<sup>12</sup>.

Il est astucieux d'introduire la transformation d'Abel (Eq. 2.5).

$$[A(g)](r) = \int_{t=r}^{\infty} \frac{2tg(t)}{\sqrt{t^2 - r^2}} dt$$
(2.5)

$$g(r) = -\frac{1}{\pi} \int_{t=r}^{\infty} \frac{[A(g)]'(t)}{\sqrt{t^2 - r^2}} dt$$
(2.6)

L'opérateur L peut alors s'écrire en fonction de la transformation d'Abel (Eq. 2.7).

$$\frac{[\mathbf{L}(g)](r)}{r} = A(\frac{g(t)}{t}) \tag{2.7}$$

La transformation d'Abel pouvant être inversée (Eq. 2.6), la fonction g(x) qui représente la répartition volumique 3D de taille des gouttes peut être calculée à partir de la mesure sur clichés 2D  $[\mathbf{L}(g)](r)$ .

$$g(x) = -\frac{x}{\pi} \int_{t=x}^{\infty} \frac{\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{[\mathbf{L}(g)](r)}{r}\right](t)}{\sqrt{t^2 - x^2}} dt$$
(2.8)

Il est donc possible à partir de clichés de microscopie électronique d'obtenir la répartition physique en taille des gouttes à partir de l'équation 2.8. Dans la pratique des inversions numériques ont été réalisées pendant ce travail.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>L'intérêt physique de cette inversion semble discutable mais celle-ci reste indispensable pour mener une analyse correcte de la structure des matériaux "nanogouttes".

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>L'annexe 7.1.3 donne une démonstration plus rigoureuse de cette bijectivité.

# 2.2.3 Résultats

A partir des clichés de microscopie et de la méthode d'inversion décrite au paragraphe 2.2.2, il est possible de déterminer en fonction de la taille moyenne des gouttes, leur densité moyenne. La diminution de la taille des gouttes étant accompagnée d'une nette augmentation de la densité de gouttes.

Des échantillons issus d'une même formulation (30 % cristal liquide (BL) / 70 % monomère (NOA81)) sont exposés à des flux différents. La variation de la cinétique de polymérisation conduit à des tailles et des densités de gouttes différentes pour les différentes conditions d'enregistrement.

Pour chaque type d'échantillon, la densité ainsi que la taille moyenne des gouttelettes ont été estimées. Il est alors possible de calculer la fraction volumique globale représentée par les gouttes vues en microscopie électronique. Ces mesures sont résumées sur la figure 2.6.



FIG. 2.6 – Relation entre taille de goutte et fraction volumique globale en cristal liquide.

Un échantillon présente une fraction volumique de 38 % légèrement supérieure à la quantité initiale de cristal liquide introduite; cette mesure a été effectuée sur des échantillons où la taille de gouttes est modulée spatialement<sup>13</sup>, il y a donc conservation de la fraction volumique globale même si localement la fraction volumique peut être supérieure aux 30 % initiaux.

De très petites gouttes pourraient également ne pas être visibles en microscopie. Compte tenu de la faible dispersité des gouttes en terme de taille, il est peu probable que coexistent une population de gouttes largement résolues et une population de gouttes totalement invisibles. Cette hypothèse n'a pas été retenue par la suite.

Les matériaux "nanogouttes" avec des tailles typiques de gouttelettes de 50 à 100 nm présentent une fraction volumique globale occupée par les gouttes de seulement 5 % au lieu des 30% introduits initialement. Il semble que seulement 16% du cristal liquide soit effectivement sous forme de domaine visible en microscopie électronique le reste étant dispersé dans la matrice polymère et ne donnant pas naissance à des gouttes.

 $<sup>^{13}\</sup>mathrm{Ces}$  composants seront décrits au chapitre 3.

La présence de molécules de cristal liquide au sein de la matrice diminue la partie active du composant et permet, dès à présent, d'envisager une baisse des propriétés électro-optiques macroscopiques du composant final.

Cette diminution de la fraction volumique de cristal liquide présent sous forme de gouttelettes est spécifique aux matériaux "nanogouttes". Luccheti<sup>[39]</sup> montre que pour des PDLCs micrométriques, la fraction volumique n'est pas modifiée par la décroissance du diamètre des gouttes. Bouteiller<sup>[24]</sup> montre de même que l'analyse de la phase polymérie pour des PDLCs micrométriques conduit à une valeur fixe de la quantité de cristal liquide incluse au sein de la matrice. Pour un mélange donné, le rapport entre volume de cristal liquide sous forme de gouttelettes et volume de cristal liquide jouant un rôle de plastifiant dans la phase polymère est constant. Il traduit la constante de solubilité partielle à l'équilibre entre polymère et cristal liquide. Des valeurs typiquement inférieures à 40% sont couramment rapportées<sup>[24]</sup>.

### 2.2.4 Conclusion

Cette partie a montré que malgré l'importante diminution de la taille des gouttes et l'impossibilité d'une observation optique directe, la microscopie électronique à balayage donnait accès à la structure fine des matériaux "nanogouttes".

Une méthode de préparation notamment pour l'extraction du cristal liquide et la métallisation des échantillons est proposée. Des gouttes de tailles comprises entre 40 et 450 nm ont pu être observées.

Les outils théoriques indispensables à la résolution des structures de gouttes couramment observées dans les publications ont été développés durant ce travail. Il est désormais possible, à partir d'une analyse statistique bi-dimensionnelle, de remonter à la statistique tri-dimensionnelle correcte.

Dans le cas d'une répartition monodisperse ou même peu disperse, il a été démontré que la moyenne issue directement de mesures effectuées sur des clichés sous-estimait de plus de 20 % la moyenne réelle de la taille des gouttes. Le chapitre 1 a souligné l'importance de la taille des gouttelettes notamment dans les phénomènes de diffusion de la lumière ou pour la détermination des tensions de commande ou des temps de réponse.

Enfin l'analyse des clichés de microscopie électronique a permis de mettre en évidence des distributions relativement peu disperses des tailles de gouttelettes et surtout de souligner le faible volume global représenté par les domaines de cristal liquide au sein des matériaux "nanogouttes". Une fraction volumique inférieure à 20 % est systématiquement observée. L'augmentation de la densité de gouttes ne permettant pas de compenser la diminution de la taille des domaines.

Le cristal liquide resté au sein du polymère entraîne une diminution du contraste d'indice entre matrice et gouttelettes limitant *a priori* l'effet électro-optique global. Contrairement aux PDLCs micrométriques, la taille des gouttes et le volume global apparaissent liés dans le cas des matériaux "nanogouttes". Un compromis semble donc à trouver entre une faible diffusion lumineuse et une efficacité globale du système correct.

# 2.3 Etude de l'effet electro-optique

Le chapitre 1 montre que les matériaux "nanogouttes" sont de bons candidats pour l'obtention de composants électro-optiques organiques. Afin de valider ces modèles théoriques plusieurs expériences ont été mises en place durant ce travail de manière à mesurer les effets electro-optiques dans des films minces de matériaux "nanogouttes".

Le paramètre accessible expérimentalement concernant les propriétés électro-optiques d'un matériau, se ramène à la modification de phase subie par une onde électro-magnétique lors de la traversée du milieu. Cette phase est proportionnelle au chemin optique  $\delta = ne$  si n est l'indice vu par l'onde et e l'épaisseur du composant. Dans le cadre de cristaux solides, des variations d'indice aussi faibles que  $\Delta n = 10^{-6}$  peuvent être enregistrées car la longueur d'interaction reste de l'ordre du millimètre voire du centimètre.

Dans le cas des matériaux "nanogouttes" des variations d'indice de l'ordre de  $\Delta n = 10^{-2}$ sont attendues mais la longueur d'interaction demeure beaucoup plus faible ( $e \approx 20 \ \mu m$ ) et conduit à des variations de phase dans le visible de l'ordre  $2\pi$ .

Deux méthodes ont été utilisées pour determiner la variation d'indice d'un film "nanogouttes" durant ce travail. La première basée sur des mesures de réflectométrie donne accès à des valeurs absolues de l'indice optique et autorise une détermination précise de l'épaisseur de la cellule. La seconde méthode a été développée également au cours de cette étude et permet des mesures plus précises de la variation d'indice des films. Les principaux résultats relatifs aux propriétés électro-optiques des composés "nanogouttes" seront finalement détaillés à la fin de cette partie.

## 2.3.1 Mesure d'indice : Méthode 1

Les électrodes présentes sur chaque face du film "nanogouttes" à l'issue de la fabrication (§2.1) conduisent à une réflexion de Fresnel importante entre la couche d'ITO  $(n \approx 2)$  et le matériau organique  $(n \approx 1.5)$ . La cellule constitue donc une cavité résonante naturelle (Fig. 2.7).

L'utilisation d'une cavité résonante permet à la fois d'augmenter le nombre de passages au travers de la couche active de "nanogouttes" et également de ramener les mesures d'indice à des mesures de fréquences optiques précises. Chaque face de cette cellule est caractérisée par un coefficient de réflexion R et de transmissionT dans les deux cas relatifs à l'intensité du faisceau.

Trois méthodes sont proposées ici pour calculer les variations d'indice  $\Delta n$  à partir des spectres de réflexion.

- Une méthode d'ajustement directe des courbes,
- Une mesure de l'intervalle spectral libre des pics de résonance,
- Une mesure directe de  $\Delta n$  à partir du décalage des fréquences propres de la cavité.



FIG. 2.7 – Principe d'une mesure en réflexion pour  $\Delta n$ .

Un spectromètre visible travaillant en réflexion permet de mesurer en fonction de la longueur d'onde la réflectivité de la cellule contenant le matériau "nanogouttes".

#### Méthode d'ajustement

En partant de la formule d'Airy en réflexion il vient

$$I = \frac{I_{max}}{1 + M \sin^2(\frac{\Phi}{2})}$$
(2.9)  

$$I_{max} = I_0 (\frac{T}{1 - R})^2$$
$$M = \frac{4R}{(1 - R)^2}$$
$$\Phi = 2\pi \frac{2ne\cos(r)}{\lambda}$$

R restant très petit il est possible de développer selon M. La cavité principale de la cellule est constituée du matériau "nanogouttes". Le contraste d'indice de l'ITO d'une part avec le verre et d'autre part avec la phase organique autorise une résonance optique au sein même des électrodes. La très faible épaisseur de la couche d'ITO conduit alors à un large intervalle spectral libre qui se traduit par une oscillation de la ligne de base dans les enregistrements réalisés.

Afin de tenir compte de l'absorption éventuelle et des phénomènes de couplage entre cavités<sup>14</sup>, la ligne de base ainsi que l'amplitude sont ajustées (Eq. 2.10) en variant les coefficients (a, b, ..., f).

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Chaque électrode constitue une cavité de part et d'autre de la couche organique. Les lames de verre de la cellule sont également des cavités possibles mais leur épaisseur importante (1 mm) conduit à des oscillations non résolues.



FIG. 2.8 – Ajustement du coefficient de réflexion.

L'ajustement est réalisé par une méthode des moindres carrés qui ne converge vers une solution acceptable que pour un point de départ proche de la solution. La faible dépendance de l'ajustement avec *ne* conduit à une incertitude élevée pour les mesures d'indice.

#### Méthode de l'intervalle spectral libre

Dans le cadre d'une mesure de l'intervalle spectral libre, deux résonances successives sont extraites du spectre de réflexion . La technique est nettement plus simple à mettre en oeuvre et ne tient plus compte des valeurs valeurs absolues des coefficients de réflexion. Dans ce cas, i représente un ordre d'interférence et p, le nombre d'oscillations entre les deux ordres considérés.

$$n = \frac{p\lambda_i\lambda_{i+p}}{2e(\lambda_{i+p} - \lambda_i)}$$
(2.11)

$$dn = \frac{p(\lambda_{i+p}^2 d\lambda_i - \lambda_{i+p}^2 d\lambda_{i+p})}{2e(\lambda_{i+p} - \lambda_i)^2}$$
(2.12)

$$\delta n = p \frac{\lambda_i^2 + \lambda_{i+p}^2}{2e(\lambda_{i+p} - \lambda_i)^2} \delta \lambda$$
(2.13)

Cette méthode permet d'accéder simplement à la valeur absolue de l'indice une fois l'épaisseur de la cellule connue.

#### Méthode du déphasage

La méthode de déphasage est une généralisation de la méthode précédente. Dans le cas où la variation d'indice reste assez faible pour que le déphasage induit ne soit pas supérieur à l'intervalle spectral libre. Il est possible de repérer l'ordre d'interférence de deux maxima successifs indexés ici k, k + 1. Lorsque l'indice passe d'une valeur  $n_1$  à une valeur  $n_2$  des exposants sont utilisés.

$$k_i = \frac{2n_1 e}{\lambda_i^{(1)}} = \frac{2n_2 e}{\lambda_i^{(2)}}$$
(2.14)

$$k_{i+p} = \frac{2n_1 e}{\lambda_{i+p}^{(1)}} = \frac{2n_2 e}{\lambda_{i+p}^{(2)}}$$
(2.15)

La mesure du déplacement relatif de la résonance conduit à

$$\Delta_p = \frac{\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_{i+p}^{(2)}}{\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)}}$$
$$= \frac{2e(n_1 - n_2)}{k_{i+p}} * \frac{1}{\frac{2en_1}{k_{i+p}} - \frac{2en_1}{k_i}}$$
$$= \frac{2e}{\lambda_i^{(1)}} * \frac{(n_2 - n_1)}{p}$$

d'où une mesure directe de  $\Delta n$  :

$$\Delta n = \frac{\Lambda_i^{(1)}}{2e} * \frac{\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_{i+p}^{(2)}}{\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)}}$$
(2.16)

Un calcul d'erreur donne :

$$d\Delta n = \frac{(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_{i+p}^{(2)})}{2e} \frac{\lambda_{i+p}^{(1)}}{(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)})^2} d\lambda_i^{(1)} - \frac{\lambda_i^{(1)}}{2e(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)})} d\lambda_{i+p}^{(2)} - \frac{\lambda_i^{(1)}}{2e} * \frac{(\lambda_{i+p}^{(2)} - \lambda_i^{(1)})}{(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)})^2} d\lambda_{i+p}^{(1)} \\ \delta\Delta n = \frac{p}{2e(\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)})^2} [|\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_{i+p}^{(2)}|\lambda_{i+p}^{(1)} + |\lambda_{i+p}^{(1)} - \lambda_i^{(1)}|\lambda_i^{(1)} + |\lambda_{i+p}^{(2)} - \lambda_i^{(1)}|\lambda_i^{(1)}] \delta\lambda$$

Il est important de noter que cette technique ne donne pas accès directement à l'indice du milieu mais uniquement à la différence d'indice avec un milieu de référence dont le spectre est préalablement enregistré. La mesure principale étant en  $\lambda$  et non plus en  $\frac{1}{\lambda}$  l'erreur, en  $\lambda \Delta \lambda$ , apparaît plus faible.

#### Ordre de grandeur

Afin de donner un ordre de grandeur des mesures possibles et de leur précision pour les trois méthodes, un matériau "nanogouttes" de 25  $\mu$ m sous 300 V dans la bande 1500 nm est considéré. Les longueurs d'onde de résonance (Fig. 2.7) sont ici déterminées assez grossièrement à 1 nm près. La précision des mesures de longueurs d'onde peut cependant être nettement meilleure que sur l'exemple puisque le spectromètre utilisé durant ces travaux peut résoudre 0.01 nm.

Mesures	Programme d'ajustement	Inter. Spéc. Lib.	Méthode du déphasage
$\lambda_i^{(1)} = 1520 \text{ nm}$	$n_1 = 1.443$	$n_1 = 1.4640$	$n_1 = ?$
$\lambda_{i+p}^{(1)} = 1552 \text{ nm}$	$n_2 = 1.446$	$n_2 = 1.4887$	$n_2 = ?$
$\lambda_i^{(2)} = 1526 \text{ nm}$	$\Delta n{=}0.005$	$\Delta n{=}0.005$	$\Delta n{=}0.0059$
$\lambda_{i+p}^{(2)} = 1558 \text{ nm}$	$\delta\Delta n{=}16\ 10^{-3}$	$\delta\Delta n{=}14\ 10^{-2}\delta\lambda$	$\delta\Delta n{=}2.2~10^{-3}\delta\lambda$

La méthode de l'intervalle spectral libre reste simple à mettre en oeuvre, elle donne accès directement à une valeur absolue de l'indice mais avec une assez mauvaise précision.

La méthode d'ajustement, si elle présente des limitations de mise en oeuvre, offre la mesure d'indice absolue la plus précise.

La mesure du déphasage ne donne pas accès directement à l'indice mais s'avère nettement plus précise pour ce qui est de la variation d'indice. Elle présente plusieurs intérêts :

- Elle s'affranchit à l'ordre 0 des variations de transmission dûes aux couplages ou à des effets non modélisés, seules les fréquences de résonance sont analysées.
- Elle est assez locale et permet de tracer des courbes de dispersion même si cet aspect n'a pas été détaillé au cours de ce travail.

#### Résultats

Une tension sinusoïdale de 50 Hz est appliquée au film "nanogouttes" par l'intermédiaire des électrodes. La méthode de l'intervalle spectral libre permet alors de calculer la variation d'indice optique à partir de la position des pics de résonance observée sur la courbe de réflectivité.



FIG. 2.9 – Mesure de  $\Delta n$  pour différentes tensions crêtes.

La figure 2.9 montre que, dans le domaine de longueur d'onde considéré, la précision  $(\delta \Delta n = 0.0013)$  peut être largement meilleure que la valeur théorique annoncée au paragraphe précédent ( $\delta \Delta n = 0.14$ ). La décroissance remarquable de la courbe laisse penser que la dispersion chromatique des indices ordinaire et extraordinaire du cristal liquide n'est pas identique. Cette légère variation d'indice n'a pas fait l'objet d'étude plus approfondie durant ce travail mais impose de relativiser les résultats (Fig. 2.10) obtenus par la méthode du déphasage pour laquelle, l'indice était supposé constant.



FIG. 2.10 – Mesure de  $\Delta n$  pour différentes tensions.

Résultats obtenus à 600 nm pour une tension sinusoidale de 100 Hz sur un mélange 25 % en masse de cristal liquide (MDA-00-3969) 75 % polymère (NOA81).

#### Conclusion

Trois méthodes basées sur l'analyse de courbes de réflectivité permettent de mesurer les variations d'indice optique induites par l'application d'un champ électrique extérieur à des films "nanogouttes".

La précision de ces méthodes a pu être évaluée et, malgré certaines incertitudes, la méthode 1 reste simple dans sa mise en application et autorise une détermination de l'indice absolu du matériau.

Dans la suite de ce travail une méthode plus précise sera présentée pour l'évaluation des propriétés électro-optiques des matériaux "nanogouttes". L'approche développée ici sera néanmoins toujours utilisée avant remplissage des cuves pour mesurer avec précision leur épaisseur. Dans ce cas l'indice de l'air est pris égal à 1 et n'introduit aucun effet de dispersion chromatique.

# 2.3.2 Mesure d'indice : Méthode 2

Le paragraphe 2.3.1 met en évidence les difficultés liées à une analyse chromatique des propriétés électro-optiques des matériaux "nanogouttes" : La méthode 1 mesure pour une position fixe de l'espace, l'intensité en fonction de la longueur d'onde.

Cette partie propose une analyse dans le domaine spatial de la variation de phase induite par la commutation des domaines de cristal liquide au sein des films : pour une longueur d'onde fixe, la variation spatiale de l'intensité est enregistrée par la méthode 2.

Des franges d'interférences sont formées par un dispositif interférométrique. La modification de la phase provoquée par la mise sous tension d'un film "nanogouttes" dans l'un des bras entraîne un déséquilibre optique du dispositif et conduit à une modification de la figure d'interférence. Pratiquement la position des franges est modifiée.

#### **Dispositif expérimental**

Un banc de mesure interferométrique de type Michelson a été monté durant ce travail. Cette configuration présente l'avantage d'introduire un double passage de l'onde lumineuse au travers de l'échantillon, avant et après réflexion sur le miroir par rapport à une configuration de type Mach-Zehnder décrite par Lucchetta<sup>[34]</sup>.

Un laser est utilisé comme source<sup>15</sup>. Un système de polariseurs associé à une lame demionde permet de contrôler parfaitement la polarisation incidente sur l'échantillon. Un expandeur de faisceau suivi d'un diaphragme assure que la partie utile de l'échantillon est éclairée entièrement. Le dispositif interférométrique proprement dit est constitué de deux miroirs et un cube séparateur. Une lame séparatrice permet l'utilisation simultanée d'une caméra CCD pour la visualisation des franges et d'un dispositif servant pour un suivi rapide de la figure d'interférence. A ce jour seule la partie relative à la caméra est utilisée et donne lieu à un développement ici.



FIG. 2.11 – Banc de mesure interférométrique.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Dans la pratique c'est essentiellement un las er HeNe qui a été utilisé, les courbes présentées par la suite sont donc en registrées pour  $\lambda = 632.8 \ nm$ 

Les deux miroirs initialement parallèles sont légèrement désalignés afin de projeter des franges d'interférence sur le capteur de la caméra. La cellule contenant le film à tester est placée dans l'un des bras de manière à ce que le faisceau traverse à la fois une partie avec électrode (ITO) et une partie non couverte (NC). Ces deux parties sont alors imagées par la caméra.

#### Théorie

Ce dispositif donne donc accès à la fois à une zone de l'échantillon pouvant être adressée électriquement et dont l'indice va changer et dans un même temps à une référence interne dont l'indice ne variera pas du fait de l'absence de tension.

Ce système de référence interne permet également de s'affranchir d'effets parasites comme par exemple la compression de l'échantillon lors de l'application de tensions importantes.

Avec un module d'Young de 14 000 kg/cm<sup>2</sup> selon le fabricant, un polymère de type NOA81, introduit dans une cellule de 25 mm de coté et de 25  $\mu m$  d'épaisseur, classique dans le cadre des matériaux "nanogouttes", subit une déformation de 40 nm lorsqu'il est soumis à un champ de 20  $V/\mu m$ . Ces effets de compression sont largement limités par les espaceurs de silice présents dans les cellules.

Le dispositif en fonctionnement permet l'enregistrement des franges (Fig. 2.12). Sur la partie supérieure de l'image se situent les franges de référence alors que les franges de la partie inférieure se déplacent lorsque l'indice du film change.



FIG. 2.12 – Analyse des mesures interférométriques.

Les courbes peuvent alors être ajustées (Eq. 2.17) en tenant compte d'une intensité de I sur un mode gaussien pour le laser de largeur de faisceau  $\omega$ .  $I_0$  correspond à l'éclairage extérieur résiduel. La dépendance en x, la position de la frange, notamment fonction de l'angle  $\alpha$  formé par les deux miroirs, est constante tandis que la phase  $\phi$  mesurée pour chaque frange est fonction du déséquilibre introduit par la cellule sur le trajet optique.

$$I = I_0 + Ie^{\frac{-x^2}{\omega_0^2}} (1 + \cos(\Phi + 2kx\sin(\frac{\alpha}{2})))$$
(2.17)

Ce dispositif ne donne ni accès à l'épaisseur qui doit être déterminée par exemple par la méthode de l'intervalle spectral libre ni à l'indice absolu du film qui peut également être estimé par la méthode 1.

Entre la référence et le signal un saut de phase systématique peut intervenir. La présence de l'électrode d'ITO en introduisant une couche diélectrique de haut indice, est susceptible par exemple de créer une déphasage constant.

Dans la suite, la variation seule de la valeur  $\Delta \Phi(V) - \Delta \Phi(V = 0)$  sera considérée comme résultant d'un effet électro-optique au sein du matériau "nanogouttes".

En calculant la différence  $\Delta \Phi$  entre la phase de référence et la phase à mesurer, il est possible de remonter à la valeur de la variation d'indice optique (Eq. 2.18).

$$\Delta n(V) = \frac{\lambda}{2\pi 2e} [\Delta \Phi(V) - \Delta \Phi(V=0)]$$
(2.18)

#### Conclusion

Le dispositif mis en place durant ce travail permet une mesure de la variation d'indice optique à une longueur d'onde fixe. La superposition sur une même image des franges fixes de référence et des franges mobiles, signature de l'effet électro-optique du film "nanogouttes", permet un calcul robuste de la variation d'indice optique due à l'alignement des domaines de cristaux liquides dans la matrice polymère.

## 2.3.3 Résultats

Cette partie regroupe les principales mesures de coefficients électro-optiques réalisées durant cette étude. Afin de s'affranchir d'effets parasites ou non encore reconnus et de rendre comparables les résultats, toutes ces mesures ont été réalisées à 632 nm pour des échantillons de 25  $\mu m$  d'épaisseur. Le mélange initial (30 % en masse de cristal liquide (BL24) et 70 % en masse de monomère (NOA81) est réticulé sous une lampe de type Oriel à vapeur de mercure. Un flux de 200 mW/cm<sup>2</sup> est appliqué pendant 4 minutes. Les échantillons sont alors totalement transparents à la longueur d'onde de travail.

#### Mode d'adressage

Le paragraphe 1.2.5 montre que les molécules cristal liquide sont sensibles uniquement au carré du champ électrique et qu'un temps de réponse typiquement inférieur à 10 ms autorise la mésophase nématique à suivre un champ variable à 50 Hz utilisé lors des premières mesures faites en réflexion.

Dans le cas d'un champ sinusoïdal d'amplitude crête à crête E l'effet moyen mesuré sera proportionnel à  $\langle (E \sin \omega t)^2 \rangle = \frac{E^2}{2}$ .

Les mesures (2.9 effectuées par la méthode 1 avec une tension sinusoïdale peuvent donc être comparées avec les résultats obtenus sur le banc interféromètrique et un adressage par un champ de type "créneaux" qui conduit à une réponse directement proportionnelle à  $E^2$ .

Sur la courbe de la figure 2.13, les champs retenus pour la méthode 1 (adressage sinusoïdal) tiennent compte du facteur de moyenne. Les champs effectivement perçus par les molécules de cristal liquide sont en abscisse.



FIG. 2.13 – Variation d'indice induite par un champ E.

Il est intéressant de noter que malgré les imprecisions liées aux mesures de la méthode 1, les deux méthodes d'interférences chromatiques ou spatiales donnent des résultats comparables.

La tension d'adressage d'un cristal liquide ne peut être maintenue constante. Si l'effet macroscopique d'orientation des mésophases reste proportionnel à  $E^2$ , les molécules n'en demeurent pas moins sensibles individuellement au champ E. Si aucune alternance de la polarité du champ n'est entretenue, des ionisations interviennent au sein même de la phase nématique qui devient alors partiellement conductrice. Des phénomènes de claquage se déclenchent entre les électrodes.

Ces phénomènes de claquage parfois observés durant ce travail peuvent être liés également à de trop fortes tensions de commande. Dans le cas où la décharge a lieu sous champ alternatif, la cellule n'est pas définitivement endommagée car seules quelques molécules sont détruites sur un volume très faible correspondant à la décharge. Globalement le film demeure isolant.

Dans le cas de décharges en courant continu même de faible tension<sup>16</sup>, l'électrode est détruite. L'ITO qui n'est autre qu'un oxyde d'étain est partiellement réduit par le courant traversant la cellule. Un film d'étain d'aspect métallique se dépose alors sur l'une des faces de la cellule à l'endroit de la décharge.

Suite à de tels traitements, les électrodes ne sont plus transparentes et des dendrites métalliques se développent au travers de la cellule qui est alors définitivement hors d'usage.

L'effet sur la réponse du matériau de la forme de la tension d'adressage est critique. Dans la suite, une tension de type "créneaux" sera systématiquement adoptée dans la mesure où elle maximise le champ efficace vu par la mésophase tout en garantissant l'alternance de polarité indispensable à la pérennité de la cellule.

#### Biréfringence macroscopique

L'orientation statistique dans les trois directions de l'espace des domaines de cristaux liquides au sein des matériaux "nanogouttes" est l'un des aspects les plus spectaculaires par rapport à la mésophase nématique seule.

Sur la base d'une isotropie d'orientation des directeurs de gouttes uniquement dans le plan du film, le paragraphe 1.4.3 prédit une insensibilité du milieu à la polarisation de la lumière en incidence normale sur le film.

Afin de tester cette hypothèse, la variation d'indice d'un film a été mesurée pour plusieurs polarisations. De manière à s'affranchir de tout effet de mémoire du matériau ou autre dérive non contrôlée, l'ensemble des polarisations est enregistré pour une même valeur du champ avant qu'une série de mesures soit entreprise pour un champ électrique différent.

La figure 2.14 rapporte les valeurs mesurées pour deux polarisations orthogonales. Aucune birefringence macroscopique n'est donc observée dans ces matériaux "nanogouttes" lorsqu'ils sont utilisés en incidence normale. Cet effet lié à l'isotropie statistique n'est plus valable lorsque l'incidence devient oblique.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Ce cas se produit notamment lorsque le système d'adressage électrique introduit un "offset" de tension.



FIG. 2.14 – Insensibilité à la polarisation.

#### Courbe de première mise sous champ

Les phénomènes d'ancrage des molécules cristal liquide à l'intérieur des gouttes, contrôlent en grande partie l'alignement des vecteurs directeurs au sein du domaine. Déjà le cadre des PDLCs micrométriques, les difficultés expérimentales liées à l'évaluation de ces phénomènes, n'autorisent pas, aujourd'hui, une compréhension complète de cet effet. A l'issue de la recherche bibliographique, le cas encore plus particulier des matériaux "nanogouttes" ne semble pas décrit de manière satisfaisante.

Deux phénomènes sont néanmoins attribués à l'ancrage pour les PDLCs de taille micrométrique.

- L'existence d'une courbe de première mise sous champ,
- Le maintien d'une orientation rémanente lors de la suppression du champ électrique extérieur et l'effet d'hystérésis.

La figure 2.15 montre que cette courbe initialement suivie par le système existe également dans le cadre des matériaux "nanogouttes". Il est cependant intéressant de noter qu'une fois la première mise sous tension effectuée la réponse électro-optique du système reste sur un cycle constant  $\Delta n = f(E)$  où le phénomène d'hystérésis est particulièrement marqué.

Des mesures ont également été réalisées pour tenter de mettre en évidence l'influence de la tension maximale d'adressage sur le retour à l'équilibre des domaines cristal liquide lors de la suppression du champ extérieur.

L'état initial conduisant à la phase de référence est enregistré avant chaque mise sous tension. Un même échantillon est alors soumis à une tension d'adressage non nulle comprise entre 10 et 20  $V/\mu m$ . La réponse électro-optique est alors enregistrée lors du retour à zéro de ce champ. Afin de comparer correctement les effets de la polarisation initiale, un seul et même échantillon est utilisé. Dans le but de supprimer tout effet de mémoire, cet échantillon est soumis à un cycle de chauffage à 70°C pendant 20 minutes entre chaque série de mesures. En augmentant l'agitation thermique au niveau moléculaire aussi bien pour le cristal liquide



FIG. 2.15 – Mise en évidence d'une courbe de premier adressage.

que pour le polymère, le retour à un équilibre proche de celui obtenu après réticulation et avant la première mise sous champ est favorisé.

Il apparaît sur la figure 2.16 un effet net de la tension maximale d'adressage sur le retour à l'équilibre du système lors de la suppression du champ.

Lorsque les molécules sont initialement orientées sous champ le polymère à la surface des gouttes peut être partiellement déformé ce qui autorise l'apparition d'une direction privilégiée alignée avec le champ. Cet effet d'entraînement semble d'autant plus marqué que le champ initial est important ce qui limite le retour à un équilibre parfaitement statistique des gouttes et tend à minimiser la variation maximale d'indice accessible.

Les travaux menés dans le cadre de cette étude ne permettent cependant pas aujourd'hui de proposer une analyse plus fine de ce phénomène spécifique des matériaux "nanogouttes".



FIG. 2.16 – Orientation rémanente.

### Retour sur la morphologie des matériaux "nanogouttes"

Le paragraphe 1.4.3 propose une modélisation possible de l'indice moyen vu par une onde en incidence normale sur un film "nanogouttes". L'indice effectif du film peut alors être évalué (Eq. 2.19) en prenant en compte les fractions volumiques respectivement  $\Phi_c$  pour le cristal liquide et  $\Phi_p$  pour le polymère.

$$n_{eff} = \sqrt{\phi_c < n_c >^2 + \phi_p n_p^2}$$
(2.19)

Le modèle développé durant ce travail (§1.4.3) ne permet pas de prendre en compte l'effet d'hystérésis important pour les matériaux PDLC. Afin de modéliser une courbe de mise sous champ de retour à l'équilibre deux champs critiques  $E_c$  ont été ajustés numériquement et séparément sur des résultats expérimentaux. La courbe de la figure 2.17 montre une très bonne concordance entre valeurs simulées et valeurs mesurées.



FIG. 2.17 – Simulation de la variation d'indice dans un matériau "nanogouttes".

Le modèle développé au chapitre 1 donne également accès à la valeur théorique maximale de la variation d'indice du milieu. En effet, l'indice effectif de la phase cristal liquide varie entre des valeurs extrêmes connues dans le cas d'un faisceau en incidence normale.

- En absence de champ électrique extérieur, et selon l'hypothèse d'une répartition isotrope des directeurs de gouttes, l'indice moyen pour la partie cristal liquide est  $< n > = \sqrt{\frac{2n_0^2 + n_e^2}{3}}$ .
- Én présence d'un champ électrique extérieur assez intense pour aligner tous les directeurs dans sa direction, l'indice vu est  $\langle n \rangle = n_0$ .

Dans le cas des échantillons réalisés

- 30 % en masse de cristal liquide (BL24)  $n_o = 1.5132$ , ne = 1.7174 à 632.8 nm.

- 70 % en masse de polymère (NOA81) n=1.56 à 632.8 nm.

La valeur valeur théorique maximale de la variation d'indice peut alors être évaluée à  $\Delta n = 0.019$  alors même que les valeurs expérimentales conduisent à  $\Delta n = 0.02$ .

Cette accord remarquable entre la valeur théorique prédite et les valeurs expérimentales accessibles amènent deux conclusions principales :

- La répartition initiale des directeurs est au premier ordre isotrope dans les trois directions de l'espace pour une épaisseur de films de 25  $\mu m$ .
- La quasi totalité des molécules de cristal liquide introduites dans le mélange initial participe finalement à l'effet électro-optique macroscopique.

La seconde conclusion est certainement la plus remarquable. L'effet électro-optique macroscopique important mesuré expérimentalement nécessite la participation de la totalité du cristal liquide introduit, or le paragraphe 2.2.3 montre que moins de 20% du cristal liquide se retrouvent finalement sous forme de gouttelettes dans les matériaux "nanogouttes".

Force est alors de conclure que les molécules présentes dans la matrice conservent une sensibilité au champ électrique. Cette hypothèse qui a fait l'objet de nombreuses objections durant ce travail trouve à l'issue de cette étude une explication possible. En effet, il a été montré ( $\S1.2.5$ ) que la sensibilité à un champ électrique extérieur des mésophases était due à un effet coopératif des molécules. Sur la base de cette hypothèse, il est possible de conclure que des molécules isolées au sein de la matrice ne peuvent en aucun cas s'aligner avec un champ extérieur.

Une explication possible passe par le rappel de l'effet de dilution d'une mésophase sur son paramètre d'ordre (§1.2.4). Il a été montré que la dilution d'une phase nématique, ici par un polymère, conduisait à considérer une température de fonctionnement équivalent plus élevée que la température physique. De cette manière une fraction volumique critique a été introduite. En deçà de  $\phi_c$  la phase n'est plus sensible au champ extérieur.

$$\phi_c = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \tag{2.20}$$

Le chapitre 4 de modélisation de la séparation de phase ne permet pas à l'issue de cette étude de donner un profil de concentration type pour le cristal liquide autour des gouttelettes. En introduisant de manière totalement qualitative un profil raisonnable de concentration pour le cristal liquide, il est néanmoins possible d'expliquer la divergence entre structure observable en microscopie et propriétés électro-optiques macroscopiques.



FIG. 2.18 – Profil de concentration autour d'une goutte de cristal liquide.

La figure 2.18 montre un profil possible pour la fraction volumique de cristal liquide aux alentours d'une gouttelette de centre O. Bouteiller<sup>[24, 25]</sup> a montré que lors de l'extraction par un solvant du cristal liquide seules les molécules des gouttes étaient extraites et que le cristal liquide présent au sein de la phase polymère n'était pas éliminé même pour des PDLCs micrométriques.

L'hypothèse est donc formulée que seule la partie de très forte concentration en cristal liquide ( $\Phi \approx 1$ ) conduira à une empreinte visible en microscopie électronique. Le rayon de cette goutte étant  $\zeta_G$ . Le profil de concentration conduit alors à l'existence d'une zone de largeur  $\zeta_S$  au sein de laquelle la fraction volumique en molécules mésogènes est suffisante pour induire un comportement électro-optique mais qui ne peut être vue en microscopie électronique.

Le profil de concentration est très certainement lié à l'efficacité du phénomène de séparation de phase, il est néanmoins considéré constant au premier ordre ici. Le volume visible en microscopie  $V_{MEB}$  peut donc être évalué (Eq. 2.21) de même que le volume actif optique  $V_{EO}$ .

$$V_{MEB} \propto \zeta_g^3$$
  

$$V_{EO} \propto (\zeta_S + \zeta_g)^3$$
(2.21)

Il est donc parfaitement possible que la séparation de phase conduise à une fraction volumique de goutte visible inférieure à 20 % de la quantité initialement introduite et que dans le même temps la réponse électro-optique résulte de la participation de la quasi totalité des molécules mésogènes.

# 2.3.4 Tensions et temps de commande

Les tensions de commande ainsi que les temps de réponse des matériaux nanogouttes n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique durant ce travail.

Il est cependant intéressant de noter l'augmentation de la tension de commande typiquement à 20  $V/\mu m$  pour les matériaux "nanogouttes" alors que quelques  $V/\mu m$  suffisent à l'adressage de PDLCs micrométriques et que des champs inférieurs au  $V/\mu m$  commutent les afficheurs à cristaux liquides purs.

Le paragraphe 1.4.2 propose une dépendance du champ critique en fonction du rayon du domaine a ainsi que de l'anisotropie électrique  $\Delta \epsilon$  et de la constante d'élasticité K.

$$E_c = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon}} \tag{2.22}$$

L'augmentation de la tension de commande est donc naturelle avec la diminution du rayon a des gouttes. Il est important de noter que la diminution de l'anisotropie électrique ainsi que la décroissance du paramètre d'ordre avec la dilution de la mésophase par le polymère aux alentours immédiats des gouttes ( $\Delta \epsilon \propto S$ ) entraînent elles aussi une augmentation de la tension de commande des matériaux "nanogouttes". Cette tendance est parfaitement décrite par le modèle introduit au chapitre 1.

La constante élastique dans le cas de phase pure est proportionnelle à  $S^2$ . Dans le cas d'une dilution par un polymère, il est plutôt probable que cette constante n'ait plus de valeur clairement définie dû au fait des interactions stériques et électrostatiques importantes avec le réseau polymère. Cette même raison conduit vraisemblablement à l'augmentation de la constante de viscosité  $\gamma$  responsable des temps de réponse du système. Ces hypothèses n'ont pu être vérifiées à ce jour.

# 2.4 Conclusion

Cette partie a permis une description complète du procédé de fabrication des films de matériaux "nanogouttes" utilisés durant cette étude. De fortes intensités d'illumination dans le domaine U.V. conduisent à la réalisation de matériaux transparents dans le domaine des longueurs d'onde visibles et présentant des tailles de gouttes typiquement inférieures à 100 nm. La caractérisation par microscopie électronique à balayage a été rendue possible par une technique de préparation originale des échantillons.

Afin de mettre en évidence les propriétés électro-optiques remarquables de ces nouveaux matériaux, des méthodes interférométriques ont été utilisées.

- Les techniques basées sur des mesures réflectométriques (méthode1) sont aisées de mise en oeuvre pour un laboratoire. Elles conduisent à des analyses délicates mais sont les seules à permettre une détermination de l'indice optique absolu pour les matériaux utilisés. Cette méthode a été utilisée par la suite pour mesurer l'épaisseur des films.
- Le banc interférométrique (méthode2) développé et mis en oeuvre durant ce travail permet une mesure précise et potentiellement rapide de l'effet électro-optique de matériaux organiques transparents, ceci grâce à l'utilisation d'une référence interne à l'échantillon.

Les principaux résultats obtenus durant la première partie de cette étude concernent les propriétés électro-optiques de matériaux "nanogouttes" présentant une répartition de gouttes homogène en volume.

- L'effet de l'adressage électrique a été observé. Plutôt qu'une tension sinusoïdale couramment utilisée, une fonction créneau semble conduire à des déphasages optiques plus importants.
- L'insensibilité théorique à la polarisation pour un faisceau en incidence normale a pu être validée d'un point de vue expérimental confirmant la symétrie d'orientation des vecteurs directeurs des gouttelettes dans le plan du film.
- Les phénomènes d'hystérésis et de courbe de premier adressage connus dans le cas de PDLCs micrométriques ont été observés, ici, pour des matériaux "nanogouttes".
- L'augmentation attendue des tensions d'adressage, due notamment à la diminution de la taille de gouttelettes, a pu être observée expérimentalement.

Enfin, des outils d'analyse développés pendant ce travail permettent, à partir de clichés bi-dimensionnels, de remonter à des propriétés volumiques concernant les tailles et la densité des gouttelettes. Il a ainsi été établi expérimentalement que dans le cadre de mélanges précurseurs basés sur des monomères de type thiol-ène, la diminution de la taille des gouttelettes s'accompagnait d'un abaissement de leur fraction volumique globale observée en microscopie électronique à balayage.

Les variations d'indice optique mesurées montrent que la quasi totalité des molécules mésogènes participent à l'effet électro-optique macroscopique alors qu'une très faible proportion de cristal liquide semble présent sous forme de phase nématique pure.

Le développement de considérations originales sur l'existence de phases mésogènes au sein de la matrice polymère apporte une explication possible à cette divergence apparente entre propriétés structurales et optiques pour les matériaux "nanogouttes". En soulignant l'effet important du profil de concentration des molécules mésogènes à proximité des gouttelettes, ces premiers résultats justifient les développements exposés aux chapitres 4 et 5.

# Chapitre 3

# Structuration des gouttes

Ce chapitre rapporte la mise en oeuvre et la caractérisation de matériaux "nanogouttes" structurés en volume de manière non homogène.

Le chapitre 2 montre que les phénomènes de diffusion peuvent être très largement diminués par la réduction importante de la taille des gouttes de cristal liquide incluses dans les matériaux PDLCs, il est alors fait mention de matériaux "nanogouttes".

Initialement indispensable au fonctionnement des premiers PDLCs, la diffusion introduit une perte de cohérence éventuellement partielle des faisceaux émergents du système et conduit pour des composants électro-optiques à une perte d'efficacité ou de contraste.

Plutôt que d'éliminer cette décohérence en minimisant les phénomènes de diffusion, il est possible de la minimiser en organisant spatialement c'est à dire en mettant en phase les éléments diffusants. Cette "diffusion organisée" peut alors conduire à la réalisation d'hologrammes commutables.

La possibilité de réaliser des optiques diffractives actives en matériaux PDLCs est actuellement un sujet d'investigation intense. Après une présentation générale de ces composants intermédiaires entre PDLC diffusant et matériau "nanogouttes" homogène en répartition, une introduction théorique au réseaux commutables est proposée. Les premiers travaux menés au laboratoire durant cette étude sur ces structures originales sont ensuite présentés et discutés.

# 3.1 Présentation de la structuration 2D/3D de PDLCs

Plus que les techniques d'évaporation de solvants ou d'émulsification (§1.4.1), la possibilité de contrôler optiquement la séparation de phase (PIPS) entre cristal liquide et polymère lors de la formation des PDLCs autorise un large champ d'investigation s'agissant de la structuration spatiale des gouttes.

La plupart des techniques holographiques trouvent alors une application directe dans l'enregistrement de structures à 1, 2 voire 3 dimensions. Le mélange initial ( cristal liquide / monomère ) joue le rôle de "pellicule" photographique pour l'enregistrement d'un hologramme. La possibilité d'un contrôle électrique ultérieur de l'indice de la phase mésogène permet une modulation agile de l'efficacité diffractive de l'hologramme ainsi formé, allant pour certains systèmes d'une efficacité maximale de 100 % à une extinction quasi complète.

Plusieurs méthodes sont aujourd'hui proposées pour enregistrer une modulation spatiale de l'indice du matériau. La modulation de polarisation puis la modulation d'intensité, qui sont les deux voies actuellement les plus suivies, seront exposées ici. Quelques perspectives plus récentes seront ensuite citées afin de mettre en évidence le potentiel applicatif important de ces nouvelles structures.

# 3.1.1 Modulation de polarisation

Cipparone<sup>[40, 41]</sup> propose pour la première fois en 2000 de moduler la direction d'alignement des vecteurs directeurs moyens au sein de chaque gouttelette, en induisant la séparation de phase par une lumière polarisée (Fig. 3.1).



FIG. 3.1 – Dispositif de modulation de polarisation.

Des mélanges à base de monomères acrylates sont choisis, un laser Argon ( $\lambda = 514 nm$ ) est donc utilisé. Après mise en forme par une lentille (L) et séparation du faisceau (S), le contrôle de la polarisation est assuré sur chaque bras de l'interféromètre par des lames demionde ( $\lambda/2$ ). Un laser He-Ne ( $\lambda = 632.8 nm$ ) de faible intensité vient parallèlement sonder l'efficacité du réseau en cours d'enregistrement.

L'intensité d'illumination de l'échantillon est donc spatialement uniforme, seule la polarisation est modulée. La taille et la morphologie des gouttes attendues restent alors fonction de l'intensité moyenne d'éclairement, seule l'orientation initiale du vecteur directeur de chaque gouttelette change en fonction de la polarisation de la lumière incidente.

En présence d'un champ électrique, l'alignement de toutes les molécules de cristal liquide dans la même direction efface la modulation initiale d'indice optique due à l'orientation périodique des vecteurs directeurs des domaines biréfringents. Il est alors possible de moduler l'efficacité de diffraction du réseau.

Les intensités d'illumination sont de l'ordre de 200 mW/cm<sup>2</sup> pendant 300 s et des angles d'incidence de ( $\theta = 3.2^{\circ}$ ) conduisent à des pas de 9  $\mu m$  pour le réseau inscrit. Avec des cellules de 38  $\mu m$ , des efficacités de diffraction de  $\eta_p = 12\%$  pour une polarisation dans le plan d'incidence et de  $\eta_s = 2.4\%$  pour une polarisation normale au plan d'incidence sont mesurées à 632.8 nm.

Ying-Guey<sup>[42]</sup> incorpore des colorants afin d'augmenter la sensibilité à la polarisation de la lumière et obtient dans des conditions similaires des efficacités inférieures à 1 %.

## 3.1.2 Modulation d'intensité

Plutôt que de moduler la polarisation de la lumière, les équipes de R.L. Sutherland<sup>[33]</sup> et G.P. Crawford<sup>[32]</sup> proposent d'appliquer au mélange initial de cristal liquide et de monomère une modulation d'intensité lumineuse. Dans ce cas, la polymérisation a lieu en priorité à l'emplacement des franges claires. Le cristal liquide se trouve alors expulsé dans les zones de plus faible intensité lumineuse. Au final cette modulation spatiale de composition chimique pour le film "nanogouttes" entraîne une variation d'indice qui conduit à une efficacité macroscopique de diffraction du composant.

Un laser Nd :Yag doublé en fréquence ( $\lambda = 532nm$ ) est utilisé pour polymériser des mélanges à base de monomères de type acrylates. Un cube polarisant (CP) associé à un dispositif de contrôle de la polarisation lumineuse (M1 et  $\lambda/4$ ) permet de séparer le faisceau en deux ondes polarisées de manière à optimiser le contraste final sur l'échantillon. Afin de faciliter l'arrivée du faisceau incident sur l'échantillon, un dispositif de double prisme (Pr) est utilisé. Enfin, l'analyse de la diffusion est assurée par une relecture du réseau à l'aide d'un laser He-Ne ( $\lambda = 632.8 \ nm$ ) de faible intensité. Une caractérisation chromatique du réseau en diffraction est assurée quant à elle par une source de lumière blanche non polarisée associée à un spectromètre ; dans ce cas les deux polarisations sont analysées séparément.



FIG. 3.2 – Dispositif de modulation d'intensité.

Sutherland<sup>[33]</sup> rapporte des intensités d'enregistrement de 10 à 100 mW/cm<sup>2</sup> pour des temps d'exposition compris entre 1 et 30 secondes. Crawford<sup>[32, 43]</sup> obtient avec des conditions semblables des efficacités de diffraction<sup>1</sup> de 100% en travaillant en régime de Bragg sur des cellules de 8 à 20  $\mu m$ . Crawford<sup>[44]</sup> montre également que pour des intensités de 250 mW/cm<sup>2</sup>, des dispositifs fonctionnant à des longueurs d'onde comprises entre 1 et 1.55  $\mu m$  affichent des efficacités de l'ordre de 40 %.

Les propriétés électro-optiques de la phase cristal liquide étant conservées, l'application d'un champ électrique extérieur sur les films ainsi réalisés permet la commutation des réseaux. Sutherland<sup>[45]</sup> a proposé en 2002 un modèle très complet pour décrire le comportement électrique de ces systèmes couramment définis comme "holographic polymer dispersed liquid crystal" (H-PDLC). Il est important de noter que les champs appliqués pour la commutation de ces composants restent aujourd'hui supérieurs à 20  $V/\mu m$  et peuvent être de 50  $V/\mu m$  pour certains composants.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ces réseaux affichent de remarquables efficacités de diffraction. Le mode de calcul variable et l'utilisation largement répandue d'unités dites arbitraires rendent néanmoins délicate la comparaison directe de résultats d'équipes différentes.

# 3.1.3 Perspectives

Aujourd'hui deux voies d'améliorations majeures des structures uni-dimensionnelles, sont à mentionner.

- L'équipe de Umeton<sup>[35]</sup> propose un nouveau procédé de fabrication dit "Policryps". L'enregistrement holographique est réalisé à chaud de manière à ce que le cristal liquide soit en phase isotrope. La formation du réseau est alors achevée lors du refroidissement du mélange. Cette nouvelle méthode de fabrication semble conduire à la disparition des nano-domaines de cristaux liquides et laisser place uniquement à une alternance de phases purement nématiques et de feuillets de polymère. Outre une totale disparition des effets de diffusion ces composés pourraient être contrôlés par des champs électriques très largement inférieurs à ceux couramment utilisés aujourd'hui. Ces matériaux prometteurs se heurtent actuellement à des difficultés de fabrication et de stabilisation dans le temps.
- Qi et Crawford <sup>[37]</sup> proposent de superposer dans un même film "nanogouttes" plusieurs réseaux de pas différents multiplexés. Ainsi le composant final est il utilisable pour plusieurs longueurs d'onde simultanément. Aujourd'hui un multiplexage bi-chromatique est démontré avec à terme la possibilité de réaliser un système d'encre électronique.

Les travaux présentés jusqu'à présent font état d'une structuration uni-dimensionnelle de films "nanogouttes". Depuis 2002 avec les travaux de Sutherland<sup>[36]</sup> et Divliansky<sup>[46]</sup> il a été démontré expérimentalement qu'une structuration bi voire tri-dimensionnelle pouvait être induite par l'interférence de plusieurs faisceaux non coplanaires au sein d'un mélange initial de cristal liquide et de monomère.

La superposition de quatre faisceaux cohérents suffit théoriquement à l'inscription de la totalité des 14 réseaux de Bravais<sup>[47]</sup>. Il est alors possible de simuler numériquement la répartition volumique de l'intensité dans l'échantillon durant l'enregistrement (Fig. 3.3).



FIG. 3.3 – Figure d'interférence calculée.

Simulation d'une répartition bi-dimensionnelle d'intensité par superposition de faisceaux cohérents.

Dans la pratique les conditions de réflexion aux interfaces des cellules contenant le mélange initial limitent le nombre de configurations accessibles expérimentalement. Un dispositif de prismes (Fig. 3.2) permet de réaliser les structures reproduites sur la figure 3.4.



FIG. 3.4 – Exemple de structuration 3D.

Exemple de structurations de matériaux "nanogouttes".

Divliansky<sup>[46]</sup> décrit ainsi la réalisation de structures hexagonales compactes par interférence de trois faisceaux cohérents. Sutherland<sup>[36]</sup> a, quant à lui, rapporté la réalisation d'une structure orthorhombique face centrée (a = 833 nm, b = c = 596nm).

Il est remarquable de noter que ces structures se comportent comme de véritables cristaux, les domaines contenant la mésophase jouent le rôle habituellement tenu par les atomes. Compte tenu de l'échelle de ces cristaux "photoniques", des diagrammes de diffraction identiques à ceux couramment enregistrés pour les cristaux atomiques dans le domaine des rayons X sont accessibles ici dans le visible.

L'apparition d'une bande interdite dans le visible, un des buts des études menées sur les cristaux photoniques, nécessite deux conditions principales :

- Un saut d'indice au sein de la structure de l'ordre de  $\Delta n \approx 0.5$  ou plus,
- Un procédé de fabrication permettant une structuration très précise des matériaux.

L'utilisation des procédés de gravure développés par l'industrie des composants électroniques permet aujourd'hui, la réalisation de cristaux photoniques dans des matériaux semi conducteurs tels que le silicium (Si) ou les composés binaires tels que l'arséniure de gallium (AsGa).

Il est intéressant de remarquer que les matériaux "nanogouttes" avec un saut d'indice certes moindre entre cristal liquide et matrice polymère, autorisent une mise en oeuvre extrêmement riche. De futures architectures photoniques adressables électriquement pourraient ainsi voir le jour.

# 3.2 Enregistrement holographique de structures "nanogouttes"

Le paragraphe précédent montre que l'utilisation d'interférences à plusieurs faisceaux donne de remarquables résultats lorsqu'il s'agit de structurer des films "nanogouttes" en 1, 2 ou 3 dimensions.

L'une des difficultés importante liée à ce mode d'enregistrement réside dans la stabilisation des franges par rapport au mélange initial. En effet, une amplitude de vibration de l'ordre de la moitié de la longueur d'onde d'écriture annule complètement la capacité du système à se structurer. Ainsi les temps de pose conduisant à la formation de réseaux commutables doivent-ils rester courts (actuellement <5s) et nécessitent l'utilisation de fortes intensités.

Le présent paragraphe propose une nouvelle voie de structuration de matériaux "nanogouttes" basée sur la recopie holographique de masques de phase. Un lien mécanique fort entre le réseau à recopier et la cellule contenant le mélange initial permettant alors de s'affranchir quasi complètement des difficultés liées à la stabilité du banc optique global. Cette méthode décrite au cours de ces travaux<sup>[19]</sup> est également utilisée partiellement par Divliansky<sup>[46]</sup> pour la structuration 3D de matériaux "nanogouttes".

Les réseaux présentés au paragraphe précédent sont tous basés sur un monomère de type acrylate + tensio-actif. Une fois réticulés, ces mélanges ne sont pas stables s'ils sont exposés à la lumière du jour. Le présent paragraphe montre que la réalisation de réseaux commutables peut également être menée avec des mélanges de type Thiol-ène utilisés tout au long de cette étude et parfaitement stables une fois réticulés<sup>[19]</sup>. Cette possibilité a également été démontrée par Natarajan<sup>[36]</sup>.

Dans la suite, les masques de phase seront composés d'une seule fréquence spatiale, ce sont uniquement des réseaux épais.

# 3.2.1 Expérimentation

Lorsque qu'un masque de phase diffracte, l'énergie d'un faisceau incident sur le réseau se retrouve répartie dans les différents ordres émergents. L'utilisation d'un réseau épais permet d'obtenir uniquement deux ordres diffractés.

- L'ordre 0 qui est transmis sans déviation du faisceau,
- L'ordre de Bragg dont l'angle de sortie dépend des caractéristiques géométriques du système, de la longueur d'onde incidente et du masque de phase.

Immédiatement après le masque, il y a donc superposition des deux ordres émergents. La théorie des réseaux épais développée par Kogelnik<sup>[48]</sup> montre que ces faisceaux possèdent la même polarisation et que leur intensité relative peut être ajustée en modifiant l'angle d'incidence.

Il y a donc sur la face de sortie du masque de phase reconstruction d'un système d'interférences lumineuses conduisant à une modulation de l'intensité lumineuse. En plaçant une cuve contenant un mélange initial de monomère et de cristal liquide, il est donc possible de structurer spatialement un film "nanogouttes" par cette méthode.



FIG. 3.5 – Dispositif de recopie holographique.

Le dispositif de recopie (Fig. 3.5) assure un maintien en position de la cuve par rapport au masque de phase. L'inclinaison du système permet d'ajuster le contraste de l'intensité d'écriture. Du fait d'une différence d'indice optique entre le masque de phase d'indice moyen  $n_M$  et le mélange initial d'indice moyen  $n_m$ , la reconstruction au sein de la cuve peut conduire à des pas de franges différents de ceux inscrits au sein même du réseau à recopier. Dans la pratique, les deux matériaux possèdent un indice très proche de n = 1.56 et l'effet précédent sera mineur. Un liquide d'indice (vaseline ou xylène) est utilisé couramment et suffit à assurer une bonne adaptation d'impédance entre les différents milieux.



FIG. 3.6 – Montage optique complet d'enregistrement.
Un laser U.V. continu ( $\lambda = 363 \ nm$ ) est utilisé pour amorcer la réticulation du système thiol-ène (NOA81). Le faisceau contrôlé par un obturateur (O), est filtré spatialement (T) et étendu par un objectif (L). Le contraste d'intensité finale est maximum dans le cas d'une polarisation orthogonale au plan d'incidence, un cube polarisant (P) associé à une lame demi-onde ( $\Lambda/2$ ) sont donc utilisés. Le masque de phase (R) qui est monté sur une platine de rotation peut être orienté de manière à ajuster le contraste de la figure d'interférence. Un laser He-Ne ( $\lambda = 632.8 \ nm$ ) est utilisé à très bas flux au travers d'une densité optique (D) pour permettre le suivi temporel de l'efficacité de diffraction lors de l'enregistrement du réseau. Une lame (S) de protection (Fig. 3.5) permet également de séparer spatialement le premier ordre du faisceau sonde diffracté par le masque de phase et stoppé par une écran (E), du premier ordre diffracté par le film "nanogouttes". Deux photodiodes permettent de suivre l'évolution temporelle de l'efficacité de diffraction.

# 3.3 Résultats

Le but de cette étude n'a pas été une caractérisation exhaustive du mélange monomère / cristal liquide. Les investigations expérimentales ont été menées de manière à pouvoir identifier l'influence de paramètres tels que le pas du réseau, le temps d'enregistrement ou l'intensité d'enregistrement.

Par la suite, la relation entre la modulation spatiale d'indice au sein d'un réseau et son efficacité de diffraction est rappelée dans le cadre d'un réseau mince. Ce cas est le seul qui ait justifié une simulation lors de ce travail. Dans le cas de réseaux épais, le lecteur est renvoyé pour la théorie générale des réseaux épais à des ouvrages généraux<sup>[48]</sup> et pour la description complète de la commutation électrique dans les films "nanogouttes" structurés 1D à l'article de revue de R. Sutherland<sup>[45]</sup>.

### 3.3.1 Théorie des réseaux commutables

Soit une onde plane  $E = E_0 e^{i(\omega t - k.r)}$  incidente sur une modulation d'indice optique. L'onde incidente présente éventuellement un angle  $\theta$  avec la normale. L'onde incidente possède une impulsion  $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Le réseau affiche un indice moyen de n et la variation d'indice  $\Delta n$  est un créneau de période principale  $\Lambda = \frac{K}{2\pi}$  et de rapport cyclique  $\sigma = \frac{p}{K}$ . Si l'épaisseur de la modulation d'indice est L alors deux régimes principaux sont à distinguer (Eq. 3.1) selon le facteur de réseau Q.

$$Q = \frac{2\pi\lambda L}{n\Lambda^2} \begin{cases} Q < 1 & \text{Régime de Raman-Nath,} \\ Q > 1 & \text{Régime de Bragg.} \end{cases}$$
(3.1)



FIG. 3.7 – Réseau de phase

# 3.3. RÉSULTATS

Dans le cas de réseaux minces plusieurs ordres de diffraction sont observables, contrairement au régime de Bragg où un seul ordre est diffracté en plus de l'ordre transmis. L'efficacité de diffraction de chaque ordre correspond au rapport de l'énergie diffractée à l'énergie incidente. Dans le cas de réseaux carrés (Eq. 3.2) ou de réseaux sinusoïdaux (Eq. 3.3), l'efficacité de chaque ordre peut être évaluée en fonction d'un paramètre géométrique  $\delta = \frac{2\pi L \Delta n}{\lambda \cos \theta}$  et de la fonction de Bessel de première espèce  $J_n$ .

$$\eta_0 = \sigma^2 + (1 - \sigma)^2 + 2\sigma(1 - \sigma)\cos\delta$$
  
$$\eta_n = \frac{2}{(\pi n)^2}\sin^2(\pi n\sigma)(1 - \cos\delta)$$
(3.2)

$$\eta_n = J_n^2(\delta) \tag{3.3}$$

Pour chaque ordre si la modulation d'indice ou le rapport cyclique s'annule (resp.  $\delta \rightarrow 0$  et  $\sigma \rightarrow 0$ ) la modulation disparaît et toute la lumière se retrouve dans l'ordre 0.



FIG. 3.8 – Efficacité de diffraction en régime Raman-Nath

Efficacité théorique de diffraction pour des réseaux de phase sinusoïdaux (trait plein) ou de type créneau -  $\sigma = \frac{1}{2}$  (croix)  $\sigma = \frac{1}{4}$  (carré) -. Courbes recalculées (Eqs. 3.2 et 3.3)

# 3.3.2 Enregistrement de réseaux minces

Le mélange usuel (§2.1) de monomère et de cristal liquide est introduit dans une cellule dont l'épaisseur est mesurée précisément (15.9  $\mu m$ ). La recopie d'un réseau de pas 5  $\mu m$  est effectuée par insolation U.V. ( $\lambda = 363 \ nm$ ) à 1 mW/cm<sup>2</sup> pendant 4 minutes. La figure 3.9 confirme la recopie du masque de phase.



FIG. 3.9 – Réseau PDLC vu en microscopie optique et électronique .

Réseau H-PDLC vue en microscopie optique (à droite) ( $\times$ 50) entre polariseurs croisés. Les zones sombres correspondent à des zones de petites gouttes visibles au MEB (à gauche) alors que les zones claires traduisent l'existence de domaines de cristaux liquides plus larges également visibles sur le cliché MEB.

### Influence de l'intensité d'éclairement

L'intensité d'éclairement joue un rôle prédominant lors de la formation des matériaux "nanogouttes" en fixant notamment la taille finale des gouttelettes. Il est intéressant de noter (Fig. 3.9) que la modulation de l'intensité d'éclairement conduit ici également à une modulation de la taille des gouttes. La figure 3.10 met clairement en évidence des échantillons où les grosses gouttes sont en plus grand nombre et d'autres où ce sont les petites.

Pour une même période spatiale, le rapport cyclique entre zones de grosses gouttes et zones de petites gouttes peut varier. Cet effet peut être complètement expliqué si l'on considère une approche binaire du problème. S'il existe un niveau lumineux en deçà duquel le mélange initial conduit à de petites gouttes et au deçà duquel de grosses gouttes se développent, la modification de l'éclairement moyen peut conduire à une modification du rapport cyclique (Fig. 3.11).



FIG. 3.10 – Effet du niveau d'illumination.

Dans le cas (a) d'une intensité d'enregistrement moyenne élevée, les zones de flux suffisamment faibles pour conduire à la formation de grosses gouttes représentent une surface faible. Dans le cas contraire (b) les zones présentant des petites gouttes sont elles minoritaires.



FIG. 3.11 – Rapport de morphologie .

Si un niveau conceptuel est fixé entre gouttes de grande taille et gouttes de petite taille, la variation de l'intensité moyenne d'éclairement modifie l'aspect de la structure finale.

### Courbe d'efficacité

La figure 3.12 rapporte la variation de l'efficacité de diffraction en fonction de la tension appliquée. Une rampe de tension croissante puis décroissante est appliquée afin de mettre en évidence les effets d'hystérésis du composant.



FIG. 3.12 – Efficacité de diffraction en fonction du champ électrique appliqué.

Principalement deux types de gouttes sont présents dans le film structuré, les grosses et les petites, dans la mesure où le champ de basculement d'une gouttelette dépend de sa taille  $(\S1.4.2)$ , les différentes zones du réseau vont commuter pour des tensions différentes.

- V=0 La diffraction n'est pas nulle. La variation de taille des gouttes entraîne une variation de concentration et donc une modulation périodique de l'indice, d'où la diffraction résiduelle.
- $-0 V/\mu m \rightarrow 5 V/\mu m$  La diffraction diminue pour atteindre un minimum. Dans cette phase les grosses gouttes commencent à basculer. Elles présentent alors un indice plus faible qui tend à rejoindre celui des petites gouttes, ce qui entraîne la diminution de l'efficacité de diffraction.
- $-5 V/\mu m \rightarrow 9 V/\mu m$  La diffraction augmente pour atteindre son maximum. Les grosses gouttes terminent leur basculement et présentent ainsi un indice nettement plus faible que les zones de petites gouttes, le contraste d'indice est alors maximum,
- $-9 V/\mu m \rightarrow 15 V/\mu m$  La diffraction diminue pour retrouver un niveau proche de  $\eta(E=0)$ . La tension plus forte fait maintenant basculer les petites gouttes. Toutes les gouttes présentent alors le même indice ordinaire, la diffraction est à nouveau due uniquement à la différence de concentration,
- − 15  $V/\mu m \rightarrow 0 V/\mu m$  Le système repasse par les mêmes états mais pour des tensions plus faibles du fait du phénomène d'hystérésis (§2.3.3).

### Discussion

L'épaisseur  $(L = 15.9 \ \mu m)$  de la cellule, son indice moyen n = 1.56 et la période  $\Lambda = 5 \ \mu m$  du réseau conduisent à un facteur de réseau (§3.3.1) Q = 1.7. Bien que n'étant pas véritablement dans un régime de Raman-Nath, de nombreux ordres sont observés et ce réseau est traité ici comme un réseau mince. Il est alors possible de calculer l'écart d'indice entre les zones de grosses gouttes et les zones de petites gouttes.

Sur un échantillon type (Fig. 3.9), la fraction volumique représentée par les petites gouttes et les grosses est calculée suivant la méthode développée au paragraphe 2.2.

- Grosses gouttes :  $\Phi_c = 0.175$ ,
- Petites gouttes :  $\Phi_c = 0.055$ .
- Il est alors possible de calculer les indices théoriques de chaque zone.
- Pour les grosses gouttes l'indice moyen en l'absence de champ est  $n_{OFF} = 1.555$  et  $n_{ON} = 1.543$  lorsqu'un champ est appliqué,
- Pour les petites gouttes l'indice moyen en l'absence de champ est  $n_{OFF} = 1.551$  et  $n_{ON} = 1.547$  lorsqu'un champ est appliqué,

Que le réseau "nanogouttes" soit activé ou non<sup>2</sup>, le contraste d'indice est de  $\Delta n = 4.10^{-3}$ En faisant l'hypothèse d'un réseau carré de rapport cyclique  $\sigma = 25\%$ , cas le plus défavorable, l'efficacité de diffraction devrait être de 5 % environ et dans le cas plus favorable d'une modulation sinusoïdale, de 11 %. La réalité physique du système devrait donc, quelle que soit la forme précise de la modulation, conduire à une efficacité de diffraction nettement supérieure aux valeurs mesurées (Fig. 3.12).

Les mesures amènent à conclure que la modulation réelle de l'indice dans un matériau "nanogouttes" structuré est nettement inférieure aux valeurs déduites des fractions volumiques mesurables sur les clichés de microscopie électronique.

Cette remarque mérite d'être mise en regard de l'une des conclusions du chapitre 2 faisant état d'une zone entourant chaque gouttelette non visible en microscopie mais participant néanmoins à l'effet électro-optique macroscopique.

Ici la modulation d'intensité conduit effectivement à une modulation de morphologie déjà observée sur des matériaux massifs ( $\S2.2$ ) mais ne permet pas une migration massive des molécules mésogènes qui à nouveau restent présentes dans la matrice.

Dans les zones où les gouttes sont grosses, peu de cristal liquide reste dans la matrice. A l'inverse lorsque les gouttes sont de petites tailles, une majorité de molécules mésogènes se retrouve dans le polymère. Ceci conduit alors à une modulation de la concentration globale en cristal liquide assez faible. Toutes les structures restant de dimensions inférieures à la longueur d'onde, l'indice effectif qui n'est fonction que de la fraction volumique des molécules mésogènes affiche une très faible modulation spatiale. Le composant, au final, diffracte peu la lumière.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Le fait que l'état "ON" et l'état "OFF" conduisent au même écart d'indice est totalement fortuit, il est à noter qu'il y a une inversion dans le signe du contraste qui assure l'existence d'une tension d'extinction.

### 3.3.3 Enregistrement de réseaux épais

Augmenter l'épaisseur d'un réseau en conservant sa modulation spatiale d'indice permet une amélioration de l'efficacité de diffraction. Dans un même temps, le régime de diffraction change et les réseaux sont alors régis par le formalisme de Bragg. Cette partie propose une description expérimentale et qualitative de l'effet de différents paramètres sur l'efficacité globale de films "nanogouttes" structurés épais.

Dans la suite, toutes les efficacités de diffraction seront exprimées en % et seront mesurées avec un laser He-Ne ( $\lambda = 632 \ nm$ ) polarisé orthogonalement au plan d'incidence afin de maximiser l'énergie mesurée dans l'ordre de Bragg. Compte tenu des faibles valeurs obtenues, l'efficacité calculée (Eq. 3.4) correspond au rapport entre l'intensité de l'ordre diffracté ( $I_{diff}$ ) et l'intensité de l'ordre transmis ( $I_{trans}$ ).

$$\eta_{diff} = \frac{I_{diff}}{I_{trans} + I_{diff}} \approx \frac{I_{diff}}{I_{trans}}$$
(3.4)

#### Paramètres d'enregistrement

#### Influence de l'épaisseur

Afin de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur du film "nanogouttes", un réseau  $(\Lambda = 1.06 \ \mu m)$  est enregistré avec une intensité de 0.1 mW/cm<sup>2</sup> pour chaque faisceau pendant 2 minutes. Différentes cuves sont alors testées.



FIG. 3.13 – Influence de l'épaisseur du réseau sur la diffraction.

L'augmentation de l'efficacité de diffraction est prédite par le modèle de réseau épais<sup>[48]</sup>. La saturation peut être imputée à l'impossibilité d'enregistrer des films trop épais.

Au-delà de 20 à 30  $\mu m$ , l'absorption résiduelle du polymère à la longueur d'onde d'enregistrement ( $\lambda = 363 nm$ ) limite la propagation du faisceau d'écriture sur toute l'épaisseur du film; celui-ci n'est alors plus homogène. La face de sortie se trouve réticulée à très bas flux et ne présente plus les caractéristiques de transparence d'un matériau "nanogouttes". L'existence d'une zone mal définie avec de très grosses gouttes, permet de prédire une chute de l'efficacité de diffraction au-delà de  $30\mu m$ . La trop grande absorption du film ne permet plus d'effectuer de mesures dans des conditions correctes.

Dans la suite, et afin de maximiser les effets, des cellules de 25 ou de 30  $\mu m$  sont utilisées. La figure 3.3.3 montre que dans ce cas la structure unidimensionnelle est inscrite sur toute l'épaisseur.



FIG. 3.14 – Vu en coupe d'un réseau "nanogouttes".

Il est remarquable de constater que la structuration périodique d'un réseau "nanogouttes", ici  $\Lambda = 1.7 \ \mu m$  est maintenue sur toute l'épaisseur de l'échantillon ici de 25  $\mu m$ .

### Influence du profil temporel de l'intensité d'enregistrement

Le chapitre 2 ainsi que le paragraphe 3.3.2 amènent à penser que la diffusion moléculaire joue un rôle important lors de la séparation de phase et de la formation des gouttes. Le chapitre 4 reviendra très largement sur cet aspect théorique de la séparation de phase. Il est néanmoins intéressant d'un point de vue expérimental de tenter de mettre en évidence une éventuelle longueur caractéristique pour les matériaux "nanogouttes".

La préparation de PDLCs micrométriques utilise couramment la notion de dose d'irradiation reçue par le mélange. Il est apparu au cours de ce travail qu'une vision dynamique de la séparation phase était indispensable<sup>3</sup>. Plutôt que la dose reçue, l'hypothèse a été formulée que le profil temporel de l'intensité d'enregistrement peut jouer un rôle important.

Pour tenter de valider expérimentalement cette hypothèse, un réseau  $\Lambda = 0.6 \ \mu m$  est enregistré dans une cellule de 25  $\mu m$  d'épaisseur (Tab. 3.1). L'efficacité de diffraction est mesurée suite à des enregistrements de profils temporels variables. Le même type d'expérimentation est mené avec une cellule de 30  $\mu m$  (Tab. 3.2).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Le chapitre 4 propose justement de montrer que la description de la structure d'un PDLC, appréhendée comme un processus statique est inadaptée à la description des matériaux "nanogouttes".

$ m puissance(mW/cm^2)$	0.1	0.3	0.5	1	1.5	2	3	6
durée $(mn)$								
1	6.4	-	-	_	-	-	-	2.2
2	7.1	-	2.4	-	-	-	2.5	2.5
3	4.2	-	-	1.6	-	3.7	2.7	2.2
4	6.4	3.4	2.5	-	3	2.1	-	-
6	2.2	-	-	2.5	-	2.5	-	-

TAB. 3.1 – Efficacité de diffraction en fonction du profil temporel d'enregistrement (1).

$ m puissance(mW/cm^2)$	0.1	0.2	0.3
$\operatorname{dur\acute{e}e(mn)}$			
2	4	5.5	8
5	5.5		8.5
10	12		9

TAB. 3.2 – Efficacité de diffraction en fonction du profil temporel d'enregistrement (2).

Les résultats expérimentaux présentés (Tabs. 3.1 et 3.2) n'ont pas pu faire l'objet de simulations numériques, notamment à cause de la complexité du modèle développé au chapitre 4. Deux tendances nettes peuvent néanmoins être retenues.

- Pour une intensité donnée, l'efficacité de diffraction augmente avec le temps d'irradiation, ce qui est vérifié sur le figure 3.15.
- Pour un temps d'irradiation donnée, l'efficacité de diffraction augmente avec la diminution de l'intensité d'enregistrement.



FIG. 3.15 – Suivi dynamique de l'enregistrement d'un réseau "nanogouttes".

Une Cellule de  $25\mu m$  d'épaisseur est irradiée avec une intensité de 1 mW/cm<sup>2</sup> pour une période de réseau de 1.7  $\mu m$ .

Il apparaît expérimentalement que le profil temporel d'irradiation est un paramètre important du mécanisme de séparation de phase. Plutôt que des intensités constantes, un régime variable dans le temps de l'intensité d'éclairement pourrait conduire à une optimisation de l'efficacité de diffraction pour l'enregistrement de réseaux "nanogouttes".

Les intensités utilisées dans le cadre des dispositifs interférométriques décrits au paragraphe 3.1.2 sont très fortes de manière à minimiser le temps d'exposition et ainsi limiter les effets d'instabilités mécaniques. Les résultats présentés ici dans le cadre de mélanges précurseurs à base de monomère thiol-ène semblent indiquer que des intensités d'irradiations plus faibles conduisent à de meilleures efficacités de diffraction;

#### Influence de la période du réseau

Afin de tester la réponse fréquentielle<sup>4</sup> du mélange initial (monomère / cristal liquide), plusieurs réseaux de périodes différentes sont enregistrés. Une cellule de  $25\mu m$  d'épaisseur est soumise à un flux de 0.1 mW/cm<sup>2</sup> pendant 2 min 30 s. l'efficacité est alors mesurée.



FIG. 3.16 – Influence de la période du réseau sur l'efficacité de diffraction.

Peu de périodes de réseaux ont pu être testées durant cette étude et les résultats précédents sont donc à manier avec prudence. Il est néanmoins remarquable de noter qu'une valeur optimale de période semble exister<sup>5</sup>. Même si aucun test à ce jour ne confirme cette hypothèse, un optimum de diffraction peut être prédit aux alentours de 3  $\mu m$ .

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Fréquence spatiale ici.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Il est vrai que la courbe d'estimation ajoutée sur la figure 3.16 (courbe rouge) peut être admise ici comme une anticipation des résultats du chapitre 4, cette forme de courbe sera cependant établie rigoureusement dans le cadre du modèle développé au chapitre 4.

### Échelle de localité

L'analyse de l'effet de la période du réseau sur l'efficacité de diffraction macroscopique des réseaux "nanogouttes" suggère plus précisément encore que les conclusions du chapitre 2, l'existence d'une longueur caractéristique. Cette étude propose<sup>[19]</sup> d'interpréter au plan microscopique cette réponse spatiale du mélange précurseur (monomère / cristal liquide) en introduisant la notion "d'échelle de localité"

Pour des fréquences spatiales élevées, la réponse du mélange "nanogouttes" est non locale. Les molécules mésogènes ont la possibilité de se réarranger sur une distance supérieure à la période de modulation spatiale du faisceau d'enregistrement. Le mélange n'est alors pas uniquement sensible à l'intensité en un point donné de l'espace mais également à la valeur de cette intensité dans son voisinage. La séparation de phase se fait correctement et conduit à de fortes modulations de l'indice optique responsable des efficacités de diffraction importantes mesurées.

Pour des fréquences spatiales plus faibles, au-delà de la longueur d'onde caractéristique du matériau, la réponse redevient locale. Ainsi la morphologie du matériau "nanogouttes" en un point donné, n'est plus fonction que de l'intensité en ce point. La modulation spatiale de l'intensité lumineuse d'enregistrement conduit à une modulation de la morphologie. Les molécules mésogènes n'ont plus la possibilité de diffuser sur des longueurs comparables aux périodes d'enregistrement. Dans la mesure où toutes les gouttelettes restent nanométriques, la modulation de morphologie n'introduit quasiment aucune modulation spatiale de l'indice ce qui entraîne une diffraction macroscopique extrêmement faible.

La figure 3.17 est extraite d'un article de G. Crawford<sup>[49]</sup> et met en évidence de manière expérimentale l'existence de l'échelle de localité sur des clichés MEB de réseaux "nanogouttes" formés à partir de précurseurs de type acrylate.



 $\Lambda$ =0.78 μm 1.55 μm  $\Lambda$ =3.10 μm

FIG. 3.17 – Longueur caractéristique d'un mélange de type acrylate<sup>[33]</sup>.

Pour une période inférieure à 1  $\mu$ m, la séparation de phase n'est pas locale et conduit à un contraste d'indice correct. Au-delà de 1.5  $\mu$ m, la réponse du mélange précurseur devient locale, seule la morphologie est modulée sans qu'il y ait un contraste d'indice important.



La figure 3.18 montre l'existence de cette même longueur caractéristique pour un mélange thiol-ène au travers de clichés réalisés durant cette étude.

FIG. 3.18 – Longueur caractéristique d'un mélange thiol-ène.

Pour une période inférieure de 1.7  $\mu$ m (barre = 3  $\mu$ m), la séparation de phase n'est pas locale et conduit à un contraste d'indice correct. Pour une modulation d'intensité de période 5  $\mu$ m (barre = 4  $\mu$ m), la réponse du mélange précurseur devient locale, seule la morphologie est modulée. Les molécules mésogènes ne peuvent pas migrer sur une telle distance.

Il est finalement à retenir que la notion d'échelle de localité reste propre à un mélange donné, les deux exemples précédents montrent que des mélanges précurseurs différents possèdent des réponses fréquentielles différentes.

#### Réponse temporelle

Une étude systématique de l'influence des différents paramètres de fabrication ou d'adressage sur les temps de commutation des matériaux "nanogouttes", n'a pas pu aboutir à l'issue de cette étude. Certains ordres de grandeurs sont néanmoins mis en évidence expérimentalement ici. L'objet du présent paragraphe est de montrer comment l'analyse des réponses temporelles d'un réseau "nanogouttes" permet de donner des indications sur le comportement d'un matériau présentant une répartition homogène de gouttelettes.

La figure 3.19 montre un premier temps de montée très rapide de 420  $\mu s$  suivi d'une faible relaxation du système beaucoup plus lente sur 6.2 ms.

L'augmentation importante de l'efficacité de diffraction peut être justifiée par la commutation des domaines de cristal liquide très rapide du fait de leur taille nanométrique (§1.4.2). La perte de contraste qui suit la mise sous tension du système correspond à l'alignement des molécules mésogènes restées au sein de la matrice. En diminuant le contraste d'indice entre le polymère et la matrice, la réorientation de ces molécules contribue à diminuer l'efficacité de diffraction globale. La viscosité accrue par le réseau polymère conduit à la constante de temps nettement plus longue mesurée sur la figure 3.20.

Le même phénomène de double relaxation peut être observé lors de la suppression du champ électrique extérieur. Une première relaxation rapide ( $\tau \approx 560 \ \mu s$ ) conduit à une extinction quasi totale du réseau. La relaxation plus lente ( $\tau \approx 5.7 \ ms$ ) des molécules incluses dans la matrice permet un retour à une diffraction quasiment nulle.



FIG. 3.19 – Temps de montée du système.

Lors de l'application d'un créneau de tension, l'efficacité de diffraction augmente très rapidement.

L'existence d'un temps de relaxation long et la présence de molécules mésogènes encore au sein de la matrice polymère montrent que la séparation de phase n'est pas optimale. Sa faible contribution (<5%) à l'effet électro-optique macroscopique montre qu'une très faible partie des molécules mésogènes reste dans la matrice pour des matériaux "nanogouttes" structurés en deçà de l'échelle de localité.

Dans le cas contraire de matériaux où la répartition est homogène, c'est à dire des films enregistrés au-delà de l'échelle de localité, plus de 80% du cristal liquide initialement introduit restent ainsi dans la matrice.

L'augmentation des fréquences d'adressage pour les matériaux "nanogouttes" semble une perspective réaliste. Avec des temps de commutation nettement en deçà de 1 ms, les films structurés autorisent un gain de presque deux ordres de grandeur.

Le temps de réponse relativement long des molécules incluses dans la matrice conduira probablement à l'utilisation de fréquences d'adressage nettement plus basses dans le cadre de matériaux "nanogouttes" non structurés enregistrés au-delà de l'échelle de localité.



FIG. 3.20 – Temps de relaxation des molécules incluses dans la matrice.

La faible diminution de l'efficacité de diffraction se fait avec une constante de temps plus longue que la commutation initiale.



FIG. 3.21 – Retour à l'équilibre après suppression du champ électrique.

La relaxation des domaines se fait comme pour la montée avec deux constantes de temps l'une très courte correspondant à la relaxation de domaines de cristaux liquides, l'autre due à la relaxation plus lente des molécules restées dans la matrice.

# 3.4 Conclusion

L'enregistrement par voie optique autorise une formidable richesse de structuration uni, bi voire tridimensionnelle des films "nanogouttes". Ces composants conservent alors les propriétés électro-optiques de la phase cristal liquide et peuvent être commandés électriquement.

Deux méthodes sont principalement utilisées aujourd'hui et présentées ici : la modulation de polarisation et la modulation d'intensité. Une troisième voie adoptée pour ce travail se base sur l'utilisation de masques de phase. Cette technique diminue certaines contraintes de stabilité.

L'enregistrement de réseaux commutables a pu être démontré dans le cas de mélanges précurseurs basés sur des monomères de type thiol-ène. Des réseaux minces ou épais ont pu être construits conduisant à des efficacités de diffraction assez faibles comparées aux meilleurs résultats annoncés<sup>[33, 20, 49]</sup>.

Des mesures résolues en temps ont été réalisées concernant l'évolution de l'efficacité de diffraction lors de l'application d'un champ électrique aux films ainsi structurés.

- L'augmentation prévue de la fréquence d'adressage semble possible pour des matériaux "nanogouttes" structurés en volume. Dans ce cas peu de cristal liquide reste dans la matrice polymère et la réduction de la taille des domaines mésogènes s'accompagne d'une diminution des temps de commutation.
- La mise en évidence d'une réorientation, sur des durées beaucoup plus longues, d'une partie des molécules de cristal liquide restée au sein du polymère semble indiquer que le temps d'adressage de matériaux où la répartition des gouttes est homogène en volume reste compris entre 1 et 10 ms.

La notion d'échelle de localité trouve également un support expérimental dans cette partie.

- Un mélange, enregistré au-delà de cette échelle, présente une réponse locale. La structure de gouttelettes grosses ou petites en un point dépend uniquement de l'intensité reçue par le mélange à cet endroit précis.
- Un mélange, enregistré au deçà de cette échelle, présente une réponse non-locale. La structure en un point particulier dépend à la fois de l'intensité locale mais également de l'éclairement alentour.

Cette échelle de localité, associée à une longueur caractéristique, trouve sa justification dans l'existence d'une distance maximale de diffusion des molécules de cristal liquide avant le gel cinétique polymère.

Toute modulation des conditions d'enregistrement à basses fréquences spatiales conduira à une faible variation de la fraction volumique globale de cristal liquide et donc à des efficacités de diffraction réduites.

A l'inverse l'enregistrement de fréquences spatiales plus élevées va autoriser une large diffusion des molécules à l'échelle de la modulation d'intensité. Un contraste spatial important des concentrations moléculaires se construit et conduit à des efficacités de diffractions meilleures.

# Chapitre 4

# Mécanisme de séparation de phases

Ce chapitre tente de décrire les mécanismes mis en oeuvre lors de la formation des matériaux polymères au sein desquels sont dispersées des molécules de cristal liquide.

Le chapitre 1 montre que le mécanisme de séparation de phases qui conduit à la formation des matériaux polymère/cristal liquide représente une étape majeure pour la réalisation de composants électro-optiques organiques. Une compréhension plus complète des phénomènes qui conduisent à la séparation lorsque les solutions sont soumises à une illumination ultraviolette (U.V.) conduira à une optimisation des conditions de fabrication des films.

L'inscription de réseaux commutables présentée au chapitre 2 s'est montrée efficace pour des fréquences spatiales élevées, typiquement supérieures à  $10^3$  traits/mm. Pour des fréquences plus faibles,  $10^2$  traits/mm, la présence de molécules de cristal liquide à l'intérieur même des "murs" de polymère limite le contraste spatial de l'indice optique. Il résulte de cette réponse partielle du système une perte d'efficacité de diffraction. La limitation intrinsèque du matériau à l'enregistrement de hautes fréquences spatiales est un point positif pour le filtrage des non uniformités d'éclairement mais constitue un frein pour la formation de structures adaptées à l'infrarouge si l'on désire utiliser des longueurs d'onde sensiblement supérieures à 1  $\mu m$ .

Actuellement la formation de PDLC est décrite par un modèle, rappelé brièvement, basé sur la limitation de la diffusion du monomère dans le mélange par la formation du polymère. Cette approche héritée du mécanisme de formation des photopolymères semble s'ajuster correctement à l'inscription de réseaux H-PDLC mais ne rend pas compte de faits expérimentaux comme la structure fine des gouttelettes observées dans ces matériaux au chapitre 2.

Cette étude propose la mise en place d'un modèle de diffusion dit "généralisé" qui prendra en compte la thermodynamique de démixtion des systèmes ternaires (monomère / polymère / cristal liquide). La mise en oeuvre de ce modèle passera par un choix raisonné des formes analytiques des fonctions thermodynamiques. L'objectif n'est pas ici de présenter une description exhaustive des aspects thermodynamiques liés notamment à la phase polymère mais la mise en évidence d'éléments simples comme l'affinité chimique des composés, la description correcte de leur mobilité ou encore les effets de non localité dans les phases d'enregistrement.

# 4.1 Approche qualitative de la séparation de phases

Le cristal liquide est dans une large gamme de concentrations (0-80 % en masse de CL) totalement miscible avec le monomère. Une telle solution homogène demeure totalement transparente à l'œil si aucun mécanisme n'amorce la polymérisation du monomère. Dans le cas d'une séparation de phases photo-induite, la réaction chimique conduisant à la formation du réseau polymère est amorcée par des radicaux libres photo-générés via un précurseur sensible au rayonnement UV. Le cristal liquide ne présentant pas une solubilité suffisante dans le polymère, la solution ne peut rester homogène, une séparation de phases se produit alors et conduit à l'apparition de domaines de cristaux liquides au sein de la matrice formée par le réseau polymère. La solidification de la matrice polymère bloque alors physiquement la séparation de phases et le système reste figé. Il est correct d'introduire le terme de gel cinétique, dans la mesure où le mécanisme de séparation de phases est véritablement stoppé par le durcissement de l'un des composés du mélange. Les domaines de cristal liquide au sein desquels la séparation est amorcée se trouvent bloqués dans un état métastable pour des raisons purement cinétiques (Fig. 4.1).

Le fonctionnement des PDLCs micrométriques repose sur le phénomène de diffusion de la lumière et non sur une modification de l'indice effectif. Les études <sup>[50, 24]</sup> menées afin de relier les conditions de formation et la structure finale des PDLCs se basent sur des diagrammes de phases binaires représentant la miscibilité du cristal liquide avec le polymère. Les structures micrométriques semblent alors assez proches de l'équilibre thermodynamique pour être décrites par ces courbes rigoureusement vérifiées uniquement pour des systèmes totalement à l'équilibre. Caroline Grand<sup>[50]</sup> prend en compte le fait que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. En effet, Caroline Grand établit un lien entre la morphologie des structures de polymère et l'écart à l'équilibre du système. Cette démarche s'inscrit dans une description de phénomènes hors équilibre, comme les transitions de phases, introduite par Landau<sup>[3]</sup>.

Landau fait l'hypothèse qu'il est toujours possible de définir une fonction qui décrit l'état du système au cours de sa transformation. Il introduit le paramètre d'ordre  $\Delta$  et une énergie libre G(p,T) qu'il développe sur une base polynomiale.

$$G(p,T) = G0(p,T) + \alpha_1(p,T)\Delta + \alpha_2(p,T)\Delta^2 + \alpha_3(p,T)\Delta^3 + \dots$$
(4.1)

La description correcte du système revient alors à trouver le bon paramètre  $\Delta$  qui caractérise l'écart à l'équilibre ainsi que les coefficients  $\alpha_i$ .

Dans le cas de systèmes dont la taille des gouttes reste de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, le système reste bloqué par la rigidité du réseau polymère très loin de son état d'équilibre final. Dans ce cas la description thermodynamique par rapport à l'équilibre se justifie difficilement et la littérature ne propose pas à ce jour de description de la morphologie des matériaux étudiés durant ce travail de thèse.

La modélisation actuellement admise par la communauté dans le cadre de la formation des PDLCs, s'appuie sur des considérations plus moléculaires et cherche à décrire la séparation de phases comme un phénomène lié phénoménologiquement à la diffusion par la loi de Fick. Le flux moléculaire  $\overrightarrow{J}$  est alors relié aux variations de concentration  $\overrightarrow{\nabla c}$  linéairement par l'introduction d'un coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$ .

$$\vec{J} = -D_{eff}\vec{\nabla}c \tag{4.2}$$



FIG. 4.1 – Thermodynamique versus Cinétique

La structuration des domaines de cristal liquide au sein de la matrice résulte de la compétition entre deux aspects antagonistes d'un même processus : la thermodynamique, d'une part, qui conduit lentement vers une démixtion du système en deux phases macroscopiques ; la cinétique, d'autre part, qui solidifie le polymère et tente de bloquer le système. En ajustant la position relative du point de gel cinétique et l'avancement de la séparation de phase thermodynamique, certaines conditions expérimentales assurent la formation de structures ouvertes ou fermées de tailles variées.

Ce type de description est issu des modèles initialement développés pour analyser l'enregistrement holographique dans des films de photopolymères. Cette approche est adaptée au cas des H-PDLCs par l'introduction d'un coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  qui décroît avec le taux de réticulation et donc avec le temps traduisant ainsi le gel cinétique du réseau. Le paragraphe 4.2 introduit une formulation complète de ce modèle qui sera noté ici : "modèle limité par la diffusion". La stabilité intrinsèque des équations de diffusion<sup>1</sup> et l'introduction de quelques paramètres numériques d'ajustement confèrent à ce modèle un très bon accord avec l'expérience.

Ce modèle uniquement diffusif, ne traduit nullement le changement de miscibilité du cristal liquide avec la matrice lorsque le monomère se transforme en polymère. Or cette évolution des interactions entre les solutés du mélange reste le moteur principal de la séparation de phases. L'utilisation de la loi de Fick pose un autre problème théorique. En effet le fait que le flux soit opposé au gradient de concentration  $(D_{eff} > 0)$  fait de cette loi un phénomène intrinsèquement modérateur. Ainsi toute fluctuation initiale de concentration devrait dispa-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Des équations de type diffusion ne présentent en l'absence de sources aucun caractère pathologique. En particulier l'absence de singularité dans les solutions autorise complètement le développement des solutions sur la base de fonctions exponentielles complexes.

raître et non pas conduire à une séparation de phases comme c'est clairement le cas dans les PDLCs. Ce paradoxe est partiellement levé dans le modèle limité par la diffusion au prix d'une incohérence des hypothèses qui n'appliquent la loi de Fick qu'aux seules molécules de monomère sans tenir compte des molécules de cristal liquide. D'un point de vue expérimental, le modèle limité par la diffusion, s'il décrit très bien la formation d'un réseau ne permet pas d'expliquer la structure fine de gouttelettes observée dans les films notamment lorsque l'éclairement UV est spatialement uniforme, ni même le phénomène de mûrissement.

Deux approches des matériaux PDLC existent donc aujourd'hui. Pour la plus ancienne, l'aspect thermodynamique prévaut dans la description de structures où la taille caractéristique est de plusieurs microns et où le système a pu, finalement, quasiment atteindre l'équilibre thermodynamique avant d'être gelé; dans ce cas, la cinétique de durcissement du polymère joue un rôle mineur. Le modèle le plus récent reprend l'approche utilisée pour la description des photopolymères et prédit correctement l'inscription de réseaux HPDLC. Ce modèle basé sur la loi de Fick fait totalement abstraction du moteur thermodynamique de la séparation de phases et ne décrit nullement la structure fine des films.

Le paragraphe 4.3 tentera de proposer une description plus complète permettant d'inclure dans une même formulation ces deux visions du même problème.

# 4.2 Modèle limité par la diffusion

Le modèle admis de formation des réseaux holographiques basés sur la dispersion de cristal liquide au sein d'une matrice polymère est hérité de la description phénoménologique propre à la formation de réseaux d'indice dans les photopolymères. Une synthèse présentée initialement au SPIE 2003<sup>[51]</sup> permet de rappeler succinctement ce formalisme qui décrit l'évolution des fractions volumiques de polymère  $\phi_p$ , de monomère  $\phi_m$  et de cristal liquide  $\phi_c$ .

### 4.2.1 Modèle

Des radicaux libres sont générés par l'absorption d'un photon via un photo-initiateur ou un couple photo-amorceur / co-amorceur[36, 51]. Les fonctions thiol absorbent dans l'UV, en ce sens, il s'agit d'un photopolymère "intrinsèque". A l'inverse, les mélanges acrylates ne sont pas sensibles à l'irradiation lumineuse. L'adjonction d'un colorant associé à un coamorceur permet de générer *in situ* des radicaux libres qui amorcent alors la réaction de polymérisation.

La concentration en radicaux libres  $\Phi_s(t)$  suit alors une loi de type "système à deux états".

$$\Phi_s(t) = \Phi_s(\infty) + (\Phi_s(0) - \Phi_s(\infty))e^{-aIt}$$
(4.3)

Le paramètre *a* dépend de la section efficace d'absorption et du rendement quantique du colorant et peut être mesuré expérimentalement par des techniques de spectroscopie de fluorescence <sup>[23]</sup>. Il en va de même pour la concentration finale  $\Phi_s(\infty)$ .

La fraction volumique en colorant (<  $10^{-2}$ ) est supposée négligeable devant celles des constituants majoritaires. La conversion du monomère en polymère peut alors être décrite par la croissance de chaînes longues décrite au paragraphe 4.4.1. Une hypothèse usuelle consiste à considérer que les concentrations en radicaux libres restent faibles et stationnaires durant la transformation du monomère. Ces hypothèses reprises par Lawrence <sup>[17]</sup> et détaillées au paragraphe 4.5.1, conduisent à un taux de conversion local  $q = \frac{d\phi_m}{dt}$  de type :

$$q = -\phi_m \sqrt{RaI(\Phi_s(0) - \Phi_s(\infty))e^{-aIt}}$$
(4.4)

Ce rendement reste une fonction de l'intensité d'éclairement I, de la fraction volumique de monomère  $\phi_m$ , de la fraction volumique de radicaux libres ainsi que de la constante de temps d'absorption "a" et du taux de polymérisation instantanée<sup>2</sup>  $R = \frac{k_p^2}{k_{\star}}$ .

La distance de Van der Waals typique des écarts entre molécules dans la phase liquide est 50% plus longue que la liaison carbone-carbone, ce qui conduit lorsqu'une molécule de monomère est incorporée à une chaîne polymère à un rétreint du système. La fraction volumique de lacune ainsi formée avec une constante de relaxation  $k_H$  est notée  $\phi_H$  et représente une compression volumique d'un facteur  $\beta$ .

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Le paragraphe 4.4.1 montrera que la polymérisation de chaînes longues peut se ramener à trois constantes :  $k_i$ , constante d'amorçage ici incluse dans a,  $k_p$ , constante de vitesse de propagation des chaînes et  $k_t$ , constante de vitesse de terminaison des chaînes.

L'objectif étant de décrire la formation de réseaux, l'intensité d'illumination est supposée suivre une loi du type  $I = I_0(\frac{1+\cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2})$  et le système suivre la loi de Fick.

$$\frac{d\phi_m}{dt} = -\phi_m \sqrt{RaI_0(\Phi_s(0) - \Phi_s(\infty))e^{-aI_0t}} \left(\frac{1 + \cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{d}{dz} \left(D_m \frac{d\phi_m}{dz}\right) - \frac{\phi_m}{\phi_p + \phi_m} \frac{d\phi_H}{dt} 
\frac{d\phi_p}{dt} = \phi_m \sqrt{RaI_0(\Phi_s(0) - \Phi_s(\infty))e^{-aI_0t}} \left(\frac{1 + \cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{d}{dz} \left(D_p \frac{d\phi_p}{dz}\right) - \frac{\phi_p}{\phi_p + \phi_m} \frac{d\phi_H}{dt} 
\frac{d\phi_H}{dt} = \beta\phi_m \sqrt{RaI_0(\Phi_s(0) - \Phi_s(\infty))e^{-aI_0t}} \left(\frac{1 + \cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} - k_H \phi_H$$
(4.5)

- Les membres de gauche de ce système représentent la variation temporelle des fractions volumiques,
- Les premiers termes du membre de droite rendent compte de la création ou de la consommation des espèces par la réaction de polymérisation,
- Les termes faisant apparaître des dérivations spatiales représentent les effets de diffusion de Fick,
- Les termes fonction de  $\phi_H$  traduisent le rétreint dû à la polymérisation. Sans qu'aucune justification ne soit présentée<sup>[51]</sup>, l'hypothèse est faite d'une cinétique du premier ordre pour le rétreint. Le modèle suppose également de manière implicite que cet effet est pondéré par les fractions volumiques de polymère et de monomère.

# 4.2.2 Limitations du modèle

Certaines d'hypothèses sont alors mentionnées pour simplifier le système sans autre justification que le bon accord des résultats finaux avec les expériences. Ainsi, les coefficients de diffusion sont supposés indépendants de l'espace voire même nuls dans le cas de  $D_p$ . Les termes en  $\frac{d\phi_p}{dt}$  sont également négligés. Enfin une forme analytique est proposée pour  $D_m$  qui assure le gel du réseau :  $D_m = D_{\infty} + (D_0 - D_{\infty})e^{-\gamma\phi_{p0}(t)}$  où  $\phi_{p0}(t)$  est la moyenne spatiale de la fraction volumique de polymère.

Cette forme adoptée pour  $D_{eff}$  est assez peu justifiée mais apparaît indispensable pour introduire le gel cinétique du système. Il est intéressant de noter qu'entre les références  $^{[52, 49]}$  et la référence  $^{[36]}$ , les auteurs qui développent le même modèle ont jugé utile de prendre une forme pour  $D_{eff}$  qui ne s'annule pas aux temps longs mais décroît simplement  $D(t) = (D_o - D_\infty)e^{-\alpha t} + D_\infty$ . En effet lorsque le réseau polymère est bloqué, la séparation de phase macroscopique ne peut plus s'opérer mais sur le plan moléculaire le cristal liquide peut continuer à diffuser. En d'autres termes, les murs de polymère n'ont pas besoin d'être imperméables aux molécules de cristal liquide pour que les flux moyens soient nuls<sup>3</sup>. Ce problème vient d'une confusion entre coefficient de diffusion moléculaire et mobilité moléculaire. Ces deux grandeurs sont liées mais pas égales.

A partir de la répartition finale en cristal liquide, l'efficacité de diffraction du réseau obtenu peut être calculée et comparée à la valeur expérimentale<sup>[36]</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Si une bouteille reste ouverte, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la diffusion gazeuse au niveau du goulot peut autoriser l'échange de molécules avec l'extérieur  $D_{eff} \neq 0$  mais la contenance finie de la bouteille assure que les flux entrant et sortant se compensent parfaitement.



FIG. 4.2 – Efficacité de diffraction en fonction du temps.

(a) Données expérimentales. (b) Données calculées.  $I_0 = 24 \ mW/cm^2$  (cercles(a),ligne continue(b)).  $I_0 = 4.4 \ mW/cm^2$  (carré(a),ligne pointillée(b)).

Ce modèle limité par la diffusion peut être décrit dans un cadre plus large de séparation de phases qui sera développé au paragraphe 4.3. Il sera montré par exemple, que le même formalisme peut être obtenu en faisant des hypothèses semblables. Enfin, une discussion de ces hypothèses montrera les limites théoriques de cette description basée sur la loi de Fick sans pour autant remettre en cause les excellents résultats obtenus dans le cadre de cette vision qui exclut complètement le moteur thermodynamique de la séparation de phase. Les limitations majeures restent :

- La non prise en compte de la thermodynamique et l'absence de sensibilité du modèle à l'affinité chimique des composants,
- Si  $I_0 = 0$  le modèle devient purement diffusif et conduit à une homogénéisation du mélange et non à sa séparation.

# 4.3 Modèle de diffusion généralisée

### 4.3.1 Hypothèses

Ce travail cherche à réconcilier les points de vue thermodynamique et cinétique au sein d'un même formalisme. Dans le cadre du modèle mis en place, les interactions physicochimiques entre solutés retrouvent le rôle moteur qu'elles occupent dans le mécanisme de séparation de phases mais ne sont plus seules responsables de l'état final du système. En effet, la cinétique de réticulation va tendre à bloquer la séparation de phases dans un état intermédiaire entre la phase initiale parfaitement homogène et la phase thermodynamiquement stable qui tendrait à présenter deux sous-systèmes non miscibles, l'un très riche en cristal liquide l'autre en polymère.

La diffusion moléculaire est une approche phénoménologique qui s'appuie sur des considérations précises : une molécule va toujours chercher à minimiser son énergie, représentée rigoureusement par le potentiel chimique. Le paragraphe 4.3.3 montrera comment relier cette "force thermodynamique" avec la fonction d'état  $\Delta G$  décrite par les diagrammes binaires usuels. Le cas de la loi de Fick peut alors être traîté comme un cas particulier où toutes les interactions chimiques entre molécules sont négligées et qui ne peut pas conduire à une description correcte de la séparation de phases.

La description développée ici tente d'expliquer un phénomène hors équilibre, les évolutions seront néanmoins considérées comme quasistatiques, c'est à dire qu'il sera toujours possible de définir les fonctions d'état au cours de la transformation. Dans la mesure où le modèle tente de formaliser un mécanisme de séparation de phases observé afin de mieux maîtriser l'influence des différentes interactions moléculaires, les couplages de type thermo-conductif ou conducto-entropique seront totalement négligés. Ils pourraient être pris en compte mais alourdiraient ici le formalisme sans apporter d'éléments nouveaux à la compréhension des forces mises en oeuvre.

Enfin, le polymère sera traité comme une phase unique dont le taux de réticulation peut évoluer mais où la polydispersité des chaînes ne sera pas prise en compte. Comme précédemment, tenir compte des chaînes de longueurs variées serait possible et reviendrait à considérer autant de solutés qu'il y a de chaînes différentes, cela n'apporterait pas d'éléments nouveaux pour la compréhension.

Le système reste constitué uniquement de trois espèces chimiques aussi nommées solutés ou composants du mélange : le monomère, le polymère et le cristal liquide ; il sera possible dans le formalisme développé d'introduire d'autres constituants par la suite. Un raisonnement basé sur des notions de mécanique des fluides montrera que les écoulements considérés ici sont pilotés uniquement par la diffusion. Le formalisme de Onsager assure la mise en place des équations régissant la création de flux de matière et la conservation du volume total. Les évolutions ne tiennent pas compte ici d'éventuelles variations de densité. Ces variations décrites au paragraphe 4.2 ou lors de l'enregistrement de photopolymères pourront être prises en compte en introduisant le composé "fictif" que sont les lacunes.

### Définition des variables

- Les indices p, m et c représentent respectivement des grandeurs liées au polymère, au monomère et au cristal liquide.
- $-\overrightarrow{V}_i$  et  $\phi_i$  sont respectivement la vitesse et la fraction volumique prise au sens euliérien, c'est à dire  $V = V(\overrightarrow{r}, t)$ . Le flux volumique, c'est à dire le volume de chaque constituant traversant une surface élémentaire pendant un intervalle de temps élémentaire, pour i = p, m, c est défini.

$$\overrightarrow{J}_i = \phi_i \overrightarrow{V}_i \tag{4.6}$$

- Pour chaque constituant, est défini le volume molaire  $\bar{v}_i$ . Ce volume est constant pour le cristal liquide et le monomère, et dépend en toute rigueur du mécanisme de polymérisation dans le cas du polymère.
- $-\rho$  est la masse volumique et P la pression hydrostatique.
- La polymérisation est activée par un rayonnement U.V.; l'intensité locale de ce rayonnement est notée  $I(\overrightarrow{r}, t)$ .

### Représentation des systèmes ternaires

La paramétrisation d'un mélange binaire, se fait par une seule variable, le système ne possède qu'un seul degré de liberté. Si le système est composé de polymère et de monomère seulement, la conservation de la matière assure dans ce cas  $\phi_p + \phi_m = 1$  et toutes les fonctions se représentent sur un axe unique.

Pour les systèmes ternaires, qui possèdent deux degrés de libertés, les fonctions sont représentées par des surfaces. Il est alors possible d'utiliser les axes présentés sur la figure 4.3.

L'inconvénient majeur de cette paramétrisation tient à la disymétrisation des variables qu'elle introduit. L'exemple précédent permet une lecture simple en fonction des valeurs de  $\phi_m$  et  $\phi_p$  mais ne permet pas de connaître simplement  $\phi_c$ .

Une représentation plus astucieuse des diagrammes ternaires se base sur une propriété intrinsèque des triangles équilatéraux. Soit un triangle équilatéral de  $\cot \acute{e} \frac{2}{\sqrt{3}}$  et un point A. Les projections orthogonales (P,M et C) de A sur les cotés du triangle vérifient $||\overrightarrow{AP}|| + ||\overrightarrow{AM}|| + ||\overrightarrow{AC}|| = 1$ .

Si l'on considère que le point A est caractéristique d'un mélange ternaire. Les distances de A aux cotés du triangle correspondent aux fractions volumiques  $\phi_i$ . La propriété intrinsèque des triangles équilatéraux assure alors la conservation du volume.

La représentation qui sera adoptée ici repose sur une projection des fonctions dans un repère triangulaire comme l'illustre la figure 4.5.



FIG. 4.3 – Représentation d'un système à 2 degrés de liberté.

- Le point A est caractéristique d'un mélange doublement dégénéré. Le mélange ne contient que du monomère.
- Le point B correspond à un mélange dégénéré une fois. C'est en fait un mélange binaire de polymère et de monomère.
- Pour le point C,  $\phi_p = 0.3$ ,  $\phi_m = 0.2$  et  $\phi_c = 0.5$ .

La partie grisée correspond à une zone inaccessible au mélange puisque  $\phi_m + \phi_p > 1$ .



FIG. 4.4 – Diagramme ternaire.

- Le point A est caractéristique d'un mélange doublement dégénéré. Le mélange ne contient que du monomère.
- Le point B correspond à une mélange dégénéré deux fois. C'est en fait un mélange binaire 66% de polymère et 33 % de cristal liquide.
- Le point C correspond à  $\phi_p = \phi_m = 0.25$  et  $\phi_c = 0.5$ .



FIG. 4.5 – Exemple de représentation.

### 4.3.2 Equation mécanique

Une estimation de l'ordre de grandeur du nombre de Reynolds  $Re = \frac{\rho VL}{\eta}$  va permettre d'identifier le régime hydrodynamique à considérer. La viscosité du composé est notée  $\eta$ , L représente la taille caractéristique de la perturbation de l'écoulement et V la vitesse de cet écoulement.

Il va être démontré que le nombre de Reynolds est faible. Dans la suite , les ordres de grandeur surestiment volontairement Re afin de le majorer. Le chapitre 3 montre que les molécules ne migrent pas sur une distance supérieure à quelques  $\mu m$  pour une durée d'enregistrement de quelques secondes.  $V = 1\mu m.s^{-1}$  est pris comme limite supérieure. Les gouttes ont des tailles nettement plus faibles que  $1\mu m$  ce qui assure que l'écoulement s'effectue avec une échelle de perturbation nettement inférieure à  $L = 1\mu m$ . Le composé le moins visqueux reste le cristal liquide avec une viscosité nettement inférieure à  $\eta = 1Pa.s$ , enfin la masse volumique typique des liquides considérés demeure voisine de  $1000 kg.m^{-3}$ , il vient.

$$Re << 10^{-9}$$

Cette analyse très simple assure que dans le cas d'une migration des solutés conduisant à la formation des structures polymère/cristal liquide, la cinétique de séparation de phases est largement contrôlée par les phénomènes de diffusion.<sup>4</sup>

Il a été montré au paragraphe 1.4.1 que la structure finale des matériaux PDLC résultait d'un compromis entre la thermodynamique qui tendait à séparer les constituants du mélange et la cinétique de réticulation qui en bloquant le réseau, "gelait" le mélange dans un état métastable. Le paragraphe suivant introduit la notion de force d'origine thermodynamique et le formalisme de Onsager qui permettra de traduire à la fois l'origine thermodynamique de la séparation de phases ainsi que la perte de la mobilité due à la polymérisation.

### 4.3.3 Forces d'origine thermodynamique

La transformation suit un chemin quasistatique ce qui permet de définir une enthalpie libre. Dans le cas d'une transformation à P, V, T fixés, l'enthalpie libre constitue un potentiel d'état que l'évolution thermodynamique va chercher à minimiser. A ce stade, aucune hypothèse n'est formulée quant à la forme de G. Il s'agit simplement d'une fonction des variables du système.

$$G = G(\phi_p, \phi_m, \phi_c, t)$$

Cette enthalpie libre permet alors de définir, pour chaque composé du mélange, son potentiel chimique  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_k \neq i}$ . Le potentiel chimique traduit l'affinité d'un soluté avec le milieu. Ainsi lorsqu'une particule se déplace sous l'action de forces d'origine chimique :  $\vec{f}$ , sur une distance  $d\vec{r}$  le travail peut être calculé pour le système  $dW_{syst} = \mu_f(\vec{r} + d\vec{r}) - \mu_i(\vec{r})$ ou pour la particule  $dW_{part} = -dW_{syst} = \vec{f} \cdot d\vec{r}$ . L'équivalent d'une force thermodynamique appliquée par le système chimique sur une particule apparaît.

$$\overrightarrow{f}_{\Sigma_{\chi} \to i}^{thermo} = -\overrightarrow{\nabla}\mu_i$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Cette analyse extrêmement simple confirme qu'à l'échelle moléculaire et jusqu'à des échelles largement supra moléculaires telles que des cellules ou des systèmes de petites tailles par exemple, la relation fondamentale de la mécanique n'est pas  $F = m\gamma$  mais bien  $F = \mu V$  comme le croyaient déjà les Grecs durant l'Antiquité.

Les variables  $\phi_p, \phi_m, \phi_c$  étant liées, pour un instant t fixé, G ne dépend que de deux variables. En choisissant de décrire le système en fonction des fractions volumiques de monomère et de cristal liquide, il est montré en annexe 7.2.1 que si g est l'enthalpie libre volumique (G/V):

$$\frac{\mu_p}{\bar{v}_p} = -\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m - \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \phi_c$$

$$\frac{\mu_m}{\bar{v}_m} = \frac{\delta g}{\delta \phi_m} (1 - \phi_m) - \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \phi_c$$

$$\frac{\mu_c}{\bar{v}_c} = -\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} (1 - \phi_c)$$
(4.7)

Les forces thermodynamiques que le système chimique  $\Sigma_{\chi}$  applique aux  $n_p$  particules de polymère contenues dans le volume élémentaire V s'écrivent :

$$\overrightarrow{F}_{\Sigma_{\chi} \to p} = -\frac{n_p}{V} \overrightarrow{\nabla} \mu_p \tag{4.8}$$

En remarquant que  $\frac{n_p}{V} = \frac{\phi_p}{\bar{v}_p}$  et en reportant dans 4.7 il vient

$$\vec{F}_{\Sigma_{\chi} \to p} = \phi_p \vec{\nabla} (\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \phi_c)$$
  
$$\vec{F}_{\Sigma_{\chi} \to m} = \phi_m \vec{\nabla} (-\frac{\delta g}{\delta \phi_m} (1 - \phi_m) + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \phi_c)$$
  
$$\vec{F}_{\Sigma_{\chi} \to c} = \phi_c \vec{\nabla} (\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m - \frac{\delta g}{\delta \phi_c} (1 - \phi_c))$$
(4.9)

Il est important de noter que les forces  $\overrightarrow{F}_{\Sigma_{\chi} \to i}$  ne sont pas des forces intérieures au sens de la mécanique classique. L'analyse faite au paragraphe 4.3.2 inclut les forces d'origine thermodynamique dans  $\overrightarrow{f}_{intérieure}$  car elles sont d'origine chimique et donc interne. Il est montré en annexe (7.2.2) que la somme des forces appliquées par le système chimique sur un volume élémentaire V n'est pas nulle.

$$\overrightarrow{F}_{\Sigma_{\chi}->V} = \frac{\delta g}{\delta \phi_m} \overrightarrow{\nabla} \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \overrightarrow{\nabla} \phi_c$$
(4.10)

Il est intéressant de calculer le travail de cette force lorsque le volume élémentaire V se déplace de  $d\overrightarrow{r}$ 

$$\begin{aligned} \frac{dW}{V} &= \overrightarrow{F}_{\Sigma_{\chi} \to V} \cdot d\overrightarrow{r} \\ &= \frac{\delta g}{\delta \phi_m} \overrightarrow{\nabla} \phi_m \cdot d\overrightarrow{r} + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \overrightarrow{\nabla} \phi_c \cdot d\overrightarrow{r} \end{aligned}$$

par définition  $\nabla \phi_m d\vec{r} = \delta \phi_m$ 

$$= \frac{\delta g}{\delta \phi_m} \delta \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \delta \phi_c = \delta g$$

Le travail fourni par le système chimique correspond naturellement à l'abaissement de son "énergie" totale. Il est donc possible d'introduire l'équivalent d'une force thermodynamique appliquée sur les molécules du mélange qui pourra conduire à la séparation de phases. La description complète s'inscrit dans le cadre du formalisme de Onsager présenté au paragraphe suivant.

## 4.3.4 Formalisme de Onsager

Le paragraphe 4.3.2 montre que la séparation de phases qui conduit à la formation de PDLC peut être décrite par des équations de diffusion. La description de phénomènes thermodynamiques hors équilibre reste aujourd'hui extrêmement délicate. L'hypothèse est faite d'une évolution quasi-statique, c'est à dire sans divergence des fonctions d'état, le formalisme de la thermodynamique linéaire est donc retenu.

Lorsqu'une grandeur extensive n, la quantité de matière par exemple, n'est pas répartie uniformément au sein d'un système, l'énergie libre n'est pas uniforme non plus. Le système global peut donc évoluer vers un minimum de son énergie totale en laissant un courant de matière J apparaître. Onsager propose de relier linéairement les courants J aux forces généralisées que sont  $\overrightarrow{\nabla} \frac{\partial G}{\partial n}$ .

La section 4.3.3 a introduit cette notion de force thermodynamique. Les  $J_i$  sont les flux de fraction volumique, les gradients de potentiels chimiques apparaissent comme les forces généralisées conjuguées de la quantité de matière. Raisonner sur les fractions volumiques conduit à considérer  $\frac{\mu_i}{v_i}$ .

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{J}_p \\ \overrightarrow{J}_m \\ \overrightarrow{J}_c \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} M_{pp} & M_{pm} & M_{pc} \\ M_{mp} & M_{mm} & M_{mc} \\ M_{cp} & M_{cm} & M_{cc} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{\nabla} \frac{\mu_p}{v_p} \\ \overrightarrow{\nabla} \frac{\mu_m}{v_m} \\ \overrightarrow{\nabla} \frac{\mu_c}{v_c} \end{pmatrix}$$
(4.11)

La conservation du volume en imposant  $\phi_p + \phi_m + \phi_c = 1$  assure que les trois potentiels chimiques sont liés et l'équation 4.7 permet d'écrire :

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{J}_{p} \\ \overrightarrow{J}_{m} \\ \overrightarrow{J}_{c} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} M_{pp} & M_{pm} & M_{pc} \\ M_{mp} & M_{mm} & M_{mc} \\ M_{cp} & M_{cm} & M_{cc} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{\nabla} (-\frac{\delta g}{\delta \phi_{m}} \phi_{m} - \frac{\delta g}{\delta \phi_{c}} \phi_{c}) \\ \overrightarrow{\nabla} (\frac{\delta g}{\delta \phi_{m}} (1 - \phi_{m}) - \frac{\delta g}{\delta \phi_{c}} \phi_{c}) \\ \overrightarrow{\nabla} (-\frac{\delta g}{\delta \phi_{m}} \phi_{m} + \frac{\delta g}{\delta \phi_{c}} (1 - \phi_{c})) \end{pmatrix}$$
(4.12)

Onsager a montré qu'à l'échelle microscopique les équations de la mécanique restent réversibles et que cette microréversibilité conduit à la relation dite de "Onsager". Cette relation est à la base de toute la thermodynamique linéaire des systèmes hors équilibre et prédit que quel que soit le couple (i, j) de composés, <sup>5</sup>

$$M_{ij} = M_{ji} \tag{4.13}$$

Il est dès lors possible d'écrire le flux total  $J = J_p + J_m + J_c$  qui est pris nul pour assurer la conservation de la matière.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Lars Onsager(1903-1976) avait la charge de la chaire de chimie théorique fondée par Gibbs à l'université de Yale. Il obtient en 1968 le prix Nobel de Chimie entre autres pour l'introduction de la notion de microréversibilité .

$$\vec{0} = \left(\phi_m (M_{pp} + M_{cc} + M_{pm} + 2M_{pc} + M_{cm}) + (1 - \phi_m)(M_{mm} + M_{pm} + M_{cm})\right) \vec{\nabla} \left(-\frac{\partial g}{\partial \phi_m}\right) - (M_{pp} + M_{mm} + M_{cc} + 2M_{pm} + 2M_{pc} + 2M_{cm}) \frac{\partial g}{\partial \phi_m} \vec{\nabla} \phi_m + \left(\phi_c (M_{pp} + M_{mm} + 2M_{pm} + M_{pc} + M_{cm}) + (1 - \phi_c)(M_{cc} + M_{pc} + M_{cm})\right) \vec{\nabla} \left(\frac{\partial g}{\partial \phi_c}\right) + (M_{pp} + M_{mm} + M_{cc} + 2M_{pm} + 2M_{pc} + 2M_{cm}) \frac{\partial g}{\partial \phi_m} \vec{\nabla} \phi_c$$
(4.14)

Cette relation doit rester vraie quelles que soient les fonctions g,  $\phi_m$ ,  $\phi_c$ . Les coefficients de mobilité  $M_{ij}$  sont donc liés.

$$\begin{pmatrix}
0\\0\\0\\0\\0\\0\\0
\end{pmatrix} = \begin{bmatrix}
1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 1\\
0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1\\
1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2\\
1 & 1 & 0 & 2 & 1 & 1\\
0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1\\
1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2
\end{bmatrix}
\begin{pmatrix}
M_{pp}\\M_{mm}\\M_{cc}\\M_{pm}\\M_{pc}\\M_{cm}\end{pmatrix}$$
(4.15)

Se système comporte seulement 3 degrés de liberté. Les termes de mobilité peuvent s'exprimer sur la base de termes de mobilité croisés.

$$M_{pp} = -(M_{pm} + M_{pc}) M_{mm} = -(M_{pm} + M_{cm}) M_{cc} = -(M_{pc} + M_{cm})$$
(4.16)

Les coefficients de mobilité peuvent être atteints expérimentalement, et dépendent intrinsèquement des fractions volumiques du système, ce sont des fonctions de l'espace. Albert Einstein établit le premier la liaison entre ces coefficients de mobilité et les coefficients de diffusion.

$$D_{ij} = \frac{\partial^2 G}{\partial \phi_i \partial \phi_j} M_{ij} \tag{4.17}$$

Les relations 4.17 et 4.16 lient les coefficients de diffusion.

$$D_{pp} = D_{pc} \left(\frac{\frac{\partial^2 G}{\partial \phi_p^2}}{\frac{\partial^2 G}{\partial \phi_p \partial \phi_c}}\right) + D_{pm} \left(\frac{\frac{\partial^2 G}{\partial \phi_p^2}}{\frac{\partial^2 G}{\partial \phi_m \partial \phi_p}}\right)$$
(4.18)

Cette relation montre que si  $D_{pc}$  et  $D_{pm}$  sont supposés constants,  $D_{pp}$  dépend a priori de  $\Phi_m$  et  $\phi_c$ . Dans la suite, seuls les coefficients de mobilité seront utilisés.

#### Expression des flux

Les éléments de calculs rappelés en annexe 7.2.3 soulignent l'importance de distinguer trois domaines de concentration.

- L'intérieur strict du triangle des concentrations où deux fractions volumiques sont libres. Dans notre cas  $\phi_m$  et  $\phi_c$ .
- Les bords du triangle sans les sommets où seulement une des fractions volumiques est libre. Dans notre  $\phi_m$  ou  $\phi_c$ .
- Les sommets où la composition correspond à une phase pure.

റാ

Lorsque le mélange ternaire n'est pas dégénéré, c'est à dire que le point caractéristique de la concentration du mélange se situe dans l'intérieur strict du triangle des concentrations, les fonctions thermodynamiques s'expriment par rapport à deux variables de fraction volumique. Ici  $\phi_m, \phi_c$ .

$$\vec{J}_{p} = M_{pm}(\vec{\nabla}\mu_{m} - \vec{\nabla}\mu_{p}) + M_{pc}(\vec{\nabla}\mu_{c} - \vec{\nabla}\mu_{p})$$

$$= M_{pm}(\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{m}^{2}}\vec{\nabla}\phi_{m} + \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}}\vec{\nabla}\phi_{c}) + M_{pc}(\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}}\vec{\nabla}\phi_{c} + \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}}\vec{\nabla}\phi_{c}) \qquad (4.19)$$

$$\vec{J}_{m} = M_{pm}(\vec{\nabla}\mu_{p} - \vec{\nabla}\mu_{m}) + M_{mc}(\vec{\nabla}\mu_{c} - \vec{\nabla}\mu_{m})$$

$$= M_{pm} \left( -\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m^2} \overrightarrow{\nabla} \phi_m - \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c \partial \phi_m} \overrightarrow{\nabla} \phi_c \right) + M_{cm} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c^2} \overrightarrow{\nabla} \phi_c + \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c \partial \phi_m} \overrightarrow{\nabla} \phi_m - \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m^2} \overrightarrow{\nabla} \phi_m - \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c \partial \phi_m} \overrightarrow{\nabla} \phi_c \right)$$
(4.20)

$$\overline{J}_{c} = M_{cm}(\overline{\nabla}\mu_{p} - \overline{\nabla}\mu_{c}) + M_{pc}(\overline{\nabla}\mu_{m} - \overline{\nabla}\mu_{c}) 
= M_{cm}(-\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}}\overline{\nabla}\phi_{c} - \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}}\overline{\nabla}\phi_{m} + \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}}\overline{\nabla}\phi_{m} + \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}}\overline{\nabla}\phi_{c}) 
+ M_{pc}(-\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}}\overline{\nabla}\phi_{c} - \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}}\overline{\nabla}\phi_{m})$$
(4.21)

Lorsque l'un des composés disparaît, c'est à dire que le point caractéristique de la composition du système se trouve sur l'un des bords du triangle, le système d'équations 4.30n'est plus valable. Par exemple si le monomère disparaît, il reste possible de définir le flux d'interdiffusion du polymère dans le cristal liquide en l'absence de monomère  $\vec{J}_n^{\phi_m=0}$ , mais celui-ci ne peut plus être fonction de  $\overrightarrow{\nabla}\mu_m$  car le potentiel chimique du monomère n'est pas défini dans ce mélange ou seuls coexistent le polymère et le cristal liquide. Il convient alors d'utiliser le prolongement de q par continuité comme cela est montré dans l'annexe 7.2.3.

$$\vec{J}_{p}^{\phi_{m}=0} = M_{pc} (\vec{\nabla} \mu_{c} - \vec{\nabla} \mu_{p}) = M_{pc} (\vec{\nabla} (\frac{\partial g}{\partial \phi_{c}})_{\phi_{m}=0} (1 - \phi_{c}) - \vec{\nabla} (\frac{\partial g}{\partial \phi_{c}})_{\phi_{m}=0} \phi_{c})$$

$$(4.22)$$

Quelle que soit la forme prise par les coefficients de mobilité mutuelle entre un composé i et un composé j, ces coefficients s'annulent dans le cas d'une phase pure et assurent que

$$\overrightarrow{J}_{i}^{\phi_{j\neq i}=0} \stackrel{\text{et }}{=} \phi_{k\neq i}=0 \tag{4.23}$$

Le cas d'un mélange ternaire doublement dégénéré c'est à dire d'une phase unique apparaît donc directement comme la limite du cas précédent. Il sera montré au paragraphe 4.4.4 que pour toute une classe de coefficients de mobilité, le cas du système dégénéré en mélange binaire peut également être traité par un passage à la limite dans les expressions valables pour un mélange ternaire vrai.

# 4.3.5 Formulation générale du mécanisme de séparation de phase

#### Lois de conservation

Le modèle qui est développé ici fait l'hypothèse d'une conservation du volume. Comme le montre le paragraphe 4.3.1, une transformation à densité non constante reviendrait à ajouter des lacunes comme composant additionnel au mélange et à leur appliquer le même traitement que les autres espèces chimiques.

$$\vec{J}_{p} + \vec{J}_{m} + \vec{J}_{c} = \vec{0}$$

$$\phi_{p} + \phi_{m} + \phi_{c} = 1$$
(4.24)

Le nombre total de molécules de cristal liquide se conserve, ce qui permet d'écrire l'équation de conservation de la masse.

$$\frac{\partial \phi_c}{\partial t} = -\operatorname{div}(\overrightarrow{J}_c) \tag{4.25}$$

Le cas du monomère et du polymère s'avère plus délicat dans la mesure ou il y a transformation du monomère en polymère. Les modèles usuels font l'hypothèse d'un taux de transformation du monomère local, c'est à dire qui dépend uniquement de l'illumination et des concentrations respectives en polymère et en monomère en ce même point.

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = -\operatorname{div}(\overrightarrow{J}_m) + q(I, \phi_m, \phi_p) 
\frac{\partial \phi_p}{\partial t} = -\operatorname{div}(\overrightarrow{J}_p) - q(I, \phi_m, \phi_p)$$
(4.26)

Cette écriture ne permettra jamais de décrire le fait qu'un monomère passe à l'état de radical libre sous illumination en  $\overrightarrow{r}$ , diffuse en  $\overrightarrow{r} + d\overrightarrow{r}$  puis s'additionne sur une chaîne polymère. L'équation 4.26 n'est donc plus valable si le temps de vie des radicaux libres n'est plus très court devant l'échelle de temps des phénomènes de diffusion. Dans la pratique le temps de vie des radicaux libres pour les systèmes thiol-ène (0.1 à 10 s) est comparable au temps caractéristique de diffusion des molécules. Les réactions ne pourront donc pas en toute rigueur être considérées comme locales. Le paragraphe 4.5.2 montre que le modèle limité par la diffusion fait également cette hypothèse implicitement .

(4.27)

D'un point de vue mécanique et thermodynamique, le polymère et le monomère sont des phases uniques. Les taux de transformation du monomère et de réticulation du polymère ne peuvent naturellement pas être définis à partir des seules grandeurs  $\phi_m$  et  $\phi_p$  mais doivent prendre en considération les fractions volumiques de radicaux libres  $\phi_m R_m$  et  $\phi_p R_p$ . Ces grandeurs scalaires sont donc des grandeurs supplémentaires définies localement et qui possèdent la propriété d'être advectées par la phase monomère ou la phase polymère. Ainsi le taux de monomères excités  $R_m$  par un photon suit une loi d'évolution.

$$\frac{\partial \dot{R}_m \phi_m}{\partial t} = -\text{div}(\dot{R}_m \overrightarrow{J}_m) + q_R(I, \phi_m, \phi_p, \dot{R}_m)$$

Avec la notation de l'équation 4.26, il vient

$$\begin{split} \stackrel{\bullet}{R}_{m} & (\frac{\partial \phi_{m}}{\partial t} + \operatorname{div}(\overrightarrow{J}_{m})) + \phi_{m} \frac{\partial R_{m}}{\partial t} = -\overrightarrow{J}_{m} \cdot \overrightarrow{\nabla} \stackrel{\bullet}{R}_{m} + q_{R}(I, \phi_{m}, \phi_{p}, \stackrel{\bullet}{R}_{m}) \\ \text{les relations 4.26 et 4.6 conduisent à} \\ & \frac{\partial \stackrel{\bullet}{R}_{m}}{\partial t} = -\overrightarrow{V}_{m} \cdot \overrightarrow{\nabla} \stackrel{\bullet}{R}_{m} + \frac{q_{R}(I, \phi_{m}, \phi_{p}, \stackrel{\bullet}{R}_{m}) - Rq(I, \phi_{m}, \phi_{p}, \stackrel{\bullet}{R}_{m})}{\phi_{m}} \end{split}$$

Ce type d'équation pourra donc être utilisé pour toute grandeur scalaire advectée par l'une des phases du mélange. Considérer la réaction comme locale revient à négliger le terme de convection  $\overrightarrow{V}_m$ .  $\overrightarrow{\nabla}R$ .

#### Equations de diffusion

Les équations de diffusion sont laissées sous une forme symétrique. Dans la pratique seulement deux combinaisons linéaires de ces trois équations suffisent à résoudre le système avec l'équation de conservation du flux.

Cas d'un mélange ternaire non dégénéré.

$$\vec{J}_{p} = M_{pm} \left( \frac{\partial^{2}g}{\partial \phi_{m}^{2}} \vec{\nabla} \phi_{m} + \frac{\partial^{2}g}{\partial \phi_{c} \partial \phi_{m}} \vec{\nabla} \phi_{c} \right) + M_{pc} \left( \frac{\partial^{2}g}{\partial \phi_{c}^{2}} \vec{\nabla} \phi_{c} + \frac{\partial^{2}g}{\partial \phi_{c} \partial \phi_{m}} \vec{\nabla} \phi_{m} \right)$$
(4.28)

$$\vec{J}_{m} = M_{pm} \left( -\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{m}^{2}} \vec{\nabla}\phi_{m} - \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}} \vec{\nabla}\phi_{c} \right) + M_{cm} \left( \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}} \vec{\nabla}\phi_{c} + \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}} \vec{\nabla}\phi_{m} - \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{m}^{2}} \vec{\nabla}\phi_{m} - \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}} \vec{\nabla}\phi_{c} \right)$$
(4.29)  
$$\vec{J}_{c} = M_{cm} \left( -\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}} \vec{\nabla}\phi_{c} - \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}} \vec{\nabla}\phi_{m} + \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{m}^{2}} \vec{\nabla}\phi_{m} + \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}} \vec{\nabla}\phi_{c} \right) + M_{pc} \left( -\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}} \vec{\nabla}\phi_{c} - \frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}\partial\phi_{m}} \vec{\nabla}\phi_{m} \right)$$
(4.30)

Cas d'un mélange ternaire dégénéré.

$$\overrightarrow{J}_{p}^{\phi_{m}=0} = M_{pc} \left(\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{c}^{2}}\right)_{\phi_{m}=0} \overrightarrow{\nabla}\phi_{c} = -\overrightarrow{J}_{c}^{\phi_{m}=0}$$

$$(4.31)$$

$$\vec{J}_{p}^{\phi_{c}=0} = M_{pm} \left(\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{m}^{2}}\right)_{\phi_{c}=0} \vec{\nabla}\phi_{m} = -\vec{J}_{m}^{\phi_{c}=0}$$

$$(4.32)$$

$$\vec{J}_{m}^{\phi_{p}=0} = -M_{pm} \left(\frac{\partial^{2}g}{\partial\phi_{m}^{2}}\right)_{\phi_{p}=0} \vec{\nabla}\phi_{m} = -\vec{J}_{c}^{\phi_{p}=0}$$

$$(4.33)$$

Equations de conservation

$$\vec{0} = \vec{J}_{p} + \vec{J}_{m} + \vec{J}_{c}$$

$$\frac{\partial \phi_{c}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{c})$$

$$\frac{\partial \phi_{m}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{m}) + q(\phi_{i}, \overset{\bullet}{R}_{i}, I...)$$

$$\frac{\partial \phi_{p}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{p}) - q(\phi_{i}, \overset{\bullet}{R}_{i}, I...)$$
(4.34)

Equations d'évolution d'un grandeure scalaire R advectée par m

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\overrightarrow{V}_m.\overrightarrow{\nabla}R + \frac{q_R - Rq}{\phi_m} \tag{4.35}$$

### Conclusion

Il s'agit ici d'un cadre formel qui a été développé. A ce stade, aucune hypothèse n'a besoin d'être émise sur la forme de l'enthalpie libre ou des coefficients de mobilité. Ces grandeurs sont fonctions des fractions volumiques de chaque soluté et par exemple du taux de réticulation du polymère. Cette mise en oeuvre fait l'objet des discussions du paragraphe 4.4.

# 4.3.6 Cas particulier d'un système biphasique : Equation de Cahn-Hilliard

Les domaines de la physique où interviennent les phénomènes de séparation de phases sont très variés et s'étendent de l'étude d'alliages métalliques à la diffusion de dopants dans des cristaux, la création de porteurs de charge dans les semiconducteurs ou dans des cristaux photoconducteurs, la démixtion de mélanges de polymères. Les équations basées uniquement sur la loi de Fick sont facilement appliquées aux cas où la diffusion se fait sans conservation de la densité de matière (diffusion d'ions interstitiels par exemple ou d'électrons), les mélanges de polymères se font, eux, généralement à volume constant. Dans le cas d'un mélange bi-phasique sans changement des propriétés chimiques, la formulation correcte est basée sur l'équation de Cahn-Hilliard qui décrit, dans le cas d'un mélange binaire partiellement miscible, l'évolution dans l'espace et dans le temps de la composition du système. Ce modèle fait uniquement l'hypothèse d'un frottement entre molécules d'espèces différentes et ne prend pas en compte l'évolution d'une des phases, par exemple sa polymérisation.

Une formulation classique de la théorie de Cahn-Hilliard pour un mélange bi-phasique introduit un seul paramètre M qui est la mobilité moléculaire entre le composé noté 1 et le composé noté 2. Cette mobilité relie la vitesse relative de 1 par rapport à 2  $\overrightarrow{V}_{12}$  à la force entre 1 et 2  $\overrightarrow{F}_{12}$ . Elle dépend a priori de  $\phi_1$  et  $\phi_2$  et se trouve généralement considérée comme linéaire au premier ordre en  $\phi_1\phi_2$ . En outre, la conservation du volume assure  $\phi_1 + \phi_2 = 1$ .

$$\vec{V}_{12} = M(\phi) \vec{F}_{12}$$
$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \operatorname{div}(M \vec{\nabla}(\frac{\delta g}{\delta \phi}))$$
(4.36)

Le modèle développé au paragraphe 4.3.5 permet de retrouver la formulation de Cahn-Hilliard si les mêmes hypothèses sont introduites dans le système d'équations.

Seulement deux phases doivent être considérées ici, l'équation de conservation se simplifie donc.

$$\phi_1 + \phi_2 = 1$$

$$\overrightarrow{J}_1 + \overrightarrow{J}_2 = \overrightarrow{0}$$
(4.37)

Les équations d'évolution ne font intervenir aucun terme de création et ne nécessitent pas de grandeur scalaire advectée ce qui revient à ne considérer que la conservation du flux.

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = -\operatorname{div}(\overrightarrow{J}_1) 
\frac{\partial \phi_2}{\partial t} = -\operatorname{div}(\overrightarrow{J}_2)$$
(4.38)

Les équations de diffusion se limitent à un bord du triangle des concentrations.

$$\vec{J}_1 = M_{12} \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_1^2} \vec{\nabla} \phi_1 = -\vec{J}_2$$
(4.39)

On retrouve donc la formulation classique de Cahn-Hilliard.
$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = -\operatorname{div}(M \overrightarrow{\nabla}(\frac{\delta g}{\delta \phi_1})) \tag{4.40}$$

A ce stade aucune hypothèse sur l'expression analytique de G n'a été formulée. Il est néanmoins possible de considérer la relation classique  $G = \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)$  qui sera introduite au paragraphe 4.4.2. La relation 4.17 permet alors d'exprimer M en fonction de D. La loi de Fick classique se retrouve alors.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\operatorname{div}(D\phi(1-\phi)\overrightarrow{\nabla}(\frac{\delta g}{\delta\phi})) 
= -\operatorname{div}(D\phi(1-\phi)\overrightarrow{\nabla}(\ln(\frac{\phi}{1-\phi}))) 
= -\operatorname{div}(D\overrightarrow{\nabla}\phi)$$
(4.41)

## 4.3.7 Conclusion sur la formulation générale du modèle de séparation de phases

Le modèle développé permet de décrire l'évolution d'un système ternaire en prenant en compte les points suivants :

- Les forces d'origine thermodynamique qui traduisent l'intérêt énergétique du système à démixer partiellement ou totalement,
- Les forces de frottement entre molécules d'espèces différentes qui correspondent aux termes de mobilité,
- La possibilité de transformation d'une phase ou même de deux phases en une troisième par le biais de réactions photo-chimiques dans notre cas,
- La prise en compte de la non localité intrinsèque de cette transformation par l'introduction de grandeurs scalaires advectées.

Il est important de noter dès à présent que ce modèle ne prend pas en compte certains aspects dont la bibliographie<sup>[36, 44, 37, 53, 33, ?, 16, 17, 18]</sup> actuelle suggère qu'ils ne sont pas dominants dans les mécanismes relatifs aux PDLCs.

- Aucun aspect de diffusion thermique au sein du mélange n'est pris en compte,
- Aucune hypothèse n'est faite sur l'enthalpie de la réaction chimique : monomère  $\rightarrow$  polymère. Toute l'énergie de cette réaction est supposée fournie par l'éclairement initiateur.
- Aucun couplage plus général, de type conducto-entropique n'est pris en compte.

L'obtention de résultats quantitatifs passe nécessairement par l'expression des coefficients de mobilité et par la connaissance de  $\Delta G$  en fonction des fractions volumiques  $\phi_i$ . Ces grandeurs peuvent êtres connues expérimentalement et un modèle purement numérique peut alors être établi. Une approche différente est développée dans le paragraphe 4.4. Dans ce cas, la mise en oeuvre du modèle passe par une description analytique de chaque coefficient ou fonction introduite dans les équations 4.3.5.

### Retours sur le formalisme de la mécanique des fluides

Le choix du formalisme de Onsager qui conduit à modéliser la séparation de phases comme un phénomène de diffusion généralisée s'est basé sur une approche de mécanique des fluides. Le nombre de Reynolds a été introduit pour comparer les phénomènes diffusifs et convectifs en termes de transport de quantité de mouvement. Cette comparaison s'appuie sur une grandeur macroscopique : la viscosité. Une approche adoptée dans un premier temps durant ce travail décrivait le mécanisme de gel comme une conséquence de l'augmentation de la viscosité du polymère, cette approche a été abandonnée car erronée.

En effet, la viscosité est une grandeur qui caractérise le transport de la quantité de mouvement par diffusion moléculaire, il est donc important de noter que les équations générales du paragraphe 4.3.5 ne pourront en aucune manière prendre en compte cette viscosité. Cela reviendrait à considérer la grandeur extensive  $\overrightarrow{mv}$  et sa force associée : la pression, approche qui n'a pas été retenue.

Une vision possible du phénomène revient à considérer la diffusion moléculaire comme mécanisme de transport prédominant, en ce sens le nombre de Reynolds garde un sens. L'augmentation de la viscosité est alors une conséquence de la diminution de la mobilité moléculaire et donc de la diffusion de la quantité de mouvement.

Dans les mécanismes de séparation de phases décrits par notre modèle de diffusion généralisée, l'augmentation de la viscosité du polymère apparaît donc comme une des conséquences et non comme la cause du gel du système.

L'utilisation du nombre de Reynolds ne justifie donc pas à lui seul complètement le choix d'un mécanisme diffusif. Il est intéressant par contre de calculer l'échelle des phénomènes de diffusion. D'après Moreau <sup>[18]</sup>, le monomère possède un coefficient de diffusion typique de  $D = 10^{-10} cm^2 . s^{-1}$ , pour une séparation de phases ayant lieu sur des temps caractéristiques de 1 seconde.

$$L \approx \sqrt{Dt} \approx 100 \ nm \tag{4.42}$$

Les phénomènes de séparation de phases qui conduisent à des structures dont la taille caractéristique est comparable à la centaine de nanomètres sont donc pilotés exclusivement par la diffusion, ce qui justifie l'utilisation du formalisme de Onsager. Il est intéressant de noter que le PDLC dont le fonctionnement relève de la diffusion de la lumière et dont la taille est de quelques microns n'entre pas totalement dans le cadre des hypothèses développées. En effet l'introduction du paragraphe 1.4.1 rappelle que ces structures semblent bien décrites par des diagrammes binaires à l'équilibre et ne justifient pas l'introduction d'un formalisme de thermodynamique hors équilibre.

### 4.4 Mise en oeuvre du modèle

Le modèle diffusif présenté au paragraphe 4.2 avec ses imperfections conduit, via l'introduction de paramètres d'ajustement, à un excellent accord entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. Plutôt que d'ajuster un jeu de valeurs supplémentaires afin d'adapter notre modèle à un système chimique donné, il a été choisi durant ce travail d'essayer de montrer l'influence de paramètres physico-chimiques sur la séparation de phase. Il est donc nécessaire d'exprimer totalement

- Les fonctions sources  $(q(I, \phi_p, \phi_m...))$ , qui traduisent la disparition du monomère et l'apparition du polymère,
- La fonction G qui permettra d'accéder à la valeur des potentiels chimiques,
- Les coefficients de diffusion ou de mobilité  $(M_{pm}, M_{pc}, M_{mc})$  qui rendent compte des flux de densité volumique dus aux gradients de potentiel chimique.

Ce paragraphe propose donc une description possible des mécanismes de polymérisation qui permettront d'expliciter la fonction  $q(R, I, \phi_m, ...)$  introduite dans l'équation 4.35. Cette fonction sera évaluée pour les deux grandes familles de polymères décrites dans ce manuscrit qui conduisent toutes les deux à un même type de polymérisation dit "radicalaire".

- Les polymères de type "thiol-ène".
- Les polymères de type "acrylates".

Une seconde partie montrera comment le modèle d'enthalpie libre développé par Flory pour des mélanges binaires polymère/monomère peut être généralisé à notre système ternaire.

Enfin une évaluation simple des coefficients de mobilité sera proposée qui conduira à deux lois possibles d'évolution des mobilités mettant en jeu le réseau polymère .

### 4.4.1 Modélisation de la polymérisation

Les cinétiques de réticulation de polymères non- linéaires, c'est à dire dont la fonctionnalité est strictement supérieure à deux, montrent une compétition entre la propagation de chaînes existantes et la formation de liaisons entre deux monomères d'une même chaîne ou de chaînes différentes illustrée par la figure 4.6.

Dans le cas de polymères linéaires, chaque type de chaîne de longueur i peut être décrite par une concentration  $[M_i]$ . Les réactions présentées par la figure 4.6 peuvent s'écrire simplement si la longueur maximale N des chaînes est fixée<sup>6</sup>. Dans le cas de polymères non linéaires (f > 2), l'indice i ne représente plus véritablement la longueur de la chaîne mais un type d'isomère. Ce cas n'est pas développé ici.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Cette hypothèse ne sert qu'à l'écriture et dans la pratique N peut être pris aussi grand que nécessaire quitte à prendre  $[M_N] = 0$ .



FIG. 4.6 – Polymérisation radicalaire.

(a) Photoinitiation de la polymérisation, (b) Réaction de propagation, (c) Réaction de terminaison, dans ce cas  $M_p$  et  $M_n$  peuvent éventuellement faire partie d'une même chaîne polymère si la fonctionnalité est strictement supérieure à deux.

Amorçage  $M + h\nu \xrightarrow{k_i} \mathbf{M}$ Propagation  $M + \mathbf{M} \xrightarrow{k_p} \mathbf{M}_2$ ......  $M + \mathbf{M}_{N-1} \xrightarrow{k_p} \mathbf{M}_N$ Terminaison  $\mathbf{M} + \mathbf{M} \xrightarrow{k_t} M_2$ ......  $\mathbf{M}_n + \mathbf{M}_p \xrightarrow{k_t} M_{n+p}$ (4.43)

La cinétique chimique de polymérisation peut alors être considérée comme du premier ordre vis à vis de chaque constituant dans le cas des réactions de propagation et de terminaison. Chaque réaction élémentaire possède la même constante de temps quelle que soit la longueur des chaînes. Le nombre de photons absorbés étant beaucoup plus faible que le nombre de monomères, la cinétique d'amorçage est dégénérée et ne fait intervenir que l'intensité d'éclairement <sup>[18, 36]</sup>.

$$\frac{d[M]}{dt} = k_i I - k_p[M][M] - k_t[M] \Sigma_{i=1}^N [M_i]$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_p[M][M] - k_p[M_2][M] - k_t[M_2] \Sigma_{i=1}^{N-2} [M_i]$$
......
$$\frac{d[M_N]}{dt} = k_p[M_{N-1}][M] - k_t[M_N] \Sigma_{i=1}^{N-2} [M_i]$$
(4.44)

Les hypothèses faites au paragraphe 4.3.1 conduisent à considérer seulement le monomère et le polymère comme deux phases séparées sans distinguer la polymolarité du polymère. De la même manière le cas des polymères à chaînes ramifiées sera traité par la même cinétique que les chaînes linéaires. Les réactions de propagation seront considérées comme sources de la disparition du monomère et de l'apparition du polymère. Les réactions de terminaisons internes au polymère conduiront quant à elles à l'augmentation du taux de réticulation du réseau polymère.

Ces hypothèses introduisent trois grandeurs suffisantes pour décrire le système.

- $R_m$ : Le taux de monomère sous forme activée  $\overset{\bullet}{M}$ , cette grandeur sera advectée par le flux de monomère,
- $R_p$ : Le taux de polymère sous forme activée  $\stackrel{\bullet}{P}$ , cette grandeur sera advectée par le flux de polymère,
- -X: Le nombre volumique de liaisons dues à la réticulation de la phase polymère. Cette grandeur sera advectée par le flux de polymère.

Ces grandeurs suivent une loi d'évolution décrite par l'équation 4.35. Ainsi le taux de transformation du monomère s'écrit en fonction de la vitesse de disparition des monomères dûe aux réactions de propagation, de terminaison entre un monomère et un polymère et enfin naturellement en fonction de la vitesse de convection.

$$\frac{d\phi_m}{dt} = -k_p[M]\Sigma_{i=1}^N [\stackrel{\bullet}{M}_i] - k_t[\stackrel{\bullet}{M}]\Sigma_{i=1}^N [\stackrel{\bullet}{M}_i] - \operatorname{div}(\phi_m \overrightarrow{V}_m) 
= -k_p(1-R_m)\phi_m(R_m\phi_m + R_p\phi_p) - k_t R\phi_m(R_m\phi_m + R_p\phi_p) - \operatorname{div}(\phi_m \overrightarrow{V}_m) 
\text{En utilisant les notations de 4.35, on définit } q(I, \phi_m, \phi_p, R_m, R_p) 
q = -k_p(1-R_m)\phi_m(R_m\phi_m + R_p\phi_p) - k_t R_m\phi_m(R_m\phi_m + R_p\phi_p)$$
(4.45)

De la même façon, si I est l'intensité locale d'éclairement,

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{q_M - R_m q}{\phi_m} - \overrightarrow{\nabla} R_m \cdot \overrightarrow{V}_m$$

$$q_M = k_i I + q(I, \phi_m, \phi_p, R_m, R_p)$$

$$\frac{dR_m}{dR_m} = q_R + R_m q \longrightarrow R_m \cdot \overrightarrow{V}_m$$
(4.46)

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{q_P + R_p q}{\phi_p} - \vec{\nabla} R_p \cdot \vec{V}_p$$

$$(4.47)$$

$$q_P = k_p \phi_m^2 R_m (1 - R_m) - k_t (R_m R_p \phi_m \phi_p + (R_p \phi_p)^2)$$

$$dX \qquad q_X + X q \qquad \Rightarrow \dots \Rightarrow \qquad (4.47)$$

$$\frac{dt}{dt} = \frac{R + 1}{\phi_p} - \nabla X \cdot V_p$$

$$q_X = k_p (1 - R_m) \phi_m (R_m \phi_m + R_p \phi_p) + k_t (R_m \phi_m + R_p \phi_p)^2$$
(4.48)

### Discussion

Le fait qu'un monomère présente plusieurs fonctions réticulables permet d'envisager qu'une molécule déjà incorporée au réseau polymère puisse être excitée par un photon. Ce cas ne peut pas être décrit par la cinétique mise en place ici et de façon plus générale toutes les configurations liées à la formation d'un réseau 3D seront mal décrites. En effet, cette description de la cinétique de polymérisation se base sur un mécanisme initialement adapté aux chaînes linéaires mais classiquement utilisé pour décrire la cinétique de formation des réseaux au sein de photopolymère <sup>[16, 17, 18]</sup> ou de PDLCs <sup>[36, 54]</sup>.

La présentation adoptée ici met en évidence pour chaque paramètre trois sources de variation, ne fait pas l'hypothèse d'un état stationnaire et surtout tient compte d'un terme de convection dans l'hypothèse où le temps de vie de l'état excité est comparable au temps caractéristique de diffusion.

- Le terme en  $q(I, \phi_m, ...)$  traduit la variation due à la transformation de phase monomère  $\rightarrow$  polymère,
- Le terme de type  $q_i(I, \phi_m, ...)$  est due à une modification interne de la phase polymère ou monomère sans échange,
- Le terme  $\overrightarrow{\nabla} X_i . \overrightarrow{V}_i$  qui n'est pris en compte par aucun des modèles actuels, rend compte de la convection d'une propriété par la migration des espèces chimiques.

### 4.4.2 Modélisation de l'enthalpie libre de mélange

L'évaluation de l'enthalpie libre de mélange polymère/monomère/solvant fait en soi l'objet de travaux très généraux. Pour tester le modèle de décomposition, une approche de type Flory-Huggins sera adoptée. Les termes entropiques  $T\Delta S$  et enthalpiques  $\Delta H$  feront l'objet d'évaluations séparées.

### Termes entropiques

Le modèle de Flory repose sur une approche purement stérique. Les conformations des chaînes de polymères et des molécules de solutés respectent uniquement la contrainte de non recouvrement. Ainsi tout le volume est accessible par toutes les molécules, quelles que soient leurs positions dans l'espace. Ce modèle ne prend par exemple pas en compte le fait que dans une chaîne polymère l'angle entre deux monomères successifs suit une loi statistique.

$$T\Delta S = -RTV\left(\left(\frac{\phi_p \ln(\phi_p)}{\bar{v}_p} + \frac{\phi_m \ln(\phi_m)}{\bar{v}_m} + \frac{\phi_c \ln(\phi_c)}{\bar{v}_c}\right)$$
(4.49)

### Termes enthalpiques d'ordres supérieurs

Dans le cas d'une solution dite "idéale", l'enthalpie libre de mélange se limite au premier terme présenté au paragraphe précédent. Cette énergie libre décrit parfaitement un mélange idéal et permet par exemple de rendre compte des effets de pressions partielles dans un gaz.

Lors d'une évolution, le système cherche à minimiser son enthalpie libre ( $\Delta G < 0$ ) ce qui conduit donc à augmenter son entropie ( $\Delta S > 0$ ). Ce critère d'évolution est en parfait accord avec les principes de la thermodynamique mais tend à accroître le mélange des solutés et ne conduira jamais à une séparation de phases. La description d'une démixtion nécessite donc de prendre en compte le terme suivant dans le développement de l'enthalpie libre. Pour que le système évolue vers une séparation de phases, le potentiel d'état qu'est  $\Delta G$  doit prendre en compte le gain énergétique que constitue la proximité de deux solutés de même nature comparé au gain entropique que constitue leur séparation.

Le premier terme à prendre en compte représente naturellement l'interaction avec les plus proches voisins et correspond à la création d'une entité de voisinage polymère-monomère, polymère-cristal liquide ou enfin monomère-cristal liquide. Chaque association donne lieu à une modification élémentaire de l'enthalpie libre. Cette modification  $\epsilon_{ij}$  peut elle-même se décomposer en une composante enthalpique  $h_{ij}$  et une entropique  $TS_{ij}$ .

$$\epsilon_{pm} = h_{pm} - Ts_{pm}$$

$$\epsilon_{pc} = h_{pc} - Ts_{pc}$$

$$\epsilon_{cm} = h_{cm} - Ts_{cm}$$

$$\epsilon_{pp} = h_{pp} - Ts_{pp}$$

$$\epsilon_{cc} = h_{cc} - Ts_{cc}$$

$$\epsilon_{mm} = h_{mm} - Ts_{mm}$$
(4.50)

 $V_p$  représente le volume de polymère,  $\frac{V_p}{\bar{v}_m}$ <sup>7</sup> le nombre de monomères contenus dans une chaîne polymère,  $\frac{V_m}{\bar{v}_m} = n_m$ , le nombre de molécules de monomère libre et enfin  $\frac{V_c}{\bar{v}_c} = n_c$  le nombre de molécules de cristal liquide, N est le nombre total de molécules.

En adoptant un raisonnement de type "champ moyen" où chaque molécule est entourée de z voisins, le nombre de couples du type (i, j) où une molécule de type i est voisine d'une molécule de type j se calcule.

$$N_{ij} = zn_i \frac{n_j}{N}$$

$$N_{ii} = zn_i \frac{n_i}{N} \frac{1}{2}$$

$$(4.51)$$

G s'écrit alors :

$$G_{p} = zn_{p}\frac{n_{p}}{n_{p}}\frac{1}{2}\epsilon_{pp}$$

$$G_{m} = zn_{m}\frac{n_{m}}{n_{m}}\frac{1}{2}\epsilon_{mm}$$

$$G_{c} = zn_{c}\frac{n_{c}}{n_{c}}\frac{1}{2}\epsilon_{cc}$$

$$G_{\text{mélange}} = zn_{p}\frac{n_{c}}{N}\frac{1}{2}\epsilon_{pc} + zn_{m}\frac{n_{c}}{N}\frac{1}{2}\epsilon_{mc} + zn_{p}\frac{n_{m}}{N}\frac{1}{2}\epsilon_{pm}$$

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>C'est effectivement le volume d'un monomère qui intervient et non le volume molaire  $\bar{v}_p$  qui, lui, diverge lorsque le polymère gèle.

$$\Delta G = G_{\text{mélange}} - G_p - G_m - G_c$$

$$= zV \left( \left( \epsilon_{pm} - \frac{\epsilon pp + \epsilon mm}{2} \right) \frac{\phi_p \phi_m}{\bar{v}_p \bar{v}_m} + \left( \epsilon_{pc} - \frac{\epsilon pp + \epsilon cc}{2} \right) \frac{\phi_p \phi_c}{\bar{v}_p \bar{v}_c} + \left( \epsilon_{mc} - \frac{\epsilon cc + \epsilon mm}{2} \right) \frac{\phi_m \phi_c}{\bar{v}_m \bar{v}_c} \right)$$

$$(4.52)$$

Les paramètres  $\chi_{ij}$  représentent les interactions, il est commode d'inclure le nombre z de voisins dans ces paramètres et de les normer par l'énergie thermique RT.

$$\chi_{pm} = \frac{z}{RT\bar{v}_m\bar{v}_m} \left(\epsilon_{pm} - \frac{\epsilon pp + \epsilon mm}{2}\right)$$
$$\chi_{pc} = \frac{z}{RT\bar{v}_m\bar{v}_c} \left(\epsilon_{pc} - \frac{\epsilon pp + \epsilon cc}{2}\right)$$
$$\chi_{mc} = \frac{z}{RT\bar{v}_m\bar{v}_c} \left(\epsilon_{mc} - \frac{\epsilon mm + \epsilon cc}{2}\right)$$
(4.53)

Les points précédents permettent d'écrire l'enthalpie libre de mélange correspondant aux hypothèses de Flory-Huggins qui sont ici généralisées à trois constituants.

$$\Delta G = RTV \left(\frac{\phi_p \ln(\phi_p)}{\bar{v}_p} + \frac{\phi_m \ln(\phi_m)}{\bar{v}_m} + \frac{\phi_c \ln(\phi_c)}{\bar{v}_c} + \chi_{pm} \phi_p \phi_m + \chi_{pc} \phi_p \phi_c + \chi_{mc} \phi_m \phi_c\right) \quad (4.54)$$

En toute rigueur G dépend donc du volume molaire de chaque constituant du mélange. Si le monomère et le cristal liquide peuvent être pris comme de même volume molaire, le polymère, lui, va croître et voir son volume molaire augmenter considérablement. Dans la pratique tous les volumes molaires sont considérés comme égaux. Le terme entropique sera donc surestimé. Cette simplification permet d'écrire l'enthalpie libre volumique plus simplement en unité  $\frac{RT}{\bar{v}}$  quitte à prendre le coefficient  $\chi_{mc}$  normalisé par  $\frac{RT}{\bar{v}}$ .

$$g\frac{\bar{v}}{RT} = \phi_p \ln(\phi_p) + \phi_m \ln(\phi_m) + \phi_c \ln(\phi_c) + \chi_{pm}\phi_p\phi_m + \chi_{pc}\phi_p\phi_c + \chi_{mc}\phi_m\phi_c \qquad (4.55)$$

### Termes supplémentaires

Il est intéressant de noter que la suite du développement de l'enthalpie ferait intervenir des termes d'ordre trois de type  $\phi_p \phi_m \phi_c$  caractéristiques d'interactions à trois composants. Ici, sera pris en compte uniquement l'ordre deux qui est nécessaire *et* suffisant pour décrire une séparation de phases.

L'état des connaissances relatives aux enthalpies libres de mélange, permettrait aujourd'hui d'inclure de nombreux effets supplémentaires dans la mise en oeuvre de ce modèle. Citons uniquement le terme, décrit par P.G. De Gennes comme lié à la longueur d'interaction des chaînes polymères, dans le modèle de Flory-Huggins  ${}^{[55]}$  :  $\frac{1}{2}\kappa(\overrightarrow{\nabla}\phi)^2$  qui conduit après dérivation spatiale à un terme du type  $\kappa \overrightarrow{\Delta}(\phi)$  et permet de distinguer les deux cas suivants<sup>8</sup>.



FIG. 4.7 – Énergie de courbure.

Les deux profils de concentrations ci dessus conduisent tous les deux à un gradient nul en O et donc à une diffusion nulle. Le terme d'énergie de gradient lève cette dégénérescence liée aux hypothèses de champ moyen faites précédemment et introduit une énergie liée à la courbure de concentration.

Dans notre cas, lorsque la concentration en cristal liquide dépasse une certaine valeur critique, il y a évolution de la fraction de cristal liquide vers une phase nématique. Cette transition se caractérise par une variation de l'enthalpie libre du système et pourrait être incluse à ce niveau dans la description. Il est néanmoins supposé à ce stade que la cinétique de diffusion n'est pas influencée par la mésophase adoptée par le cristal liquide.

Pour des raisons de simplicité, l'expression 4.55 est conservée dans un premier temps. Une fois la répartition spatiale calculée, il sera alors possible d'étudier *a posteriori* la susceptibilité électrique du cristal liquide en fonction du champ de concentrations.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Ce terme d'énergie de gradient est apparu, à l'issue de cette étude, essentiel au dimensionnement du système. Il fait l'objet d'une discussion à la fin de ce chapitre ( $\S4.5.3$ )

### 4.4.3 Modélisation des coefficients mobilité

L'expression des coefficients de diffusion moléculaire reste aujourd'hui encore un problème complexe. Ces coefficients traduisent la mobilité des solutés de manière phénoménologique, or les équations de la mécanique moléculaire et les puissances des calculateurs actuels ne permettent pas d'explorer des intervalles de temps sensiblement supérieurs à 10 ns.

Trois coefficients de mobilité mutuelle  $(M_{pm}, M_{pc}, M_{mc})$  restent nécessaires et suffisants pour que le modèle de diffusion généralisée fonctionne. Le coefficient de diffusion mutuelle entre le cristal liquide et le monomère demeure constant au cours du temps, il est notamment supposé insensible à la formation du réseau polymère. Les mobilités mutuelles sont écrites par analogie avec les résultats sur les mélanges binaires.

$$M_{cm} = M_{cm}^0 \phi_m \phi_c \tag{4.56}$$

Pour un gradient de potentiel chimique donné, le flux mutuel va donc s'annuler si l'un des constituants disparaît ( $\phi_i \rightarrow 0$ ) et prend une valeur maximale lorsque les solutés sont en quantité égale ( $\phi_m = \phi_c$ ).

En toute rigueur, la formation du réseau polymère va gêner cette diffusion. Si le polymère est très dense, il est probable que les molécules de monomère et de cristal liquide ne pourront plus s'échanger. Si par contre les "parois" constituées par le polymère conservent une porosité suffisante, le coefficient de mobilité va décroître mais ne s'annulera pas. Cette possibilité est explicitement introduite par Sutherland en  $2003^{[36]}$  mais sur le mauvais coefficient. Comme le montre le paragraphe 4.5.2, le modèle limité par la diffusion introduit au paragraphe 4.2 confond diffusion propre et diffusion mutuelle en un même coefficient D.

En première approximation, le coefficient de diffusion ne varie pas trop avec l'apparition du polymère. Si cette hypothèse apparaît raisonnable pour le cas du monomère et du cristal liquide, il est évident qu'elle ne saurait s'appliquer à la diffusion mutuelle avec le polymère. Lorsque le réseau se forme, un monomère de la chaîne polymère interagit de plus en plus avec d'autres monomères des chaînes voisines. Ainsi est introduit la notion de longueur de cohérence  $L_c$ . Cette longueur traduit le fait que le polymère ne peut être traité comme ayant une réponse locale s'il "voit" les polymères distants de  $L_c$ .

La prise en compte de cette non localité rend délicate l'expression de  $M_{pm}$  et  $M_{pc}$ . Les coefficients de diffusion peuvent par contre être mesurés, ce qui permet d'élaborer des modèles de comportements.

### Modèle dit du "volume libre"

L'un de ces modèles, dit du "volume libre", présenté par J.D. Ferry<sup>[56]</sup>, propose une dépendance du coefficient de diffusion mutuelle avec le rapport monomère / polymère.

$$D_{ij} = D_{ij}^0 (1 - e^{-c\frac{1-\phi_p}{\phi_p}})$$
(4.57)

Lorsque qu'il y a peu de polymère formé  $D_{ij} \simeq D_{ij}^0$  et lorsqu'il n'y a plus que du polymère  $D_{ij} = 0$ . Ce modèle qui semble bien adapté à la formation de réseaux d'indice dans l'épaisseur de photopolymères<sup>[18]</sup> a été repris par les principales équipes qui travaillent sur la formation de réseaux H-PDLCs <sup>[36, 52]</sup>. Cette dépendance de  $D_{ij}$  traduit clairement la perte de mobilité du polymère vis à vis du monomère ou du cristal liquide lorsqu'il y a formation du réseau. L'existence d'un point de gel n'apparaît cependant pas clairement. Bunning<sup>[8]</sup> présente pourtant cette différence de gelification comme l'un des paramètres principaux qui distingue les systèmes à base de monomères acrylate et ceux à base de monomères thiol-ène.

### Modèle faisant intervenir explicitement un point de gel

La longueur de cohérence d'un polymère est typiquement  $L \propto \frac{1}{|X-X_c|^{\beta}}$ . X correspond au taux de réticulation volumique du polymère et  $X_c$  traduit le fait qu'il existe un taux de réticulation critique, appelé point de gel. Lorsque le système atteint ce degré de polymérisation, il apparaît un chemin de percolation dans l'échantillon et statistiquement, pour tous les couples de monomères appartenant au réseau, il existe une chaîne solide reliant un monomère à l'autre, dans ce cas un monomère "voit" tous les monomères de la solution. Un monomère qui n'est incorporé à aucune chaîne polymère, continue,lui, de n'être sensible qu'à son environnement proche. Lorsque le point de gel est atteint, le polymère passe d'un état fluide à un état élastique. Les coefficients de viscosité sont alors couramment écrits sous la forme

$$\eta(x) = \eta^0 |X - X_c|^{\beta}$$
(4.58)

Le coefficient  $\beta$  est constant et positif. Il est fonction du type de réseau polymère en formation. De manière analogue les coefficients de mobilité mutuels entre polymère et monomère ou cristal liquide peuvent êtres trouvés.

$$M_{ij} = M_{ij}^0 |X - X_c|^\beta \phi_i \phi_j (\operatorname{si} X < Xc)$$
  
= 0(siX \ge Xc) (4.59)

Cette formulation conserve la dépendance en  $\phi_m$ ,  $\phi_c$  et prend en compte la disparition du terme de mobilité lorsque le point de gel est atteint  $(X \to X_c)$ . Le point de gel  $X_c$  dépend énormément du type de réseau construit. Pour des monomères de fonctionnalité f = 2 il n'y aura jamais de blocage. Par contre à partir de la fonctionnalité f = 3, il y a création d'un enlacement à trois dimensions et donc possibilité de bloquer complètement l'écoulement du polymère. Le coefficient  $\beta$  est également fonction du mécanisme de formation du réseau.

Le but n'est pas ici de chercher à expliquer ces paramètres plus précisément. Il est fait l'hypothèse que la relation 4.59 reste valable durant toute la polymérisation, c'est à dire pour  $x \in [0..X_c]$ . Il est également supposé que les deux coefficients de diffusion  $D_{pm}$  et  $D_{pc}$ suivent la même loi de puissance.

Il est très important de noter que le point de gel est très sensible au type de réseau formé. Dans notre cas les polymères acrylates auront un point de gel(10%) des liaisons) très inférieur au système thiol-ène (50\%) des liaisons).

Pour un réseau de type cubique ou hexagonal, le point de gel peut être connu analytiquement en fonction de la dimension (1,2,3 ou plus pour les cas théoriques). Pour chaque réseau lorsque qu'une fraction  $\tau_c$  des liaisons disponibles est effectivement réticulée, le réseau se fige. Dans le cas d'un polymère, la détermination du nombre volumique de liaison lors de la transition de la phase visqueuse à la phase élastique n'est pas simple. Afin de pouvoir néanmoins comparer différents systèmes il convient de définir les nombres de liaisons par unité de volume pour le polymère.

- Nombre maximal de liaisons pour N moles de molécules de fonctionnalité f<sup>9</sup> :  $2N.N_a.f.$
- Nombre de moles de liaisons maximum pour un volume V :  $\frac{2V\phi_p N_a f}{\bar{v}_m}$
- Nombre de moles de liaisons effectives pour un volume V :  $X \phi_p^{v_m} V$

Il est donc possible dans le cas d'un polymère de définir le taux de réticulation.

$$\tau = \frac{X\bar{v}_m}{2N_a f} \tag{4.60}$$

Expérimentalement  $\tau$  est accessible. Dans le cas des systèmes thiol-ene, le nombre de liaisons peut être estimé par spectroscopie infrarouge <sup>[23]</sup>. Il est également intéressant de remarquer qu'intrinsèquement le taux de réticulation ne dépend pas de la fraction volumique en polymère. La diffusion du polymère est entravée par le nombre de liaisons et donc par sa résistance à la déformation et non pas réellement par la quantité de polymère. En effet une fraction faible de polymère complètement réticulé constituera un squelette rigide qui diffusera difficilement, au contraire, une fraction élevée de polymère très peu réticulé gardera un comportement proche du monomère.

L'expression proposée ici permet de distinguer la fraction volumique de polymère et le taux volumique de réticulation qui sont deux éléments *a priori* distincts que la théorie du volume libre confondait.

### Conclusion

Le paragraphe 4.3.6 relatif aux équations dites de "Cahn-Hilliard" établit le lien entre le coefficient classique de diffusion de la loi de Fick et le coefficient de mobilité. Deux formes sont retenues.

- La théorie dite du "volume libre", reprise dans le modèle limité par la diffusion, qui conduit dans le formalisme développé ici à  $M_{pi} = M^0 \phi_p \phi_i (1 e^{-c \frac{1-\phi_p}{\phi_p}}).$
- Une théorie introduisant la notion de point de gel du réseau polymère a conduit à  $10^{10}$  (  $10^{10}$  cm  $10^{10}$  cm
  - $M^0 \phi_p \phi_i |\tau(x,t) \tau_c|^\beta \operatorname{si} \tau(x,t) < \tau_c,$  $- M_{pi} = 0 \operatorname{si} \tau(x,t) \ge \tau_c.$

Le coefficient  $\beta$  est caractéristique du réseau. Le point de gel permettra de distinguer des systèmes à gelification rapide tels les acrylates ( $\tau_c \approx 10\%$ ) et des systèmes type thiol-ène où la gelification intervient pour  $\tau_c \approx 50 - 60\%$ .

 $<sup>^9</sup>N_a$ nombre d'Avogadro

### 4.4.4 Equation de diffusion

Le paragraphe 4.3.5 permet d'écrire les flux de matière pour chaque constituant en utilisant pour l'enthalpie libre, le formalisme de Flory-Huggins de l'équation 4.55.

### A l'intérieur du triangle des concentrations

$$\vec{J}_{m} = \left(-M_{0}^{p}(1-\phi_{m}-\phi_{c})\phi_{m}(\frac{1}{\phi_{m}}+\frac{1}{1-\phi_{m}-\phi_{c}}-2\chi_{pm})+M_{0}\phi_{m}\phi_{c}(-\frac{1}{\phi_{m}}+\chi_{pm}+\chi_{cm}-\chi_{pc})\right)\vec{\nabla}\phi_{m} + \left(-M_{0}^{p}(1-\phi_{m}-\phi_{c})\phi_{m}(\frac{1}{1-\phi_{m}-\phi_{c}}-\chi_{pm}-\chi_{pc}+\chi_{cm})+M_{0}\phi_{m}\phi_{c}(\frac{1}{\phi_{c}}+\chi_{pm}-\chi_{cm}-\chi_{pc})\right)\vec{\nabla}\phi_{c} \\ \vec{J}_{c} = \left(-M_{0}^{p}(1-\phi_{m}-\phi_{c})\phi_{c}(\frac{1}{1-\phi_{m}-\phi_{c}}-\chi_{pm}-\chi_{pc}+\chi_{pm})+M_{0}\phi_{m}\phi_{c}(\frac{1}{\phi_{m}}-\chi_{pm}-\chi_{cm}+\chi_{pc})\right)\vec{\nabla}\phi_{m} \\ + \left(-M_{0}^{p}(1-\phi_{m}-\phi_{c})\phi_{c}(\frac{1}{\phi_{c}}+\frac{1}{1-\phi_{m}-\phi_{c}}-2\chi_{pc})+M_{0}\phi_{m}\phi_{c}(-\frac{1}{\phi_{c}}-\chi_{pm}+\chi_{cm}+\chi_{pc})\right)\vec{\nabla}\phi_{c}$$

$$(4.61)$$

### Sur les bords du triangle des concentrations

Sur chaque bord du triangle des concentrations peuvent être écrits deux flux opposés en utilisant la relation 4.33.

$$\vec{J}_{p}^{\phi_{m}=0} = M_{0}(1-\phi_{c})\phi_{c}(\frac{1}{\phi_{c}}+\frac{1}{1-\phi_{c}}-2\chi_{cp})\vec{\nabla}\phi_{c} = -\vec{J}_{c}^{\phi_{m}=0}$$

$$\vec{J}_{p}^{\phi_{c}=0} = M_{0}(1-\phi_{m})\phi_{m}(\frac{1}{\phi_{m}}+\frac{1}{1-\phi_{m}}-2\chi_{pm})\vec{\nabla}\phi_{m} = -\vec{J}_{m}^{\phi_{c}=0}$$

$$\vec{J}_{m}^{\phi_{p}=0} = -M_{0}(1-\phi_{m})\phi_{m}(\frac{1}{\phi_{m}}+\frac{1}{1-\phi_{m}}-2\chi_{cm})\vec{\nabla}\phi_{m} = -\vec{J}_{c}^{\phi_{p}=0}$$
(4.62)

### Commentaire sur les singularités

Les formes adoptées pour les coefficients de mobilité, évitent toute singularité dans l'expression des flux. Il est intéressant de noter que les expressions 4.62 des flux valables sur les bords du triangle où le mélange ternaire est dégénéré en un mélange binaire peuvent être obtenues simplement en passant à la limite dans les expressions 4.61 valables à l'intérieur du triangle.

Exemple sur le cas où le polymère disparaît.

$$(\overrightarrow{\nabla}\phi_m, \overrightarrow{\nabla}\phi_c) \xrightarrow[\phi_p \to 0]{} (\overrightarrow{\nabla}\phi_m, -\overrightarrow{\nabla}\phi_m)$$

$$\overrightarrow{J}_c = \left(-M_0^p (1 - \phi_m - \phi_c)\phi_c (\frac{1}{1 - \phi_m - \phi_c} - \chi_{pm} - \chi_{pc} + \chi_{pm}) + M_0\phi_m\phi_c (\frac{1}{\phi_m} - \chi_{pm} - \chi_{cm} + \chi_{pc})\right)\overrightarrow{\nabla}\phi_m$$

$$+ \left(-M_0^p (1 - \phi_m - \phi_c)\phi_c (\frac{1}{\phi_c} + \frac{1}{1 - \phi_m - \phi_c} - 2\chi_{pc}) + M_0\phi_m\phi_c (-\frac{1}{\phi_c} - \chi_{pm} + \chi_{cm} + \chi_{pc})\right)\overrightarrow{\nabla}\phi_c$$

$$\overrightarrow{J}_c \xrightarrow[\phi_p \to 0]{} -M_0^p (\phi_c - \phi_c) + M_0\phi_m\phi_c (\frac{1}{\phi_m} - \chi_{pm} - \chi_{cm} + \chi_{pc} - (-\frac{1}{\phi_c} - \chi_{pm} + \chi_{cm} + \chi_{pc})\overrightarrow{\nabla}\phi_m$$

$$\overrightarrow{J}_c \xrightarrow[\phi_p \to 0]{} M_0\phi_m\phi_c (\frac{1}{\phi_m} + \frac{1}{\phi_c} - 2\chi_{cm})\overrightarrow{\nabla}\phi_m$$

$$(4.63)$$

Pour chaque flux et sur chaque bord, il est donc possible de montrer la continuité du flux.

$$\overrightarrow{J}_i \underset{\phi_{j \neq i} \to 0}{\longrightarrow} \overrightarrow{J}_i^{\phi_j = 0}$$

$$(4.64)$$

Quels que soient les coefficients  $M_0$  et  $M_0^p$ , s'ils sont continus sur le triangle fermé des concentrations, alors deux des trois equations 4.61 suffisent à décrire complètement les flux sans distinguer les cas où le mélange ternaire s'avère dégénéré en un mélange binaire.

### 4.4.5 Conclusion

Il est dorénavant possible d'écrire toutes les équations décrivant l'évolution des systèmes ternaires en fonction de variables et constantes définies précédemment.

### Variables

- Les fractions volumiques  $(\phi_p, \phi_m, \phi_c)$ , sans dimension,
- Les fractions de transformation $(R_m, R_p)$  sans dimension,
- Le nombre de liaisons par unité de volume 4.61.

### Constantes

- Les constantes thermodynamiques volumiques exprimées en fraction de  $\frac{RT}{\bar{v}_m}$ ,
- Les constantes cinétiques  $k_i, k_p, k_t$ ,
- La fonction d'éclairement  $I(\overrightarrow{r}, y)$ .

$$\vec{0} = \vec{J}_{p} + \vec{J}_{m} + \vec{J}_{c}$$
$$\frac{\partial \phi_{c}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{c})$$
$$\frac{\partial \phi_{m}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{m}) + q(\phi_{i}, \overset{\bullet}{R_{i}}, I...)$$
$$\frac{\partial \phi_{p}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_{p}) - q(\phi_{i}, \overset{\bullet}{R_{i}}, I...)$$

$$q = -k_p(1 - R_m)\phi_m(R_m\phi_m + R_p\phi_p) - k_tR_m\phi_m(R_m\phi_m + R_p\phi_p)$$

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{q_R - R_mq}{\phi_m} - \overrightarrow{\nabla}R_m.\overrightarrow{V}_m$$

$$q_R = k_i\phi_m.I + q(I,\phi_m,\phi_p,R_m,R_p)$$

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{q_P + R_pq}{\phi_p} - \overrightarrow{\nabla}R_p.\overrightarrow{V}_p$$

$$q_P = k_p\phi_m^2R_m(1 - R_m) - k_t(R_mR_p\phi_m\phi_p + (R_p\phi_p)^2)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{q_X + Xq}{\phi_p} - \overrightarrow{\nabla}X.\overrightarrow{V}_p$$

$$q_X = k_p(1 - R_m)\phi_m(R_m\phi_m + R_p\phi_p) + k_t(R_m\phi_m + R_p\phi_p)^2$$

$$\begin{split} \overrightarrow{J}_{p} &= M_{0}^{p} (1 - \phi_{m} - \phi_{c}) \Big( \phi_{m} \big( \frac{1}{\phi_{m}} + \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - 2\chi_{pm} \big) + \phi_{c} \big( \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - \chi_{pm} + \chi_{cm} - \chi_{pc} \big) \Big) \overrightarrow{\nabla} \phi_{m} \\ &+ M_{0}^{p} (1 - \phi_{m} - \phi_{c}) \big( \phi_{c} \big( \frac{1}{\phi_{c}} + \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - 2\chi_{pc} \big) + \phi_{m} \big( \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - \chi_{pm} + \chi_{cm} - \chi_{pc} \big) \big) \overrightarrow{\nabla} \phi_{c} \\ \overrightarrow{J}_{m} &= \Big( -M_{0}^{p} \big( 1 - \phi_{m} - \phi_{c} \big) \phi_{m} \big( \frac{1}{\phi_{m}} + \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - 2\chi_{pm} \big) + M_{0} \phi_{m} \phi_{c} \big( -\frac{1}{\phi_{m}} + \chi_{pm} + \chi_{cm} - \chi_{pc} \big) \big) \overrightarrow{\nabla} \phi_{m} \\ &+ \big( -M_{0}^{p} \big( 1 - \phi_{m} - \phi_{c} \big) \phi_{m} \big( \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - \chi_{pm} - \chi_{pc} + \chi_{cm} \big) + M_{0} \phi_{m} \phi_{c} \big( \frac{1}{\phi_{c}} + \chi_{pm} - \chi_{cm} - \chi_{pc} \big) \big) \overrightarrow{\nabla} \phi_{c} \\ \overrightarrow{J}_{c} &= \Big( -M_{0}^{p} \big( 1 - \phi_{m} - \phi_{c} \big) \phi_{c} \big( \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - \chi_{pm} - \chi_{pc} + \chi_{pm} \big) + M_{0} \phi_{m} \phi_{c} \big( \frac{1}{\phi_{m}} - \chi_{pm} - \chi_{cm} - \chi_{pc} \big) \big) \overrightarrow{\nabla} \phi_{m} \\ &+ \big( -M_{0}^{p} \big( 1 - \phi_{m} - \phi_{c} \big) \phi_{c} \big( \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - \chi_{pm} - \chi_{pc} + \chi_{pm} \big) + M_{0} \phi_{m} \phi_{c} \big( \frac{1}{\phi_{m}} - \chi_{pm} - \chi_{cm} + \chi_{pc} \big) \big) \overrightarrow{\nabla} \phi_{m} \\ &+ \big( -M_{0}^{p} \big( 1 - \phi_{m} - \phi_{c} \big) \phi_{c} \big( \frac{1}{\phi_{c}} + \frac{1}{1 - \phi_{m} - \phi_{c}} - 2\chi_{pc} \big) + M_{0} \phi_{m} \phi_{c} \big( -\frac{1}{\phi_{c}} - \chi_{pm} - \chi_{cm} + \chi_{pc} \big) \big) \overrightarrow{\nabla} \phi_{c} \end{aligned}$$

Le système est décrit en fonction de variables et de constantes nécessaires et suffisantes à l'établissement de l'évolution temporelle et spatiale du système au cours de la séparation de phases.

## 4.5 Résultats

### 4.5.1 Retours sur le mécanisme de polymérisation radicalaire

Le paragraphe 4.4.1 décrit un modèle possible de polymérisation. Afin de mettre en lumière les paramètres essentiels de la polymérisation, les hypothèses usuelles faites dans le cas des polymérisations radicalaires sont conservées.

Si la durée de vie des radicaux libres reste très faible devant l'échelle de temps des phénomènes de diffusion, les termes convectifs pourront donc être négligés et l'hypothèse des régimes stationnaires sera adoptée <sup>10</sup>.

– Les espèces radicalaires restent en concentrations faibles  $[M_i] \ll [M]$ ,

– Les concentrations en radicaux libres sont stationnaires  $\frac{\partial [M_i]}{\partial t} = 0.$ 

Le caractère stationnaire assure que la vitesse de création de radicaux libres par photoamorçage compense exactement la disparition des radicaux libres par réaction de terminaison. Ce qui conduit à sommer les termes de l'équation 4.44.

$$0 = k_i I - k_t \left( \Sigma_i[M_i] \right) \cdot \left( \Sigma_i[M_i] \right)$$
(4.65)

La disparition du monomère se fait alors par l'intermédiaire des réactions de propagation.

$$-\frac{\partial[M]}{\partial t} = k_p[M] \left( \Sigma_i[M_i] \right)$$
(4.66)

$$=k_p[M]\sqrt{\frac{k_iI}{k_t}} \tag{4.67}$$

Ici la constante d'amorçage  $k_i$  a été considérée constante. Dans le cas d'un amorçage faisant intervenir un co-amorceur A, de type Darocur ou Rose du Bengale <sup>[33, 45, 36]</sup>, la loi de vitesse est écrite :

$$k_i = aI[A] \tag{4.68}$$

Une loi de type système à deux niveaux est alors utilisée pour décrire la concentration en amorceur excité [A]. Si  $\phi_s(0)$  et  $\phi_s(\infty)$  sont les concentrations initiale et finale en amorceur et *a* une constante traduisant la section efficace d'absorption, il vient :

$$k_i = aI(\overrightarrow{r})(\phi_s(0) - \phi_s(\infty))e^{-aIt}$$
(4.69)

A partir d'un modèle général de polymérisation radicalaire, présenté au paragraphe 4.4.1, les hypothèses d'existence d'un état stationnaire lors de la polymérisation permettent finalement de retrouver le terme temporel de l'équation 4.5 du modèle limité par la diffusion. Dans le cadre de ces approximations<sup>[17, 18, 15]</sup>, il est également possible de calculer le taux de réticulation.

 $<sup>^{10}</sup>$ Cette hypothèse qui est faite couramment reste très contestable dans la mesure où les temps de vie pour les radicaux libres sont typiquement de 0.1 à 10 s pour les thiol-ènes

$$\frac{\partial X \phi_p}{\partial t} = k_p [M] \left( \Sigma_i [\overset{\bullet}{M}_i] \right) + k_t \left( \Sigma_i [\overset{\bullet}{M}_i] \right)^2 
= k_p \phi_m \sqrt{\frac{k_i I}{k_t}} + k_i I - \operatorname{div} (X \overrightarrow{J}_p) 
\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{k_p}{\phi_p} \sqrt{\frac{k_i I}{k_t}} + \frac{k_i I}{\phi_p} - \overrightarrow{\nabla} X \cdot \frac{\overrightarrow{J}_p}{\phi_p} 
\frac{\partial \tau}{\partial t} = k_p \frac{\overline{v}_m}{2N_a f} \sqrt{\frac{k_i I}{k_t}} + \frac{k_i \overline{v}_m I}{\phi_m 2N_a f} - \frac{\overline{v}_m}{2\phi_p N_a f} \overrightarrow{\nabla} X \cdot \overrightarrow{J}_p$$
(4.70)

La variation du taux de réticulation provient de trois origines.

- Un terme proportionnel à  $k_p$  correspond à la propagation de la polymérisation au sein d'une chaîne,
- Un terme proportionnel à  $k_i$  prend en compte la création de liaisons par les réactions de terminaisons qui, lorsqu'un état stationnaire est atteint, compensent le terme d'amorçage,
- Un terme proportionnel au flux de polymère  $\overrightarrow{J}_p$  traduit la convection de liaison par le polymère. Si le polymère est uniformément réticulé, par exemple, la migration des chaînes voisines ne changera pas le taux local de polymèrisation, ce qui est assuré par  $\overrightarrow{\nabla} X = \overrightarrow{0}$ .

Le modèle de diffusion généralisée permet de retrouver le cas particulier adopté par les auteurs actuellement et cité dans l'introduction du modèle limité par la diffusion présenté au paragraphe 4.2. Il est important de noter que l'hypothèse d'une réaction locale peut être justifiée par de courtes durées de vie pour les radicaux libres mais ne permet pas de négliger le terme de convection dans la détermination du taux de réticulation. En effet les liaisons se forment de manière irréversible et le temps de vie est alors infini.

L'équilibre entre réaction d'amorçage et de terminaison ne peut être écrit que s'il reste du monomère et que l'illumination est maintenue. Il est rappelé au paragraphe 4.4.3 que le système gèle avant que 60 % des liaisons ne soient réalisées. L'hypothèse de non disparition du monomère est donc réaliste.

Un profil temporel variable de l'intensité d'enregistrement n'est pas rigoureusement décrit par ce modèle. Après l'amorcage, une période dans l'obscurité suppose selon ces hypothèses que la polymérisation cesse.

# 4.5.2 Formulation du modèle diffusif comme un cas particulier du modèle général

Le modèle de diffusion généralisée a comme ambition de donner un cadre à la description de la formation de PDLC qui lève les limitations du modèle présenté au paragraphe 4.2. Ce paragraphe montre que ce modèle limité par la diffusion n'en reste pas moins un cas particulier d'application du cas général développé ici.

Dans un premier temps les équations d'évolution seront établies sur la base des hypothèses faites usuellement et précisément sur celles reprises par R.L. Sutherland <sup>[36]</sup>. Les hypothèses implicites au modèle diffusif seront en suite explicitées et finalement discutées.

### Equations de diffusion

Un système à trois composants est utilisé, les effets de rétreint du film polymère ne seront pas pris en compte ici<sup>11</sup>.

Le modèle diffusif fait l'hypothèse d'un polymère qui ne diffuse pas car  $D_p \ll D_m \ll D_c$ . Le coefficient qui apparaît au travers de la théorie de Onsager est un terme de diffusion croisée du monomère dans le polymère, cette hypothèse ne peut donc pas être vérifiée en l'état. Elle revient simplement à considérer le polymère comme immobile  $(\vec{J}_p = 0)$ .

Aucun terme d'affinité chimique n'est pris en compte ce qui dans notre modèle revient à considérer uniquement la partie entropique de l'enthalpie libre ( $\chi_{ij} = 0$ ).

Le modèle basé sur la loi de Fick, considère la diffusion du monomère dans une phase notée  $\varphi$ . Aucune distinction n'est faite entre la diffusion dans le polymère ou dans le cristal liquide qui n'est introduit que pour assurer la conservation du volume. La phase  $\varphi$  représente un mélange variable de cristal liquide et de polymère et vérifie  $\phi_m + \phi_{\varphi} = 1$ .

Le modèle limité par la diffusion peut donc être établi comme cas particulier du modèle de diffusion généralisée en considérant la séparation entre le monomère et une phase  $\varphi$  pilotée par le seul terme entropique de l'enthalpie libre, d'où les résultats annoncés au paragraphe 4.3.6.

$$M_{m\varphi} = M^{0}\phi_{m}\phi_{\varphi}$$

$$g(\phi_{m}) = \phi_{m}\ln\phi_{m} + (1 - \phi_{m})\ln(1 - \phi_{m})$$

$$\frac{\partial\phi_{m}}{\partial t} = \operatorname{div}(M^{0}\phi_{m}\phi_{\varphi}\overrightarrow{\nabla}(\frac{\delta g}{\delta\phi_{m}})) - q(\overrightarrow{r}, t)$$
(4.71)

La fonction  $q(\vec{r}, t)$  a été introduite lors de la présentation du modèle limité par la diffusion au paragraphe 4.2 et il a été montré au paragraphe 4.5.1 qu'elle était un cas particulier du mécanisme général de polymérisation décrit au paragraphe 4.4.1. En prenant  $M^0 = D_{eff}$ et  $R = \frac{k_p^2}{k_t}$  il revient :

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = -\phi_m \sqrt{RaI_0(\Phi_s(0) - \Phi_s(\infty))e^{-aI_0t}} \left(\frac{1 + \cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} + \operatorname{div}(D_{eff}\overrightarrow{\nabla}\phi_m)$$
(4.72)

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Ces effets peuvent être pris en compte en ajoutant comme quatrième espèce, des lacunes.

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial t} = \phi_m \sqrt{RaI_0(\Phi_s(0) - \Phi_s(\infty))e^{-aI_0t}} \left(\frac{1 + \cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(4.73)

La conservation de flux conduit directement à la rétrodiffusion du cristal liquide.

$$\overrightarrow{J}_m = -\overrightarrow{J}_{\varphi} = -\overrightarrow{J}_p - \overrightarrow{J}_c \tag{4.74}$$

$$= 0 - \overrightarrow{J}_c \tag{4.75}$$

### Conclusion

Le modèle limité par la diffusion peut être considéré comme un cas particulier d'application du modèle de diffusion généralisée. Une analyse critique des hypothèses formulées souligne les faiblesses de ce modèle basé sur la loi de Fick.

- L'utilisation de la loi de Fick (loi de modération) est en contradiction avec la possibilité même d'une séparation de phases. Cette incohérence est masquée par l'introduction d'une fonction de consommation du monomère. Le phénomène de mûrissement présenté au paragraphe 4.5.3 ne peut donc pas être décrit dans le cadre du modèle limité par la diffusion. En effet si I = 0 la séparation de phases cesse et pire le monomère rétrodiffuse de manière à minimiser les écarts spatiaux de concentration.
- Dans le modèle diffusif la décroissance de  $D_{eff}$  est nécessaire pour introduire le gel du système mais n'a pas de réalité physique claire. En effet comme le rappellent les hypothèses 4.3.1, une fois le réseau gelé, il est possible de maintenir une diffusion moléculaire. Cette possibilité semble avoir été perçue par Sutherland <sup>[36]</sup> qui le premier a introduit en 2003 l'idée que  $D_{eff}$  ne décroît pas jusqu'à 0 mais jusqu'à  $D_{\infty}$ . Cette description impose que tout le monomère soit consommé avant la suppression de l'éclairement, sinon, une fois encore la rétrodiffusion du monomère va tendre à effacer le réseau inscrit.
- L'hypothèse est faite que le monomère diffuse dans la phase  $\varphi$  avec un coefficient  $D_{eff}$ . Seul l'un des composants de cette phase va réticuler. Le coefficient de diffusion  $D_{eff}$  doit donc à la fois s'annuler pour traduire le gel du réseau et dans un même temps rester constant pour assurer l'interdiffusion du monomère dans le cristal liquide. C'est cette incohérence du modèle qui conduit aux formes contradictoires de  $D_{eff}$  adoptées jusqu'à maintenant par les auteurs.

Le modèle diffusif apparaît plus comme un modèle de polymérisation local limité plutôt que piloté par la diffusion des monomères. Ce modèle ne peut donc pas décrire le comportement d'une solution sous une irradiation homogène et n'explique pas en particulier la structure fine de nanodomaines, observée dans le PDLC ni les effets de mûrissement.

## 4.5.3 Aspects qualitatifs prédits par le modèle de diffusion généralisée

Le nombre d'expérimentations réduit, notamment en ce qui concerne le suivi cinétique de l'inscription d'un réseau au sein d'un film "nanogouttes", ne permet pas au terme de cette étude de proposer des simulations numériques significatives. Afin de mettre néanmoins en évidence les perspectives nouvelles qu'autorise l'approche dynamique du processus de formation de matériaux "nanogouttes" adoptée, ce paragraphe propose une description semi-qualitative de la réponse d'un mélange précurseur (monomère / cristal liquide) à une irradiation lumineuse.

Dans un premier temps, la forme générale de l'énergie libre sera redonnée, en revenant particulièrement sur le terme correspondant à l'énergie de gradient. Une linéarisation possible des équations de diffusion est alors proposée et conduit à la définition d'une grandeur sans dimension fixant deux régimes de réponse pour le mélange. Enfin l'obtention des paramètres principaux que sont la taille et la densité des gouttes permettront de donner une explication possible à la diminution de la fraction volumique représentée par les gouttelettes dans le cas de l'enregistrement de matériaux "nanogouttes".

### Énergie libre

L'équation de diffusion généralisée est basée sur les variations spatiales du potentiel chimique. Le système est, d'un point de vue thermodynamique, régi entièrement par la donnée de son énergie libre.

La forme classique d'une énergie de type Landau-Ginzburg ( §4.4.2) est rappelée.

$$\frac{F[\phi(\overrightarrow{r})]}{k_B T} = \int \left(\frac{f_{FH}[\phi(\overrightarrow{r})]}{k_B T} + \kappa(\phi(\overrightarrow{r}))\nabla^2\phi\right) d^3r \tag{4.76}$$

Dans le cas d'un mélange ternaire l'énergie de Flory-Huggins et l'énergie de courbure deviennent :

$$\frac{f_{FH}[\phi(\overrightarrow{r})]}{k_BT} = \frac{\phi_p \ln \phi_p}{\overline{v}_p} + \frac{\phi_m \ln \phi_m}{\overline{v}_m} + \frac{\phi_c \ln \phi_c}{\overline{v}_c} + \chi_{pm} \phi_p \phi_m + \chi_{pc} \phi_p \phi_c + \chi_{cm} \phi_c \phi_m$$

$$\kappa \nabla^2 \phi = \Sigma_{i,j \in [p,m,c]} \kappa_{ij} \overrightarrow{\nabla} \phi_i. \overrightarrow{\nabla} \phi_j \qquad (4.77)$$

Les termes logarithmiques (Eq. 4.77) seuls, conduisent à une loi de diffusion de type Fick. Afin de mettre en évidence l'évolution de la miscibilité du cristal liquide avec le polymère, seul le terme d'interaction enthalpique  $\chi_{pc}\phi_p\phi_c$  est conservé pour l'énergie libre (Fig. 4.8).

Le terme enthalpique relatif à  $f_{FH}$  est introduit en considérant les interactions entre une molécule et ses plus proches voisines. Cette approche qui se justifie pleinement dans le cas de molécules de faible masse, n'est plus valide pour les polymères. Dans ce cas, l'énergie libre d'un monomère est fonction de la conformation de toute la chaîne polymère et devient sensible à l'état du système à grande distance. De Gennes<sup>[57]</sup> propose de relier le coefficient  $\kappa$  à cette longueur d'interaction entre deux monomères  $\sigma$ .



FIG. 4.8 – Énergie libre simplifiée.

Seule l'interaction entre cristal liquide et polymère est choisie non nulle ici, le mélange initial est donc parfaitement miscible alors que l'état final décrivant un polymère avec du cristal liquide sans séparation de phases est totalement instable et conduit à la démixtion du système.

La distance  $\sigma$  entre deux monomères en interaction varie énormément avec le taux de réticulation de la phase polymère. Avant la réticulation du mélange initial, un monomère n'est sensible qu'à ses proches voisins et  $\sigma$  est très faible. Au cours de la réticulation, l'augmentation de la connectivité du réseau polymère dilate largement cette distance d'interaction jusqu'à la rendre infinie<sup>12</sup> lorsque la réticulation est suffisante pour que tous les monomères fassent partie d'une même chaîne polymère. Dans ce cas, le déplacement d'un monomère suppose un ré-arrangement de toute la chaîne et représente une énergie considérable au niveau moléculaire ce qui justifie une valeur de  $\kappa$  et donc de  $\sigma$  élevée.



FIG. 4.9 – Evolution de  $\sigma$  avec le degré de polymérisation.

A l'issue de cette étude, une description précise de l'évolution de  $\sigma$  reste délicate. Dans la suite, il sera seulement fait l'hypothèse d'une fonction continûment croissante.

 $<sup>^{12}</sup>$ Cette distance n'est pas réellement infinie, cependant il y a divergence de cette longueur lors du gel de la matrice.

### Analyse de stabilité linéaire

Cette partie présente les résultats accessibles à une analyse de stabilité linéaire du système.

L'hypothèse est faite que les variations spatiales de concentrations restent très faibles devant les valeurs moyennes. Il est alors possible de linéariser le système d'équation régissant l'évolution temporelle des fractions volumiques.

Les coefficients de diffusion moléculaire sont supposés identiques pour toutes les espèces<sup>13</sup>. Seule l'interaction entre cristal liquide et polymère étant supposée non nulle, l'évolution temporelle de la fraction volumique du monomère peut être établie<sup>14</sup>. La fonction source  $q(\vec{r}, I)$  correspond à la disparition du monomère due à la polymérisation (Eq. 4.79).

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = -\operatorname{div}(D(1 - 2\chi_{pc}\phi_c\phi_p)\overrightarrow{\nabla}\phi_c + \overrightarrow{\nabla}(2D\chi_{pc}\phi_c\phi_p\sigma^2 \Delta \phi_m)) + q(\overrightarrow{r}, I)$$
(4.79)

En notant  $\Delta = -(1 - 2\chi_{pc}\phi_p\phi_c)$  l'équation d'évolution de  $\phi_m$  peut être réécrite.

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = D \operatorname{div}(\Delta \overrightarrow{\nabla} \phi_m - \overrightarrow{\nabla} ((1+\Delta)\sigma^2 \Delta \phi_m)) + q(\overrightarrow{r}, I)$$
(4.80)

La linéarisation du système sur la base d'un modèle unidimensionnel, conduit alors à décomposer la fraction volumique en une partie indépendante des coordonnées spatiales, la fraction volumique moyenne  $\phi_0(t)$  et une partie modulée de très faible amplitude  $\delta(t) \cos \frac{2\pi x}{\Lambda}$ . Le modèle de polymérisation radicalaire est retenu et permet d'exprimer complètement  $q(\vec{r}, I)$ .

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = D\Delta \operatorname{div}(\overrightarrow{\nabla}\phi_m) - D(1+\Delta)\sigma^2 \operatorname{div}(\overrightarrow{\nabla}\Delta\phi_m) + q(\overrightarrow{r}, I)$$

$$\frac{\partial [\phi_0(t) + \delta(t)\cos(\frac{2\pi x}{\Lambda})]}{\partial t} = D(\Delta(\frac{2\pi}{\Lambda})^2 - \sigma^2(1+\Delta)(\frac{2\pi}{\Lambda})^4)\delta(t)\cos(\frac{2\pi x}{\Lambda})$$

$$+ k_p \sqrt{\frac{k_i I(x)}{k_t}} [\phi_0(t) + \delta(t)\cos(\frac{2\pi x}{\Lambda})]$$
(4.81)

Le gain diffusif du système  $G(\Lambda, \Delta, \sigma)$  (Eq. 4.82) est une fonction de la longueur d'onde de la perturbation ( $\Lambda$ ) du paramètre de miscibilité ( $\Delta$ ) et de la longueur caractéristique d'interaction longue distance ( $\sigma$ ). Il est intéressant de noter que dans le cadre d'un mélange biphasique,  $\Delta$  correspond rigoureusement à l'opposé de la courbure de la fonction d'énergie libre de mélange. Un développement plus complet de la diffusion dans un système ternaire sort du cadre de cette étude mais conduirait lui aussi à l'intervention des valeurs propres de la matrice "Hessienne", c'est à dire aux courbures de la surface énergie libre.

$$G = \Delta \left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 - \sigma^2 (1+\Delta) \left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^4 \tag{4.82}$$

 $<sup>^{13}</sup>$ L'annulation du coefficient de diffusion lors du gel du réseau polymère ne se fera pas dans cette phase linéaire, cette hypothèse reste donc consistante avec les hypothèses générales de ce modèle.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Le calcul conduisant à l'intégration de l'énergie de gradient peut être mené rigoureusement mais dépasse le cadre de cette étude, le lecteur est renvoyé à des articles généraux<sup>[55]</sup>.

Le temps caractéristique de polymérisation  $\tau = \frac{1}{k_p} \sqrt{\frac{k_t}{k_i I}}$  est quant à lui fonction des constantes cinétiques  $(k_i, k_p, k_t)$  respectivement d'amorçage, de propagation et de terminaison ainsi que de l'intensité d'illumination (I). L'évolution temporelle de la fraction volumique de monomère peut alors être décomposée en une partie diffusive (Eq. 4.83) et une partie statique (Eq. 4.84).

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = D.G(\Lambda, \Delta, \sigma)\delta(t) \tag{4.83}$$

$$\frac{\partial \phi_0(t)}{\partial t} = k_p \sqrt{\frac{k_i I(x)}{k_t}} \phi_0(t) \tag{4.84}$$

Les effets de diffusion et de polymérisation peuvent donc être dissociés, l'amplitude de la perturbation croît selon une cinétique essentiellement contrôlée par les phénomènes diffusifs. La fraction volumique moyenne reste par contre contrôlée par la cinétique de réticulation. Il est alors pertinent de construire un nombre sans dimension qui permette de comparer ces deux effets antagonistes (Eq. 4.85).

$$\Re = \frac{DG(\Delta, \sigma, \Lambda)}{k_p} \sqrt{\frac{k_t}{k_i I}}$$
(4.85)

Trois régimes principaux pour cette transformation peuvent être identifiés en fonction de l'intensité d'éclairement, de la longueur d'onde spatiale de la perturbation et de l'évolution de la miscibilité traduite par  $\Delta$ .

- $-\Re < 0$ : Le gain diffusif  $G(\Delta, \sigma, \Lambda)$  est négatif, toute fluctuation spatiale de la fraction volumique décroît, l'effet modérateur de la loi de Fick interdit le développement d'une quelconque perturbation au sein du système.
- $-0 < \Re \ll 1$ : La décroissance de la fraction volumique de monomère est principalement due au phénomène de polymérisation plus rapide que les phénomènes de transport. Le monomère est incorporé au réseau polymère avant d'avoir pu diffuser.
- $-1 \ll \Re$ : Les phénomènes de transport deviennent moteurs dans la disparition du monomère qui a le temps de diffuser largement avant d'être incorporé au réseau polymère.

La conservation globale du volume lie la diffusion du cristal liquide à celle du monomère. Il est alors essentiel de noter que les cas ( $\Re \ll 1$ ), en favorisant la polymérisation statique des monomères, autorisent de très faibles modulations d'indice qui conduisent ainsi à de très faibles efficacités de diffraction.

Cette analyse de stabilité linéaire montre clairement qu'une séparation de phase efficace ne peut intervenir que pour  $G(\Delta, \sigma, \Lambda) > 0$  c'est à dire  $\Delta > 0$ . Le lien avec la courbure de la fonction d'énergie libre se retrouve à nouveau. Cette condition est illustrée par la figure 4.10.

Pratiquement  $\Delta \in [-1, \frac{\chi_{pc}}{2} - 1]$  la condition de séparation de phase et donc de formation des gouttes revient à supposer  $\chi_{pc} > 2$ . Il est utile de remarquer que cette condition justifie l'emploi de mélanges initialement miscibles mais au sein desquels l'incompatibilité entre les molécules de cristal liquide et le polymère est suffisamment importante.



FIG. 4.10 – Condition de démixtion.

Pour une fraction volumique initiale donnée de cristal liquide, la séparation de phases n'intervient que si la courbure devient négative.

### Première phase temporelle : Régime linéaire

L'analyse menée au paragraphe précédent permet de proposer une description dynamique de la formation des matériaux nanogouttes. Ce paragraphe propose de démontrer dans quelle mesure le paramètre sans dimension  $\Re$  peut être utilisé comme coordonnée d'avancement de la formation des matériaux "nanogouttes".

- Lors de l'amorçage de la polymérisation, le mélange est supposé miscible, le paramètre de miscibilité  $\Delta$  est donc négatif et conduit à un gain diffusif négatif  $G(\Delta, \sigma, \Lambda) < 0$ , quelles que soit la longueur d'onde de la perturbation, (Fig. 4.11). $\Re < 0$ .
- Lorsque la polymérisation se poursuit, la fraction volumique moyenne de polymère augmente, le paramètre de miscibilité  $\Delta$  peut augmenter jusqu'à une valeur positive<sup>15</sup>. Le gain diffusif devient positif  $G(\Delta, \sigma, \Lambda) > 0$ . Il existe donc un ensemble de fréquences spatiales pour lesquelles des perturbations sont amplifiées. Selon la valeur atteinte par la longueur d'interaction à longue distance  $\sigma$  à ce point de la transformation, une fréquence spatiale est amplifiée de manière prédominante.  $\Re \ll 1$ .
- Si la polymérisation se poursuit, la différence de miscibilité accrue entre le cristal liquide et la phase polymère conduit à des valeurs toujours supérieures de  $\Delta$ . La longueur d'interaction  $\sigma$  augmente de manière à ce que le gain diffusif devienne comparable au gain dû à la polymérisation  $\left(\frac{k_p}{D}\sqrt{\frac{k_iI}{k_t}}\right)$ .  $\Re \gg 1$ .

Lorsque le régime de fonctionnement du système atteind  $\Re \approx 1$ , l'amplitude de la modulation de fraction volumique n'est plus négligeable devant la fraction volumique moyenne. Il y a alors séparation de phase, création éventuelle d'une interface et transition éventuelle vers une phase nématique. L'analyse linéaire n'est donc plus valable. C'est la fin de la première phase de croissance des matériaux "nanogouttes".

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Dans le cas de mélanges destinés à la fabrication de matériaux "nanogouttes" l'hypothèse de démixtion est supposée vérifiée  $\chi_{pc} > 2$ .



FIG. 4.11 – Evolution du gain diffusif au cours de l'enregistrement.

Courbes de gain par diffusion pour différentes valeurs du paramètre de miscibilité ( $\Delta$ ). Un niveau lumineux permet de fixer une longueur d'onde d'enregistrement optimale  $\Lambda_{op}$ . Un réseau inscrit avec un pas  $\Lambda$  largement supérieur à  $\Lambda_{op}$  présentera une faible modulation d'indice.

Une analyse de type spectrale où le profil de concentration serait décomposé sur la base de fonctions harmoniques ne peut être justifiée du fait de la non linéarité importante des équations de diffusion<sup>16</sup>.

### Seconde phase temporelle : Régime de croissance

La condition  $\Re \approx 1$  signifie donc la fin de la phase linéaire de développement des perturbations et le commencement de la phase de croissance des gouttes proprement dites. A ce stade, la concentration moyenne en polymère est notée  $\phi_s$ . Il est important de remarquer que le changement de régime étant défini à partir de  $\Re \approx 1$ ,  $\phi_s$  est a priori une fonction de l'intensité lumineuse I.

Une des hypothèses formulée durant ce travail<sup>[58]</sup> amène à considérer la fin de la phase linéaire comme condition initiale au développement de domaines de cristaux liquides par un phénomène de mûrissement.

L'existence d'une modulation de concentration importante à la fréquence  $\Lambda_{op}$  introduite au paragraphe précédent, permet de proposer des sites initiaux de nucléation distants typiquement de  $\Lambda_{op}$  (Eq. 4.86). Ces sites, correspondants aux maxima de concentration en molécules mésogènes, conduiront par la suite au développement de domaines de cristaux liquides.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Le saut discontinu du paramètre d'ordre lors de la transition vers une phase nématique introduit au chapitre 1 constitue également une difficulté pour l'utilisation d'outils usuels d'analyse spectrale.

$$\Lambda_{op} \propto \sigma \sqrt{1 + \sqrt{1 + \frac{3D}{\sigma^2 k_p \sqrt{\frac{k_i I}{k_t}}}}}$$
(4.86)

La phase de croissance peut ensuite être décrite en accord avec la théorie de Lifshitz, Slyozov et Wagner<sup>[59]</sup>. Dans ce cas, une loi d'échelle (Eq. 4.87) propose un accroissement de la taille moyenne des domaines proportionnel à une puissance  $\alpha$  du temps. Cette loi d'échelle dépend *a priori* du processus de formation et de mûrissement des domaines, cependant un facteur  $\alpha \approx 1/3$  se retrouve dans de nombreux modèles.

$$R_q \propto t^{\alpha} \tag{4.87}$$

La croissance des gouttes se poursuit alors jusqu'à ce que le réseau polymère atteigne son point de gel  $\Phi_g$  stoppant alors la possibilité de maturation<sup>17</sup>. La fraction volumique de polymère au point de gel n'est pas fonction *a priori* de l'intensité lumineuse mais plutôt du mélange initial. Cette hypothèse est en partie confirmée par Bunning<sup>[8]</sup> qui, en 2003, a proposé une comparaison expérimentale des points de gels entre des réseaux "nanogouttes" basés sur des mélanges acrylates ou thiol-ène enregistrés dans des conditions d'illuminations comparables.

La condition d'arrêt de la maturation est en accord avec les hypothèses faites lors de la mise en place du modèle de diffusion généralisée. Ici ce sont uniquement les coefficients de mobilité relatifs au polymère qui s'annulent et figent la forme des domaines de cristaux liquides. La possibilité d'interdiffusion des molécules de cristal liquide avec celles de monomère non réticulées est conservée. Ce degré de liberté autorise alors une sorte de purification des phases ultérieures.

L'influence possible de cette mobilité sur les courbes de premier adressage ( $\S2.3.3$ ) n'a pas pu être mise en évidence au cours de cette étude mais reste une hypothèse qu'il conviendrait de ne pas rejeter.

L'hypothèse d'un régime de polymérisation radicalaire permet d'estimer le temps écoulé entre l'amorçage de la croissance ( $\phi_p = \Phi_s(I)$ ) et le blocage cinétique de la croissance des domaines ( $\phi_p = \Phi_g$ ). La taille moyenne des domaines de cristal liquide peut alors être estimée (Eq. 4.88).

$$R_g \propto \left(\frac{1}{k_p} \sqrt{\frac{k_t}{k_i I}} \ln(\frac{1 - \phi_s(I)}{1 - \phi_g})\right)^{\alpha} \tag{4.88}$$

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Suite aux résultats expérimentaux (§2.2.3), l'hypothèse est formulée d'une limitation purement cinétique. Autrement dit, ce n'est pas la disparition du cristal liquide libre dans la matrice qui stoppe la croissance des gouttes

### Interprétation

La figure 4.12 récapitule une séquence typique d'enregistrement pour un matériau "nanogouttes". A partir d'un mélange initial de monomère et de cristal liquide miscible, une première phase linéaire fixe l'échelle de localité du matériau. Si D est le coefficient de diffusion moléculaire loin du point de gel,  $\sigma$  la longueur d'interaction à longue distance pour les monomères à l'issue de cette première phase de structuration et  $\tau$  la constante de temps de la cinétique de réticulation, alors la distance typique entre les domaines peut être estimée (Eq. 4.86). Deux régimes peuvent être identifiés.



FIG. 4.12 – Séquence de formation d'un matériau "nanogouttes"

- $-D\tau \ll \sigma$ : Dans ce cas la structuration est pilotée essentiellement par le polymère qui impose sa propre échelle  $\Lambda_{op} \propto \sigma$ .
- $-D\tau \gg \sigma$ : Dans ce cas la séparation de phases est pilotée par les phénomènes de diffusion et l'échelle de localité résulte d'un compromis entre la longueur caractéristique de diffusion  $D\tau$  et l'échelle du polymère.  $\Lambda_{op} \propto \sqrt{\sigma D\tau}$

Il est intéressant de noter que dans le cadre du modèle développé ici, l'augmentation du coefficient de diffusion dans le mélange initial semble autoriser des périodes d'enregistrement plus importantes. Cet aspect ne semble pas avoir été identifié comme tel par Caputo<sup>[35]</sup> lors de la présentation du procédé d'enregistrement POLICRYPS. L'enregistrement à température élevée aboutit effectivement à une longueur de diffusion accrue. Il n'est pas surprenant d'obtenir des pas de réseaux accessibles plus importantes (jusqu'à 11  $\mu$  m selon la publication<sup>[35]</sup> de 2004).

### Enregistrement de résaux

Dans le cadre d'enregistrement de réseaux "nanogouttes", les courbes du gain diffusif (Fig. 4.11) mettent clairement en évidence l'influence de la période spatiale d'illumination sur l'efficacité finale du composant ainsi enregistré. L'approche dynamique proposée ici justifie la courbe "d'ajustement" proposée sur la figure 3.16 pour les mesures d'efficacités sur des réseaux épais.

Les deux phases d'enregistrement des matériaux "nanogouttes" (linéaire et de croissance) sont temporellement distinctes, ce qui autorise une valeur différente pour l'intensité d'enregistrement au cours de chacune des phases. Un profil temporel variable permet alors de fixer séparément la fréquence optimale d'enregistrement (Eq. 4.86) et ensuite une intensité différente contrôle la croissance des gouttes (Eq. 4.88).

Les procédés de révélation à l'obscurité couramment employés lors d'enregistrements holographiques au sein de photopolymères semblent corroborer cette hypothèse qui n'a pas pu être encore validée à l'issue de cette étude.

### Retour sur l'évolution de la fraction volumique des gouttes pour les répartitions homogènes en volume

La description développée précédemment est particulièrement adaptée à l'enregistrement de réseaux "nanogouttes". Certaines conclusions sont néanmoins possibles concernant l'enregistrement de composants où la répartition des gouttelettes est homogène en volume.

Lors d'une irradiation spatialement uniforme, les courbes du gain diffusif (Fig. 4.11) restent applicables au développement des fluctuations. La distance  $\Lambda_{op}$  fixe l'écartement entre les germes de croissance sans qu'une direction de l'espace ne soit privilégiée. La croissance suit ensuite la loi de puissance proposée au paragraphe précédent. Deux cas peuvent être envisagés.

- $R_g < \Lambda_{op}$ : Les domaines de cristal liquide sont clos, c'est le cas observé pour les matériaux "nanogouttes".
- $R_g > \Lambda_{op}$ : La phase cristal liquide est percolante, c'est le cas observé pour les PDLCs micrométriques.

La fraction volumique globale occupée par les gouttelettes au sein d'un matériau "nanogouttes" est décrite au chapitre 2. Il est possible, dans le cadre du modèle développé ici, de donner une explication théorique au comportement spécifique observé pour des gouttes de petites tailles.

La densité moyenne de gouttes est donnée par  $n \propto \frac{1}{\Lambda_{op}^3}$  et la taille moyenne des domaines est  $R_{q}$ . La fraction volumique totale  $\chi_{vol}$  peut ainsi être évaluée (Eq. 4.89).

$$\chi_{vol} \propto nR_g^3 \\ \propto \frac{(\tau \ln(\frac{1-\phi_s(I)}{1-\phi_g}))^{3\alpha}}{\sigma\sqrt{1+\sqrt{1+\frac{3D\tau}{\sigma^2}}}}$$
(4.89)

- $R_g \rightarrow 0$ :  $\chi_{vol} \sim \sigma^{-3} R_g^3$ . Le comportement décrit au paragraphe 2.2.3 pour des gouttes
- de tailles nanométriques est donc expliqué par le modèle de diffusion généralisée,  $R_g \rightarrow \infty : \chi_{vol} \sim \sigma^{-3} R_g^{3-\frac{3}{4\alpha}}$  L'absence d'une dépendance marquée du volume de cristal liquide avec la taille des gouttes, observée par Simoni<sup>[39]</sup> est également vérifiée pour  $\alpha = 1/4$ . La valeur usuelle  $\alpha = 1/3$  conduit quant à elle à une dépendance assez peu prononcée.

Le modèle même très simplifié de diffusion généralisée développé pendant ce travail explique assez correctement les expérimentations menées aussi bien sur les matériaux "nanogouttes" que sur les PDLCs micrométriques. Compte tenu de l'étude bibliographique réalisée à ce jour, le modèle de diffusion généralisée développé durant ce travail est le seul qui explique la formation de gouttelettes et la structure fine de matériaux PDLCs en général.

## 4.6 Conclusion

Une première approche qualitative des mécanismes conduisant à la formation des matériaux "nanogouttes" a permis d'identifier les phénomènes liés au processus de séparation de phases. Il y a compétition entre la différence d'affinité chimique des molécules mésogènes et du polymère, qui conduit à l'amorcage d'une démixtion, et la cinétique de polymérisation du mélange initial, qui tend à geler le système hors équilibre.

Le modèle limité par la diffusion, utilisé aujourd'hui par les équipes travaillant sur les matériaux PDLC, est présenté. Basée sur une loi de modération de type "Fick", cette description s'avère inconsistante et surtout incapable de rendre compte de la morphologie observée de gouttelettes, ni même de la notion d'échelle de localité introduite au chapitre 3.

Un modèle de diffusion généralisée, basé sur le formalisme de Onsager, a été développé pendant cette étude. Il prend en compte :

- Le changement de mobilité des espèces, dû autant à la polymérisation du mélange qu'à la variation d'affinité entre le cristal liquide et le polymère.
- Le gel du système dans un état loin de l'équilibre thermodynamique.

La mise en oeuvre du modèle passe nécessairement par l'établissement :

- Des fonctions thermodynamiques de ce mélange ternaire,
- Des coefficients de mobilité,
- De la description de la cinétique de polymérisation.

Une première approche de ces éléments a été développée. Le modèle limité par la diffusion a pu alors être établi comme un cas particulier du système plus général proposé ici.

Une résolution semi-quantitative a permis de mettre en évidence le rôle essentiel joué par le polymère, qui en quelque sorte, dimensionne le système. Un nombre caractéristique, construit à partir du modèle général, peut être utilisé comme coordonnée de réaction et autorise une nouvelle vision des étapes d'enregistrement de films PDLC.

- Une première phase contrôle essentiellement la réponse fréquentielle du système et fixe ainsi l'échelle de localité du mélange.
- Une seconde phase décrit la croissance proprement dite des domaines mésogènes et contrôle alors essentiellement les propriétés électro-optiques du composant final.

Une description plus complète de l'évolution de la longueur  $\sigma$  d'interaction à grande distance dans les polymères utilisés ici et un retour sur la loi d'échelle choisie pour décrire la croissance des gouttes permet le développement d'un modèle numérique.

Aucune simulation n'a pu être être développée à l'issue de cette étude pour des raisons pratiques. Les résultats expérimentaux obtenus au chapitre 2 sont malgré tout décrits qualitativement par le modèle. En soulignant le rôle joué par le profil temporel de l'intensité d'enregistrement, cette approche ouvre de nouvelles voies d'amélioration pour les composants "nanogouttes", qu'ils soient à répartition homogène ou structurés.

Cette approche nouvelle adaptée aux matériaux "nanogouttes", mais également aux PDLCs de tailles micrométriques, couvre un domaine d'application plus large puisque l'enregistrement de photopolymères de type "DuPont" peut être entièrement assimilé au système à trois composants utilisé ici, même si cette problématique sort du cadre de cette étude.

# Chapitre 5

## Sites de nucléation

## Contrôle de la décomposition spinodale initiale par l'introduction de sites de nucléation.

La description de la séparation de phases basée sur une polymérisation photo-induite et limitée par la diffusion des molécules de monomère permet de modéliser la formation de réseaux d'indice commutables électriquement <sup>[18, 17, 16, 49, 52, 51]</sup>. Ce mécanisme ne permet pas d'expliquer l'évolution d'un système sous une illumination uniforme ou dépendante du temps. La structure fine des réseaux observés au chapitre 3 en particulier, n'est absolument pas décrite; c'est pourquoi, le chapitre 4 propose un modèle de diffusion généralisée qui conduit à l'existence d'un domaine de concentration où les composés peuvent se séparer spontanément : la zone de décomposition spinodale.

Le chapitre 4 a montré de quelle manière une petite fluctuation initiale de concentration pouvait être amplifiée et conduire à la formation d'une goutte. Cette instabilité du système va permettre d'expliquer en partie la structuration de matériaux où de fines gouttes de cristaux liquides sont réparties d'une manière homogène. Une conséquence expérimentale de ce phénomène est discutée au paragraphe 2.2.3 qui montre expérimentalement comment, pour un éclairement uniforme, la taille et la densité des gouttes de cristaux liquides dépendaient de l'intensité. En particulier, l'augmentation de l'intensité uniforme d'éclairement conduit à une augmentation de la densité des gouttes. Cet accroissement ne compense pas la diminution de leurs tailles et aboutit à un abaissement de la fraction volumique représentée par les gouttes.

Le présent chapitre propose une description qualitative du phénomène de germination des gouttes dans la phase initiale de décomposition. La sensibilité de l'état final de démixtion à la répartition initiale des molécules de cristal liquide suggère alors de tenter de contrôler le nombre de sites de nucléation. Une solution est proposée sous forme de nanoparticules de silice sur lesquelles des molécules de cristal liquide sont greffées. Une description détaillée de la fabrication de tels nano-objets est proposée. Enfin, un effort de caractérisation du greffage, notamment par des techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de proposer un moyen original de suivi de la cinétique de greffage et autorise une détermination du taux de greffage de ces objets en temps réel. Les hypothèses suggérées par le modèle de diffusion généralisée développée au chapitre 4 pourront être validées par comparaison directe avec des clichés de microscopie électronique à balayage.

## 5.1 Position du problème

Bunning et Sutherland <sup>[60, 61]</sup> soulignent lors de l'enregistrement de films H-PDLCs les difficultés à contrôler efficacement la séparation de phases. Suite au modèle de diffusion généralisée proposé au chapitre 4, une description possible de la structuration des films en termes de "nucléation / croissance" est proposée. Une meilleure maîtrise expérimentale du phénomène de séparation de phases passe alors par un contrôle de la densité de ces sites de nucléation. Le modèle d'un site artificiel ainsi que la description de son fonctionnement sont décrits afin de proposer un paramètre de contrôle supplémentaire lors de la réalisation de films PDLCs. Le fonctionnement de ces sites repose sur les conclusions issues du modèle de diffusion généralisée et autorise une validation expérimentale des hypothèses avancées.

### 5.1.1 Décomposition spinodale et mécanisme de nucléation/croissance

Un mélange ternaire (polymère, monomère, cristal liquide) peut être décrit par la connaissance de son énergie libre présentée au chapitre 4. Les mélanges utilisés pour la fabrication de PDLCs ou de H-PDLCs correspondent à une teneur initiale de 30% en masse de cristal liquide. Sur la figure 5.1 le point caractéristique du mélange initial (I) est reporté sur le diagramme ternaire. Le paragraphe 4.3.6 a montré que la loi de Fick correspondait à un mélange purement entropique sans interaction stabilisatrice ou au contraire déstabilisatrice entre les solutés. Dans ce cas la fonction qui décrit l'énergie libre du système représentée sur la figure 5.1 est parfaitement convexe.



FIG. 5.1 – Énergie libre d'un mélange entropique.

Initialement la composition du mélange précurseur (30% en cristal liquide 70% en monomère) place le point caractéristique en I. La polymérisation lorsqu'elle se produit de manière totalement homogène se fait à fraction volumique constante en cristal liquide et conduit à l'état final (F) par un chemin en ligne droite pour le système de coordonnées choisi. Le monomère soumis à un éclairement spatialement uniforme va se transformer en polymère. Le système conservant une fraction volumique constante de cristal liquide, le point caractéristique va se déplacer au cours de la formation du polymère vers le point final noté (F). La convexité de la fonction et la conservation de la matière assurent que le système augmente son énergie libre s'il se sépare. La polymérisation se poursuit donc sans qu'une démixtion n'intervienne et aboutit à une phase unique de polymère et de molécules de cristal liquide mélangés.

Aussi bien les clichés de microscopie de films fabriqués par photoréticulation sous illumination homogène au chapitre 2 que ceux du chapitre 3 qui résultent de l'enregistrement de H-PDLC, montrent une structuration en gouttelettes des matériaux mixtes polymère / cristal liquide à l'échelle de la dizaine de nanomètres . L'interaction entre solutés et les différences d'affinité relatives ne peuvent donc pas être négligées.

Le système ternaire est toujours constitué de monomère, de polymère et de cristal liquide, cependant les différences de solubilités entre composés ne sont plus négligées. Le cristal liquide qui est initialement soluble dans le monomère en très larges proportions (80 % massique) n'est plus considéré comme soluble dans le polymère. Le monomère est, lui, considéré soluble dans son polymère. L'énergie libre correspondant aux hypothèses du paragraphe 4.4.2 est représentée sur la figure 5.2.



FIG. 5.2 – Décomposition spinodale.

La phase initiale reste identique au cas purement entropique. Lorsque le point caractéristique du système se situe en (S) sur la figure 5.2, la convexité de l'énergie libre change et dans ce cas, le système est dans un état métastable et peut se stabiliser énergétiquement en se séparant en une phase plus riche en cristal liquide que le mélange initial et une phase plus pauvre. Lorsque le monomère est entièrement réticulé, le système s'est séparé en deux phases ( $\phi_1, \phi_2$ ), c'est le processus de décomposition spinodale.

Deux conditions sont donc nécessaires pour expliquer la formation de gouttelettes par ce processus de décomposition spinodale également nommé phénomène de nucléation croissance.

- Pour que le phénomène de croissance puisse avoir lieu, une instabilité thermodynamique doit apparaître durant la photo réticulation du monomère. La polymérisation doit s'accompagner d'une modification des affinités chimiques puisqu'un mélange dit "idéal", purement entropique ne donne pas de goutte.
- Pour que le système, qui au point S est métastable, se décompose en deux sous systèmes, une perturbation reste indispensable. La plupart des modèles numériques<sup>[55]</sup> introduit un bruit thermique sur la répartition initiale des espèces pour amorcer la décomposition<sup>1</sup>. Ici cet argument reste valable, cependant une légère inhomogénéité du champ lumineux due aux rugosités des interfaces de la cuve contenant le mélange initial peut également expliquer le phénomène de nucléation observé.

### 5.1.2 Mode d'action d'un germe de croissance

Le paragraphe précédent décrit comment à partir d'une inhomogénéité initiale de concentration des espèces, une goutte peut croître et surtout de quelle manière la cinétique et donc l'intensité d'éclairement peut influencer sa taille finale. Le paragraphe 5.1.1 souligne comment le mécanisme de nucléation croissance peut conduire à la structuration en gouttelettes observée sur les matériaux décrits jusqu'à présent.



FIG. 5.3 – Fraction volumique sous forme de goutte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Les systèmes étudiés le plus souvent passent d'un état thermodynamiquement stable à un état de décomposition spinodale par une trempe en température, ce qui explique l'utilisation d'un bruit *thermique*.

Les données présentées sur la figure 5.3 rappellent qu'il est possible de varier la taille des gouttes en ajustant l'intensité de réticulation mais que cette variation d'intensité influence également la densité finale des gouttes et donc la qualité de la séparation de phases.

La figure 5.4(a) représente le comportement des molécules de cristal liquide au voisinage des sites de nucléation. Une zone de non capture apparaît si la distance entre les sites de nucléation est supérieure à la longueur de diffusion des molécules avant le gel cinétique du mélange. La figure 5.4(b) représente un cas où un germe artificiel est introduit et montre comment la quasi totalité des molécules de cristal liquide sont alors "capturées" par des gouttes. La suite de ce chapitre propose de réaliser ces germes artificiels et ainsi de valider le schéma de nucléation croissance proposé ici.



FIG. 5.4 – Action d'un germe de croissance.

### 5.1.3 Objectif

Une variation de concentration du cristal liquide dans le mélange initial peut être réalisée en fabriquant des gouttes artificielles de taille nettement inférieure aux dimensions finales des gouttes de cristal liquide présentes dans les PDLCs, typiquement 50 à 100 nm. Ces gouttes artificielles constitueront donc des sites de nucléation dont la densité initiale pourra être variée indépendamment des autres paramètres. L'introduction de ces germes ne permettra en aucun cas de supprimer les sites présents naturellement, la densité minimale restera liée à l'intensité d'éclairement, cependant la perte de fraction volumique sous forme de goutte liée à la diminution de la densité des domaines mésogènes pourra être réduite.

Le site de nucléation doit être vu comme une modification locale de la concentration en cristal liquide, la structure interne de ce site importe donc moins que sa surface. Le cristal liquide utilisé pour la préparation des films PDLCs fait partie de la famille des cyanobiphényl. Une nano-particule de dimensions inférieures à 50 nm et enrobée de molécules présentant une fonction terminale cyano-biphényl peut jouer le rôle de site de nucléation.

Aujourd'hui des nanoparticules de métaux, de semi-conducteurs ou même d'oxydes sont synthétisées. Le choix pour la réalisation des sites de nucléation s'est porté sur des nanoparticules de silice. Avec des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, la silice peut être greffée de manière covalente par voie chimique. D'un point de vue optique, le matériau final devant rester transparent aux longueurs d'ondes du visible et du proche I.R., les particules métalliques ou semi-conductrices qui présentent de trop fortes absorptions ont été écartées.



FIG. 5.5 – Site de nucléation.

La figure 5.5 représente un site possible de nucléation. De longues chaînes aliphatiques sont greffées à la surface de la particule de silice par la formation de ponts siloxanes. L'extrémité libre des chaînes est terminée par un groupement cyano-biphenyl qui peut se lier aux molécules commerciales de cristal liquide présentant le même type de groupement (BL24, BL093 chez Merck).

Le greffage de molécules organiques sera présenté comme un cas particulier du procédé sol-gel en particulier de la fonctionnalisation de particules d'oxydes.
# 5.2 Présentation de la synthèse sol-gel

Les polymères organiques présentés rapidement au chapitre 1 ont fait l'objet de développements importants tant au niveau de la synthèse de nouveaux monomères que dans l'amélioration des techniques de mise en oeuvre. Les verres d'oxydes mixtes tels que les silicates qui peuvent être vus comme des polymères exclusivement minéraux sont mis en forme à haute température, typiquement au dessus de 1200 °C, ce qui a longtemps limité leur fonctionnalisation à l'adjonction d'hétéro-éléments inorganiques. Le développement du procédé sol-gel permet d'envisager aujourd'hui la synthèse de "verres" d'oxydes de silice, titane ou zirconium à basse température (T<150°C). L'incorporation de molécules stables uniquement à basse température donne accès à la richesse offerte par les fonctions organiques tout en conservant les propriétés spécifiques des verres :

- La transparence optique des matériaux sol-gel est telle qu'elle permet la réalisation de guides plans dans les longueurs d'ondes visibles.
- La tenue mécanique est aujourd'hui couramment utilisée pour améliorer les performances de vernis de protections.
- L'excellente tenue aux flux des films sol-gel autorise la réalisation de traitements pour des optiques hautes énergies telles que celle du laser Méga Joule en cours de déploiement.
- La synthèse sol-gel permet également, par une fonctionnalisation correcte du sol initial, de réaliser des matériaux très fortement dopés en molécules organiques en évitant une précipitation des dopants.
- La chimie des alkoxydes développée pour la mise en oeuvre du procédé sol-gel s'adapte parfaitement à la fonctionnalisation de particules d'oxydes.



FIG. 5.6 – Exemple de matériaux réalisés par procédé sol-gel.

Le procédé sol-gel peut être utilisé pour réaliser aussi bien des matériaux en couche mince d'épaisseur typiquement inférieure à  $1\mu m$  que des matériaux massifs ici de quelques centimètres. Le greffage de particules d'oxyde est également possible. Les réactions d'hydrolyse et de condensation à la base de la chimie des alkoxydes de métalloïdes sont présentées brièvement afin de mettre en évidence la stratégie adoptée pour réaliser les sites de nucléation présentés au paragraphe 5.1.3. Le greffage des molécules de cristal liquide sur des nanoparticules de silice est présenté et les précurseurs synthétisés sont décrits.

## 5.2.1 Réactions de base hydrolyse / condensation

Le procédé sol-gel repose sur des réactions de polymérisation inorganiques en phase liquide. Les précurseurs,  $F_{4-n}M(OR)_n$ , utilisés sont le plus souvent des alkoxydes de métaux ou de métalloïdes (M) où R est un groupement aliphatique court et F une fonction organique éventuellement plus importante.

Les réactions chimiques mises en jeu sont deux substitutions nucléophiles :

- d'une part, l'hydrolyse des groupements alkoxydes,
- d'autre part, la condensation des produits hydrolysés qui peut entraîner la gelification du système ou le greffage des particules d'oxyde.

Ces étapes élémentaires sont décrites dans le cas du tétraéthoxysilane<sup>2</sup>.



FIG. 5.7 – Schéma réactionnel de l'hydrolyse de  $Si(OEt)_4$ .

L'hydrolyse conduit à la formation de groupement silanols selon un mécanisme qui dépend du pH de la solution.

Le schéma réactionnel rapporté par la figure 5.7 peut prendre deux voies selon l'acidité de la solution.

- En milieu acide, la protonation électrophile d'une groupement  $\equiv Si OR$  est suivie d'une substitution nucléophile,
- En milieu basique, l'hydrolyse consiste en l'attaque d'un groupement hydroxyle  $(OH^-)$  sur un atome de silicium.

Le rapport molaire  $\frac{[H_2O]}{[Si-OR]}$  est défini comme étant le taux d'hydrolyse, c'est un facteur déterminant pour la cinétique de la réaction <sup>[62]</sup>.

Lors de l'étape de condensation, lorsque deux groupements silanols réagissent, des ponts siloxanes se forment en libérant une molécule d'eau, c'est la réaction d'oxalation décrite sur la figure 5.8(a). La réaction de condensation peut également avoir lieu directement entre un groupement éthoxy et un silanol pour former un pont siloxane et libérer une molécule d'éthanol c'est la réaction d'alkoxolation décrite sur la figure 5.8(b).

Dans le cas des composés éthoxylés utilisés durant ce travail, la vitesse minimale de condensation est observée autour de  $pH \approx 2-3$  et devient maximale pour pH = 7. En conséquence, l'hydrolyse est souvent menée en milieu acide afin de dissocier correctement l'étape d'hydrolyse, de celle de condensation qui peut être amorcée en neutralisant la solution. La figure 5.9 montre que l'hydrolyse peut également être menée correctement en milieu très basique pH > 12.

 $^{2}(\text{TEOS}) Si(OEt)_{4}$ 



FIG. 5.8 – Schéma réactionnel de la condensation.

- (a) La condensation a lieu entre deux molécules hydrolysées et conduit par une réaction d'oxolation à la formation d'un pont siloxane et à la libération d'une molécule d'eau.
- (b) La condensation se réalise directement entre une molécule éthoxylée et un précuseur déjà hydrolysé. La réaction d'alkoxolation conduit alors à la formation d'un pont siloxane avec libération d'une molécule d'éthanol.



FIG. 5.9 – Vitesse d'hydrolyse/condensation de composés éthoxylés en fonction du pH.

Des composés méthoxylés peuvent également conduire à une série d'hydrolyse-condensation. Les groupements méthoxy s'hydrolysent nettement plus rapidement que les éthoxy qui ont été préférés ici en raison de leur stabilité et donc de leur plus grande facilité de purification et de conservation.

## 5.2.2 Stratégie de greffage des particules

Le procédé sol-gel décrit au paragraphe 5.2 permet de mettre en oeuvre le greffage de molécules de cristal liquide à la surface de nano-particules d'oxyde de silicium. La silice présente à sa surface des groupements hydroxyl (Si-OH), il est donc possible d'amorcer une condensation avec des précurseurs de type TEOS suivant les schémas réactionnels présentés par les figures 5.7 et 5.8. Le paragraphe 5.2.1 présente les précurseurs utilisés sous la forme  $CL - Si(OEt)_n R_{3-n}$ . Ces molécules non disponibles commercialement ont été entièrement conçues et synthétisées au laboratoire.

#### La molécule de cristal liquide

La partie cristal liquide doit pouvoir être associée à un groupement alkoxy-silane afin de réaliser ultérieurement un pont siloxane avec les particules de silice à greffer. Les mélanges de cristaux liquides commerciaux sont optimisés pour garantir une stabilité chimique dans le temps optimale et ne présentent donc aucune fonction chimique susceptible d'attaquer un atome de silicium.

Un cristal liquide de type cyano-biphényl présenté au chapitre 1 a été retenu pour trois raisons sous réserve de la non réactivité de la liaison  $(C \equiv N)$ :

- La longue chaîne aliphatique caractéristique de cette famille de cristaux liquides permet de séparer spatialement (11 carbones) l'ancrage à la surface des particules et la fonction dipolaire (cyano-biphényl).
- Chimiquement très proche des mélanges commerciaux utilisés (BL24 ou BL093), les effets de la silice sur la phase nématique seront minimisés par l'interaction des groupements cyano-biphényl des molécules greffées avec ceux des molécules libres.
- Les cyano-biphényl ou cyano-terphényl peuvent être considérés comme des molécules génériques de cristal liquide et permettent d'envisager le greffage ultérieur de molécules présentant des propriétés électro-optiques plus spécifiques.

Afin d'étudier l'effet de l'espaceur de greffage sur La fonctionnalisation d'une molécule organique par un groupement alokoxy-silane, deux types de cristaux liquides ont été synthétisés suivant deux étapes.

- Une substitution du cyanobiphénate par le bromure d'allyl ou le bromure d'alcool correspondant .
- Les cristaux liquides vinylique ainsi synthétisés peuvent être greffés avec des mono, di ou tri-chlorosilanes par le biais d'un réaction d'hydosilylation.
- Les cristaux liquides alcooliques peuvent être ensuite additionnés sur du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (ICPTEOS).

Ces deux approches seront mises en oeuvre et nécessitent la synthèse de deux molécules présentant des groupements vinyliques ou alcooliques. Le mode opératoire en annexe 7.3 décrit entièrement la synthèse des deux molécules présentées sur la figure 5.10



FIG. 5.10 – Molécules de Cristal liquide.

Les deux molécules synthétisées présentent un groupement alcoolique ou vinylique permettant une fonctionnalisation ultérieure.

#### Les précurseurs

Durant la réalisation des sites de nucléation, les seuls précurseurs mis en oeuvre sont du type  $CL - Si(OEt)_n R_{3-n}$  où CL est une molécule de cristal liquide et R un groupement organique.

Deux propriétés des précurseurs de greffage ont été variées.

- Le type de liaison Si-CL,
- La fonctionnalité n du groupement  $Si(OEt)_n R_{3-n}$ .

Un groupement propyl-isocyanate provenant de la synthèse sur l'ICPTEOS assure une mobilité importante entre la tête polaire  $Si(OEt)_n R_{3-n}$  et le reste de la molécule correspondant à la fonction cristal liquide. Le cyano-biphényl conserve donc une meilleure mobilité vis à vis du reste de la phase nématique, on évite ainsi d'éventuels phénomènes d'ancrages et d'alignements à la surface de la particule. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée jusqu'à ce jour d'autant plus que la chaîne carbonnée  $(C_{11})$  assure déjà une grande mobilité.

La fonctionnalité n du groupement  $CL - Si(OEt)_n R_{3-n}$  agit directement sur le type de condensation possible.

- n=3 Dans les cas de greffage de surface, il est usuel d'utiliser des alkoxydes triplement éthoxylés afin de maximiser les points d'ancrage et ainsi d'obtenir un accrochage plus efficace. De premiers essais concluants ont été menés avec ce type de précurseur présenté sur la figure 5.11.
- n=2 La mauvaise solubilité en milieu polaire de certaines fonctions organiques impose de diminuer la polarité de la phase liquide, le "sol". Dans ce cas, l'une des fonctions éthoxy est remplacée par un groupement méthyl ou phényl. Un précurseur de ce type a été synthétisé, sans qu'une différence avec le cas triplement éthoxylé ne soit apparue.
- n=1 Pour une fonctionnalité n>1 l'hydrolyse en milieu acide est rapide devant la condensation (figure 5.9), ce qui libère l'ensemble des monomères de type silanol pour la formation d'un polymère bi ou tri dimensionnel. Se forment des unités polyèdriques de quelques dizaines d'atomes dont la taille ne dépasse pas le nanomètre et qui s'agrègent ensuite pour former des amas de faible densité restant en suspension dans la solution. La présence de ces amas qui constituent le sol puis le gel est nécessaire à la réalisation de film ou de solide par le procédé sol gel. Dans le cas de greffages, ces étapes "concurrencent" la condensation à la surface des particules et entraînent la formation d'amas de quelques dizaines de nanomètres, difficilement discernables des particules greffées. Les phases de purification et de caractérisation sont alors compliquées voire impossibles. Un précurseur monofonctionnel a donc été synthétisé.

Afin de greffer un cristal liquide sur un groupement éthoxysilane, il a fallu incorporer en cours de synthèse soit une fonction alcool, le cristal liquide est alors dit "alcoolique" et permet une addition sur le 3-isocyanatopropyl-triéthoxysilane (ICPTEOS) soit une double liaison susceptible de réagir en dernière étape avec un chlorosilane, le cristal liquide est alors dit "vinylique".

Le greffage des cristaux liquides a mis en oeuvre quatre précurseurs d'alkoxydes de silicium présentés sur la table 5.1.

La fonction isocyanate de l'ICPTEOS peut être additionnée sur les alcools. Cette réaction se fait à température et pression ambiante en utilisant le dilaurate de dibutyl étain comme catalyseur et conduit à une transformation quasi-quantitative.



TAB. 5.1 – Précurseurs de greffage.

Dans le cas de liaisons éthyléniques, une hydrosilylation directe par un alkoxyde de silicium en présence de platine comme catalyseur (§7.3.3) donne de manière non quantitative un produit de qualité médiocre. Un mode opératoire en deux étapes a été préféré.

- La molécule à greffer est mise en présence de chlorosilane avec du platine sur charbon comme catalyseur. Il y a création de la liaison silicium carbone.
- Le produit chloré de réaction est ensuite éthoxylé en milieu basique (triéthylamine) pour conduire à l'alkoxyde de silicium final.



FIG. 5.11 – Précuseurs de greffage.

Quatre précurseurs principaux ont été synthétisés au laboratoire dans le cadre de ce travail. Les modes opératoires sont donnés en Annexe 7.3.3.

Des greffages ont été tentés avec tous les précurseurs présentés sur la figure 5.11. Dans la pratique seules les particules greffées par un précurseur monofonctionnel permettent une purification raisonnable et peuvent faire l'objet des caractérisations développées au paragraphe 5.4. Dans la suite le terme de monomère désignera exclusivement ce dernier type de précurseur mono-éthoxylé,  $CL - Si(CH_3)_2 - O - Et$ . La formation de polymère est impossible avec ce monomère qui au maximum conduit au dimère  $CL - Si(CH_3)_2 - O - Si(CH_3)_2 - CL$ . Le dimère reste une molécule organique purifiable et visible par les techniques classiques de caractérisation (RMN, IR,...).

# 5.3 Expérimentation

Une silice colloïdale commerciale est utilisée comme particule support au greffage des molécules de cristal liquide. Le greffage de molécules organiques sera présenté comme un cas particulier du procédé sol-gel. Enfin, l'étape de purification rendue possible par l'utilisation d'un monomère mono-éthoxylé sera décrite.

#### Silice colloïdale

Des suspensions de particules de silice dont les tailles varient entre 10 nm et quelques centaines de nanomètres sont utilisées pour la texturation de peinture, le renforcement de vernis et sont stabilisées dans des solvants polaires comme l'eau, le méthanol ou l'éthanol. Le pH de la solution est également un paramètre déterminant pour la stabilité des particules.

Les solutions commerciales présentent des suspensions de particules aux dimensions assez mono-disperses et dont les diamètres restent de l'ordre de 10 à 20 nm, compatible avec la taille minimale recherchée pour les sites de nucléation.

Par ailleurs, la silice est soluble pour des solutions très basiques (pH>10) l'hydrolyse sera alors catalysée en milieu acide, ce qui impose à la solution d'être stable pour de faibles pH.

La stabilisation de la silice colloïdale à forte concentration est souvent réalisée par l'adjonction de liants organiques dans le cas d'une stabilisation stérique, ou par l'adsorption à la surface d'ions qui assurent une stabilisation électrostatique. Afin d'optimiser le greffage des molécules de cristal liquide une solution de silice colloïdale sans additif a été retenue afin de ne pas bloquer l'accès des sites -OH aux molécules de cristal liquide.

Nissan Chemical propose une suspension de particules<sup>3</sup> dans le méthanol sans additif et stable à pH=1.7. Les tailles caractéristiques annoncées sont en deçà de 20 nm.

## 5.3.1 Greffage

Les molécules de cristal liquide sont peu solubles dans le méthanol qui est un solvant trop polaire, ce qui limite la concentration en soluté et donc l'efficacité du greffage. Un bon solvant de greffage doit solubiliser correctement les monomères et assurer la stabilité de la suspension de silice colloïdale.

La diméthylformamide<sup>4</sup>  $(H(O)CN(CH_3)_2)$  qui est un très bon solvant organique du fait de ses groupements méthyliques réussit également à stabiliser les particules de silice par son groupement HC = O. Le transfert de solvant est effectué en ajoutant à un volume V de solution méthanolique et son équivalent de DMF. Le méthanol est évaporé en chauffant  $(60^{\circ}C)$  sous un vide poussé  $(0.1 \ mm_{Hg})$ . Après filtration à  $0.2 \ \mu m$  la concentration de silice reste de 330 g/L.

La surface de la silice présente à la fois des molécules d'eau adsorbées et des protons, l'hydrolyse des molécules de monomère peut donc être menée sans ajout d'acide. Les analyses RMN montrent des traces d'eau dans la solution de DMF qui reste un solvant hydrophile.

 $^{3}MAST$   $^{4}DMF$ 

La catalyse de la réaction d'hydrolyse par des molécules majoritairement adsorbées à la surface des particules permet de favoriser le greffage ultérieur par condensation des molécules plutôt que la condensation sous forme de dimère. Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée au paragraphe 5.4.1 puisque le greffage se fait avec une constante de vitesse plus de 5 fois supérieure à celle de la réaction de condensation sous forme de dimère.

Le greffage est réalisé en portant un mélange de cristal liquide et de silice dans la DMF à reflux avec agitation pendant 24 heures. La solution est filtrée à  $0.2 \ \mu m$  puis stockée en atmosphère inerte.

## 5.3.2 Purification

A l'issue de l'étape de greffage, outre les particules de silice greffées, des molécules de monomère éthoxylées ou hydrolysées peuvent rester en solution ainsi qu'une large quantité de dimère. Les rapports des vitesses des réactions de greffage et de dimérisation estimées au paragraphe 5.4.1 montrent qu'il est impossible d'obtenir un greffage significatif de la silice sans parallèlement former du dimère.

Les molécules de dimères peuvent venir se lier aux molécules greffées sur la silice. L'accrochage ayant lieu en priorité par l'intermédiaire des groupements cyano-biphényls, il est possible d'imaginer une enveloppe de dimère autour des particules greffées (figure 5.12). Cette couche empêche l'adsorption des molécules de cristal liquide qui proviendront de la phase nématique lors de la mise en oeuvre des sites de nucléation dans le système final. Il est donc important de réussir à purifier la solution contenant les particules greffées.

Une purification par chromatographie en phase liquide ne donne pas de bons résultats. Les fonctions hydrolysées sont certes liées à la phase fixe de la colonne mais les particules greffées ne sont pas éluées correctement ce qui conduit à un très mauvais rendement et surtout ne permet pas d'éliminer les molécules de dimère.

Les molécules de dimère présentent une partie polaire par les groupements Si - O - Siqui n'est pas visible dans le cas des molécules greffées sur la silice. Une différence importante de solubilité est donc observée dans un solvant organique.

Un excès de dichlorométhane est ajouté à une solution de particules greffées dans la DMF. Les particules greffées qui présentent une enveloppe externe cyano-biphényl sont très solubles dans le dichlorométhane. Au contraire les molécules de dimères ne sont pas stables dans cet excès de dichlorométhane et précipitent à basse température. Une centrifugation (5 min @ 8000 rpm) suffit à séparer la phase solide constituée par les dimères des particules greffées qui restent en suspension. Trois purifications successives permettent d'aboutir à une solution limpide de particules de silice greffées en suspension dans le dichlorométhane.

L'élimination du dimère peut donc se faire par échange entre solvants et précipitation. Les molécules hydrolysées ou éthoxylées, quant à elles, ne reprécipitent pas. L'étape de greffage est donc poursuivie jusqu'à disparition du monomère, ce qui n'améliore pas le greffage mais permet une purification plus efficace.



FIG. 5.12 – Adsorption des dimères sur les particules greffées.

## 5.3.3 Conclusion

La fonctionnalisation de molécules organiques pour la mise en oeuvre du procédé sol-gel a nécessité la synthèse de cristaux liquides non stabilisés chimiquement. Ces molécules ont pu être liées à des groupements alkoxy-silane de manière à réaliser leur greffage à la surface de nano-particules de silice.

Une solution de particules greffées peut être purifiée par solubilité préférentielle ce qui permet d'obtenir une suspension de silice colloïdale fonctionnalisée en surface par des molécules de cristal liquide dans du dichlorométhane. La solvatation par le dichlorométhane permet une mise en oeuvre aisée des objets. Une concentration par évaporation du solvant peut être réalisée. Après filtration à  $0.2 \ \mu m$ , une solution à  $325 \ g/L$  est parfaitement stable pendant plusieurs mois.

# 5.4 Caractérisation

### 5.4.1 Suivi de la cinétique

Les techniques usuelles de suivi des réactions d'hydrolyse / condensation sont :

- La <sup>29</sup>Si-RMN donne accès, en phase liquide à la fraction de groupements siloxanes hydrolysés et en phase solide, l'analyse de la coordinence des atomes de Si permet de déduire la quantité de molécules greffées sous certaines hypothèses.
- Les analyses thermo-gravimétriques permettent de connaître assez précisément la quantité de molécules greffées.

En raison de la faible abondance naturelle<sup>5</sup> de l'isotope <sup>29</sup>Si, la RMN du silicium est une technique qui requiert en phase liquide de fortes concentrations en silicium difficilement réalisables et en phase solide des quantités importantes (>200 mg) de poudre. Le suivi d'une cinétique est délicat dans ces conditions d'autant plus que les temps de relaxation pour cette technique sont de l'ordre de 600s ce qui impose des durées d'enregistrement longues.

Les analyses thermo-gravimétriques ou de RMN en phase solide nécessitent de plus de préparer des échantillons purifiés et séchés ce qui interdit un suivi *in situ* des réactions. La <sup>29</sup>Si-RMN en phase solide et l'analyse thermo-gravimétrique seront utilisées aux paragraphes 5.4.1 et 5.4.2 afin de caractériser l'état final du greffage des nanoparticules de silice par des molécules de cristal liquide.

Une technique originale a été développée durant ce travail afin de permettre un suivi *in* situ et en temps réel des réactions d'hydrolyse et de condensation. Basée sur la <sup>1</sup>H-RMN, des acquisitions rapides peuvent êtres répétées et permettent de déterminer la cinétique de la réaction ainsi que la quantité de molécules greffées à la surface des particules.

#### Principe

Plutôt que de sonder les atomes de silicium des molécules à greffer il est proposé ici d'utiliser des protons voisins de l'atome de silicium pour servir de sonde. En utilisant la notation de la figure 5.13, plusieurs protons sondes sont identifiés dont les principaux sont repris sur la figure 5.14.



FIG. 5.13 – Numérotation des protons.



FIG. 5.14 – Protons sondes.

- $-H_{17}$ : Le proton de l'éthoxy en s'hydrolysant va "voir" le silicium voisin remplacé par une fonction OH. Le massif représentatif de  $H_{17}$  va être blindé par la réaction d'hydrolyse.
- $-H_{16}$ : Le proton méthylique porté par le silicium va "voir" en position  $\gamma$  la substitution dans un premier temps d'une fonction éthoxy par une fonction OH lors de l'hydrolyse. Ce qui conduit à blinder le proton. Dans le cas d'une dimérisation, le passage à une liaison O - Si va déblinder le proton.
- $-H_{18}$ : Le proton éthylique va "voir" l'hydrolyse de la fonction alcoxy. Le remplacement du silcium par un proton va entraîner le blindage de  $H_{18}$ .
- $-H_{15}$ : De la même façon que  $H_{16}$  ce proton va être blindé lors de l'hydrolyse et déblindé lors d'une éventuelle dimérisation.

L'agitation moléculaire en phase liquide conduit à une nette diminution des temps de relaxation observés par rapport à une phase solide. Pratiquement lors de séquence de <sup>1</sup>H-RMN en phase liquide, les protons liés aux nano-particules n'ont pas le temps de relaxer et restent invisibles. La RMN étant une technique quantitative, il est possible d'observer la disparition des molécules à greffer de la phase liquide et d'en déduire la quantité accrochée aux particules de silice à un instant t tout en réalisant des mesures *in situ*.

Comme pour l'étape de purification, le choix d'un monomère monofonctionnel évite la création d'amas de condensation et permet une franche distinction entre molécules greffées à la surface de la silice, invisible en RMN liquide et molécules condensées en dimères parfaitement visibles.

#### Expérimentation

Afin de mettre en évidence la signature <sup>1</sup>H-RMN des protons sondes identifiés, l'hydrolyse de précurseurs monofonctionnels est réalisée sans particules de silice. Seront donc observés successivement :

- Le monomère alcoxy-silane,
- Le monomère hydrolysé,
- Le dimère formé par condensation de deux monomères hydrolysés.

Le greffage décrit au paragraphe 5.3.1 est réalisé sans ajout d'eau. L'hydrolyse condensation des alcoxy-silanes est uniquement catalysée par l'eau et les protons à la surface de la silice. En l'absence de silice, l'acide chlorhydrique concentré joue le rôle de catalyseur. Enfin, dégagée des contraintes de solubilité de la silice colloïdale, la réaction sera réalisée dans du THF deutérié selon un mode opératoire décrit en Annexe 7.3.4

La cinétique est suivie par <sup>1</sup>H-RMN en phase liquide. La figure 5.15 rapporte l'évolution des pics principaux et la figure 5.16 montre des effets secondaires qui ne sont pas nécessaires à l'identification de la composition du mélange.

La figure 5.15(a) représente l'évolution du pic de  $H_{16}$  qui permet de suivre l'hydrolyse du monomère alcoxy-silane ( $\delta = 0.250 \ ppm$ ) en monomère hydrolysé ( $\delta = 0.217 \ ppm$ ). Lors de la condensation de deux monomères hydrolysés en un dimère, l'analyse qualitative menée précédemment laissait prévoir un déblindage du proton méthylique porté par le silicium. La résolution du spectromètre ne permet plus de distinguer le pic relatif au monomère de celui relatif au dimère tous deux à ( $\delta = 0.250 \ ppm$ ). Ces deux pics permettent donc de calculer uniquement le rapport  $\rho_1$ .

$$\rho_1 = \frac{[CL - Si - O - Et] + [CL - Si - O - Si - O - CL]}{[CL - Si - OH]}$$
(5.1)

La figure 5.15(b) représente l'évolution du quadruplet ( $\delta \in [3.79..3.86]$ ) qui correspond aux protons éthyléniques est blindé lors de la formation de l'éthanol ( $\delta \in [3.75..3.68]$ ). La condensation des monomères ne changeant pas la concentration de l'éthanol l'intégration de ces quadruplets donne accès au rapport  $\rho_2$ .

$$\rho_2 = \frac{[CL - Si - O - Et]}{[CL - Si - O - Et]_{t=0}}$$
(5.2)

L'analyse des singulets relatifs aux protons méthyliques portés par le silicium et des protons éthyléniques portés par l'alcoxy-silane permet de connaître  $\rho_1$  et  $\rho_2$  et donc de déterminer la composition du mélange à tout instant t.

- [CL - Si - O - Et]: concentration en momère non hydrolysé,

- $\left[CL-Si-OH\right]$  : concentration en monomère hydrolysé,
- [CL Si O Si O CL]: concentration en dimère.



FIG. 5.15 – Effet de l'hydrolyse / Condensation vus par <sup>1</sup>H-RMN en phase liquide.

L'analyse des autres massifs (figures 5.15 et 5.16) permet de confirmer cette interprétation des spectres RMN.

- Le triplet de  $CH_3$  éthylique ( $\delta \in [1.27..1.34]$ ) se déplace lors de la formation de l'éthanol et reste inchangé lors de la condensation des silanols.
- Le massif relatif au proton  $H_{15}$  en  $\alpha$  du silicium visible sur la figure 5.16 permet de visualiser l'hydrolyse avec un blindage de  $\delta = 0.78$  à  $\delta = 0.73$ , puis un déblindage à  $\delta = 0.74$  lors de la condensation. La structure de ce pic ne permet pas une intégration aisée et n'a pas été retenue comme sonde principale.
- Lors de la formation de l'éthanol un pic ( $\delta \simeq 3.9$ ) apparaît, c'est le proton alcoolique qui est assez labile et se déplace selon l'acidité du milieu, variable selon l'avancement de la réaction.
- Un effet assez fin peut également être observé sur le massif relatif à  $H_5$  lors de la formation du monomère hydrolysé. La grande distance  $(C_{11})$  entre ce proton et le lieu de l'hydrolyse interdit un effet direct de l'hydrolyse sur son déplacement chimique. Un repliement du monomère peut par contre favoriser l'échange chimique des protons entre les deux oxygènes du monomère hydrolysé, cette hypothèse n'a cependant pas pu être vérifiée.



FIG. 5.16 – Déplacements chimiques secondaires.

#### Résultats

La technique de suivi développée au paragraphe 5.4.1 est utilisée ici pour contrôler l'avancement de la cinétique de greffage moyennant quelques améliorations. La réaction a lieu dans la DMF car la silice colloïdale doit être soluble. Le passage du THF à la DMF ne pose aucun problème car les pics caractéristiques de la DMF sont loin des pics identifiés pour les protons sondes<sup>6</sup>.

Les variations de déplacements chimiques attendus sont très faibles et le suivi de la cinétique impose une comparaison des intégrations des massifs entre plusieurs spectres afin de pouvoir déterminer la quantité de molécules greffées. L'utilisation d'une référence interne va permettre à la fois une mesure très précise des déplacements chimiques et assurer une référence quantitative à la masse de monomère introduite.

L'ajout d'un soluté inerte à la solution peut constituer une référence interne, cependant afin de s'affranchir de tout couplage possible entre référence et milieu réactionnel, des tubes capillaires ont été réalisés. La figure 5.17 montre le tube scellé contenant le mélange de référence. L'intégration des protons se fait dans le zone du tube "vue" par le champ magnétique. En conservant toujours le même capillaire entre les différentes mesures, la géométrie ne change pas et assure que la référence intègre toujours pour la même quantité de protons et constitue bien une référence. Cette hypothèse est vérifiée sur la figure 5.18.



FIG. 5.17 – Capillaire de référence.

(a)Quelle que soit la géométrie du capillaire introduit dans le tube RMN, le nombre de protons vus est toujours le même et peut servir de référence aux intégrations des pics caractéristiques. (b)Le mélange de référence est constitué de para-xylène en solution dans  $CDCl_3$ . Deux pics de référence sont donc disponibles, sans recouvrement avec les pics caractéristiques.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>L'utilisation de DMF deutériée est également possible mais n'est pas nécessaire ici.



FIG. 5.18 – Linéarité des mesures.

Intégration des pics caractéristiques pour différentes masses de monomère introduites. La linéarité de la mesure en concentration est bien vérifiée.

Le greffage décrit au paragraphe 5.3.1 est réalisé dans 1mL de DMF avec 162,5 mg de silice colloïdale et 57 mg de cristaux liquides liés à un siloxane monofonctionnel. La cinétique est suivie par <sup>1</sup>H-RMN.



FIG. 5.19 – Cinétique d'hydrolyse condensation.

Un spectre de référence du monomère avant l'introduction de la silice montre un produit pur, parfaitement non hydrolysé. Après introduction de la silice, une partie importante des molécules est hydrolysée avant même les premières mesures en RMN. La cinétique d'hydrolyse apparaissant lente dans la suite du processus, un équilibre rapide entre la forme hydrolysée et la forme éthoxylée pourrait expliquer cet état initial. Actuellement cette hypothèse n'a pas pu être validée expérimentalement. Deux phases peuvent êtres identifiées sur la figure 5.19.

- -0 < t < 60h: Il y a condensation et donc greffage des molécules de cristal liquide à la surface de la silice. Dans un même temps le monomère éthoxylé est hydrolysé et le dimère se forme par condensation des monomères entre eux.
- -t > 60h: Il n'y a plus de greffage à la surface de la silice. Par contre le processus d'hydrolyse/condensation du monomère en dimère se poursuit.

Une mise à reflux pendant 100 h à 180°C suffit donc au greffage maximal des particules de silice. L'arrêt du greffage alors que des molécules de cristal liquide restent en solution, laisse supposer une saturation possible des sites d'accrochage, fonction OH, en surface de la silice. Cette hypothèse peut être validée en utilisant un excès ou un défaut de monomère.

Pour 162,5 mg de silice colloïdale, il semble qu'une quantité stœchiométrique d'environ 50  $\mu mol$  de cristal liquide puisse être greffée. Trois greffages sont réalisés selon le protocole décrit au paragraphe 5.3.1 avec respectivement :

- $-39 \ \mu mol$  de cristal liquide, un défaut,
- -93  $\mu mol$  de cristal liquide, un excès modéré,
- $-141 \ \mu mol$  de cristal liquide, un large excès.

La cinétique de greffage est rapportée sur les courbes de la figure 5.20.

- Dans le cas d'un défaut (39  $\mu mol$ ) de molécules à greffer, la condensation à la surface de la silice est stoppée par manque de réactifs à 25  $\mu mol$  greffée,
- Dans les deux cas ou un excès (93 et 141  $\mu mol$ ) de molécule de cristal liquide est introduit, la réaction de condensation n'est pas stoppée par le manque de monomères dont la RMN montre qu'ils restent présents en solution en fin de greffage mais par une saturation des sites disponibles à la surface de la silice.



FIG. 5.20 – Mise en évidence de la saturation des sites d'accrochage.

Il est donc possible d'estimer la quantité de sites disponibles à la surface de la silice (s) avec une précision de l'ordre de 5 % en masse.

$$s = 0.26 \pm 0.01 \ mmol.g^{-1} \tag{5.3}$$

Cette quantité doit être mise en regard de résultats apportés par l'analyse thermique différentielle présentée sur les courbes de la figure 5.21.

Sur une prise d'essai de 31.36 mg de silice greffée à saturation, purifiée et séchée selon le mode opératoire décrit au paragraphe 5.3.2 l'analyse enthalpique différentielle (AED) met clairement en évidence deux pics exothermiques<sup>7</sup>.

- Le pic (T=550°C) est typique de la rupture de la liaison Si C et correspond à la dégradation des molécules de cristal liquide greffées en surface de la silice, l'intégration donne une perte de 7 % en masse.
- Le pic (T=350°C) correspond à l'évaporation d'une molécule organique lourde, ici il s'agit des dimères qui n'ont pas été totalement éliminés par l'opération de purification, la <sup>29</sup>Si-RMN (Figure 5.24) en phase solide confirmera la présence de ce dimère ici pour une proportion de 6% en masse.



FIG. 5.21 – Courbes d'analyses thermiques.

Le premier pic en AED correspond à la dégradation du dimère non éliminé. Le second pic correspond à la rupture de la liaison Si - C caractéristique de la dégradation des molécules de cristal liquide.

 $<sup>^7\</sup>mathrm{Ici}$  les mesures ne permettent pas d'espérer une précision supérieure à 1 %

La rupture ayant lieu au niveau de la liaison Si - C pour chaque molécule greffée,  $C_{26}H_{36}NO$  est éliminé soit  $M_w = 378 \ g.mol^{-1}$ . Pour chaque molécule greffée, la masse de silice finale augmente d'un silicium (28  $g.mol^{-1}$ ).

- 7% donne 2.19 mg de molécules évaporées soit 5.77  $\mu mol$
- 87 % soit 27.28 g de silice restant après ajout des 0.16 mg de silicium donnent 27.1 mg de silice colloïdale initiale.

L'analyse précédente suppose la rupture de la liaison Si - C lors de la dégradation thermique. Il y a alors un réarrangement de la coordinence du silicium. Une molécule d'eau peut être adsorbée ou il peut y avoir élimination d'un proton présent sur une fonction hydroxylique voisine. Ces effets rendent delicate l'analyse de la décroissance lente de la masse observée au-delà de 600°C qui n'a pas été menée de manière plus détaillée ici.

En se basant sur une précision de l'ordre de 1 % en masse on trouve une densité de sites greffables en parfait accord avec les conclusions apportées par l'étude en <sup>1</sup>H-RMN phase liquide.

$$s = 0.21 \pm 0.03 \ mmol.g^{-1} \tag{5.4}$$

#### Modèle

Les courbes présentées sur la figure 5.20 montrent une cinétique de greffage d'autant plus rapide que la concentration initiale en monomère est élevée. Cette augmentation de la vitesse de greffage se fait au détriment du rendement. Une fois les sites Si - OH saturés en molécules de cristal liquide, l'excès de monomère hydrolysé doit en effet être totalement dimérisé pour être ensuite éliminé. De trop grandes quantités de dimères dans les solutions finales conduisent à une purification incomplète des nanoparticules greffées et à la présence de dimères résiduels en solution comme le montrent les analyses thermiques et RMN sur les figures 5.21 et 5.24. Un compromis est donc à trouver entre un temps de greffage raisonnable et une purification efficace. Durant ce travail, ce point non limitant n'a pas fait l'objet d'une optimisation poussée. Un modèle de cinétique est néanmoins proposé ici et permettrait de fixer les temps d'hydrolyse ainsi que la quantité de molécules greffées. Ce modèle permet également d'estimer les constantes cinétiques des réactions d'hydrolyse, de dimérisation et de condensation à la surface de la silice.

Les réactions élémentaires d'hydrolyse et de condensation sont supposées suivre une loi de type Vant'Hoff. La notation  $SiO_2$  représente un site Si - OH en surface de la silice colloïdale. L'eau nécessaire à la catalyse de la réaction de condensation provient uniquement des molécules adsorbées en surface de la silice et ne peut en aucun cas être considérée comme en excès et donc comme une quantité constante au cours du greffage.

Hydrolyse  

$$CL - O - Et + H_2O \xrightarrow{k_1} CL - OH + Et - OH$$
  
Dimérisation  
 $CL - OH + CL - OH \xrightarrow{k_2} CL - O - CL + H_2O$   
Greffage  
 $CL - OH + SiO_2 \xrightarrow{k_3} CL - O - SiO_2 + H_2O$  (5.5)

$$\begin{aligned} \frac{\partial [CL - O - Et]}{\partial t} &= -k_1 [CL - O - Et] [H2O] \\ \frac{\partial [CL - OH]}{\partial t} &= +k_1 [CL - O - Et] [H2O] - 2k_2 [CL - OH]^2 - k_3 [CL - OH] .[SiO2 - OH] \\ \frac{\partial [CL - O - CL]}{\partial t} &= k_2 .[CL - OH]^2 \\ \frac{\partial [SiO2 - OH]}{\partial t} &= -k_3 .[SiO2 - OH] .[CL - OH] \\ \frac{\partial [H2O]}{\partial t} &= -k_1 [CL - O - Et] .[H2O] + k_2 [CL - OH]^2 + k_3 [CL - OH] .[SiO2 - OH] \end{aligned}$$

La définition de l'état initial peut être réalisée précisément pour ce qui est des quantités de monomères éthoxylés et hydrolysés ainsi que de dimère, tous trois parfaitement quantifiables par <sup>1</sup>H-RMN. La détermination de la concentration initiale de sites Si - OH peut être connue précisément si l'on fait l'hypothèse que tous les sites sont greffés en fin de réaction. La détermination de la quantité d'eau reste difficile dans la mesure où les échanges chimiques

de protons entre molécules d'eau rendent très délicate la quantification de cette espèce. Dans la pratique cette constante fera l'objet d'un ajustement numérique.

La figure 5.22 montre le résultat d'une simulation réalisée avec les constantes suivantes et comparées aux valeurs expérimentales issues du greffage. Ici 57mg de cristal liquide sur 162 mg de silice colloïdale suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 5.3.1.

- $[CL O Et]_0 = 45 \ \mu mol,$
- $[CL OH]_0 = 79.9 \ \mu mol,$
- $[CL O CL]_0 = 0 \ \mu mol,$
- $[SiO_2]_0 = 67 \ \mu mol,$
- $[H2O]_0 = 40 \ \mu mol,$
- Constante d'hydrolyse  $k_1 = 0.0003 mol.h^{-1}$ ,
- Constante de dimérisation  $k_2 = 0.00018 mol.h^{-1}$ ,
- Constante de greffage  $k_3 = 0.001 mol.h^{-1}$ .



FIG. 5.22 – Ajustement de la cinétique par un modèle numérique.

#### Conclusion

Le paragraphe 5.2.1 présente le principe d'une synthèse sol-gel en deux étapes. Une hydrolyse acide ou basique des fonctions ethoxy-silane en silanol puis une neutralisation de la solution vers pH=7 pour favoriser l'étape de condensation. Le greffage proposé ici pour la silice colloïdale utilise les protons naturellement présents en surface des particules pour catalyser l'hydrolyse. La condensation a lieu ici rapidement ( $k_3 = 0.001$ ) par rapport à l'étape d'hydrolyse ( $k_1 = 0.0003$ ) sans même que le pH soit neutralisé. La réaction de condensation avec la silice peut être favorisée par la physi-sorption ou la chimie-sorption des molécules en surface . La réaction de condensation avec les silanols de surface est alors favorisée ( $k_3 = 0.001$ ) par rapport à la réaction de dimérisation ( $k_2 = 0.00018$ ) qui a lieu en phase liquide et requiert la solvatation des molécules de cristal liquide.

#### 5.4.2 Détermination du taux de greffage

Le taux de greffage à la surface d'une particule représente le nombre de molécules liées à cette surface et sera exprimé en nombre de molécules par  $nm^2$ . La connaissance de ce taux renseigne sur l'efficacité de la synthèse, la compatibilité entre la surface de la silice et la molécule greffée, ici un cristal liquide et enfin sur la stabilité potentielle de la particule dans des solvants organiques.

Plusieurs méthodes permettent de calculer le taux de greffage d'une solution colloïdale de nanoparticules. Une première approche chimique est basée sur la solubilité comparée des nanoparticules en solution et permettra de conclure à l'existence de molécules greffées en surface. Dans un second temps la <sup>29</sup>Si RMN en phase solide permettra d'accéder à une première estimation quantitative du taux de greffage. Enfin la taille et la morphologie des nano-particules seront déduites de mesures de diffusion de la lumière et de clichés de microscopie électronique en transmission. L'association des mesure par <sup>1</sup>H-RMN en phase liquide et par analyse thermo-gravimétrique permettra alors une détermination *a priori* du taux de greffage.

#### Approche qualitative

La silice colloïdale utilisée (MAST), très polaire, est stable en suspension dans le méthanol, le propanol et la DMF qui sont des solvants assez polaires pour venir solvater les particules de silice. Ces particules ne sont par contre pas stables dans des solvants apolaires comme le chloroforme ou même le dichlorométhane et précipitent lorsqu'elles sont introduites à l'état non greffé dans de tels solvants organiques.

Le paragraphe 5.3.1 montre qu'au contraire les précurseurs de type cristaux liquides fonctionnalisés sont totalement solubles dans un solvant tel que le dichlorométhane. Le greffage des particules de silice par des molécules de cristal liquide assure théoriquement une stabilisation en milieu organique.

Expérimentalement les particules après greffage sont solubles dans le dichlorométhane audelà de 330 g/L et deviennent par contre totalement insolubles dans l'eau, quelques gouttes suffisant à déstabiliser la solution.

L'inversion après greffage des constantes de solubilité de la silice colloïdale entre solvants polaires et solvants apolaires assure que les molécules de cristal liquide sont réellement greffées à la surface des nano-particules. Il n'est pas possible à ce stade de déterminer le taux de greffage de cette silice.

#### Estimation du taux de greffage par <sup>29</sup>Si RMN en phase Solide

La <sup>29</sup>Si RMN en phase solide permet de relier le déplacement chimique d'un noyau de <sup>29</sup>Si à son environnement. Pratiquement il est possible de distinguer chaque type de silicium selon une notation rappelée sur la figure 5.23

- Un atome de <sup>29</sup>Si lié à 4 oxygènes pontant vers un autre atomes de silicium, conduit à un massif noté  $Q^4$  et donne un déplacement chimique de -110 ppm environ,
- Un atome de <sup>29</sup>Si lié à 3 atomes d'oxygènes pontant eux-mêmes vers des atomes de silicium et 1 atome d'oxygène portant un proton, conduit à un massif noté  $Q^3$  et donne un déplacement chimique de -100 ppm environ,

- Un atome de <sup>29</sup>Si lié à 2 atomes d'oxygènes portant eux-mêmes des atomes de silicium et 2 atomes d'oxygènes portant des protons, conduit à un massif noté  $Q^2$  et donne un déplacement chimique de -90 ppm environ,
- Aucun massif de type  $Q^1$  ou  $Q^0$  ne sera observé ici,
- Un atome de <sup>29</sup>Si lié à 1 seul atome d'oxygène donnera un massif noté  $M^1$  aux environs de 10 ppm.



FIG. 5.23 – Dénomination des massifs en <sup>29</sup>Si RMN.

La <sup>29</sup>Si RMN donne accès à la proportion de silicium présentant une ou deux fonctions alcoole susceptibles de se condenser avec les molécules de cristal liquide fonctionnalisées par des groupements silanols. Lors du greffage le nombre total de silicium de la particule reste constant.



FIG. 5.24 – Suivi du greffage en  $^{29}$ Si RMN .

(a) Avant greffage seuls les massifs  $Q^4, Q^3, Q^2$  sont présents et correspondent aux atomes de silicium de la silice.

(b) Après greffage, les massifs  $M^1$  et  $M^1$ ' correspondent respectivement à des atomes de silicium greffés à la silice pour  $M^1$  ou à des atomes de silicium présents dans le reste de dimère non éliminé pour  $M^1$ '.

Les atomes de silicium  $Q^2$  comptent pour deux OH et les  $Q^3$  pour un. Les atomes de silicium de la silice  $Q^4, Q^3, Q^2$  sont pris comme quantité fixe de référence (100 %).

	$Q^4$	$Q^3$	$Q^2$	$M^1$	$M^{1}$	OH
Avant Greffage	81.5 %	17.5~%	1 %	0%	0 %	19.5 %
Après Greffage	85.8 %	13.9~%	0.3~%	2.26~%	0.7~%	14.5 %

Les mesures mettent en évidence le fait que 25 % des sites disponibles ont réagi puisque l'on passe de 19.5 % en équivalent Si à 14.5 %.

Le fait que seulement 1/4 des OH réagissent peut s'expliquer de deux manières :

- La silice colloïdale présente généralement de nombreux pores dont certains sont occlus ou trop petits pour permettre l'adsorption de molécules aussi grosses que les cristaux liquides utilisés ici. Une partie des sites OH n'est donc pas accessible, la densité très faible de la silice utilisée (d=1.88 mesuré au paragraphe 5.4.2) par rapport aux phases cristallisées confirme cette hypothèse,
- L'encombrement stérique d'une molécule de cristal liquide limite le greffage d'une autre molécule trop près. Il y a alors une sorte de passivation des OH voisins de la molécule greffée.

Les OH qui se sont condensés pendant le greffage, représentent 5 % en équivalent Si alors que les CL greffés représentent seulement 2.26%. La moitié des sites OH condensés conduisent donc à un greffage effectif par une molécule de cristal liquide.

Le reste des condensations se faisant entre atomes de silicium voisins par élimination d'une molécule d'eau lors de la réaction de greffage qui a lieu à chaud et dans la DMF particulièrement hydrophile.

La <sup>29</sup>Si RMN permet donc d'estimer qu'environ 12,5 % des sites OH libres sont greffés par des molécules de cristal liquide. Les valeurs courantes admises pour le nombre de OHsurfacique varient de 5 à 10  $OH/nm^2$ . Soit :

$$0.6 \ nm^{-2} < [CL] < 1.25 \ nm^{-2} \tag{5.6}$$

Rq : Afin de s'assurer du caractère quantitatif des mesures en RMN, le temps de répétition des séquences d'impulsion doit être pris au moins 5 fois supérieur au temps de relaxation des atomes. L'absence de protons proches, caractéristique des atomes de silicium de type  $Q^4$ , entraîne une relaxation très lente de ces atomes. La constante de temps des  $Q^4$  est donc mesurée et prise comme référence pour chaque spectre.

#### Détermination quantitative du taux de greffage

La technique originale de suivi de la cinétique de greffage permet d'accéder directement à la quantité de molécules de cristal liquide greffées. Cette partie propose de déterminer les caractéristiques de morphologie et de taille de la silice colloïdale MAST utilisée et d'en déduire le taux de greffage.

Deux techniques ont été retenues afin de déterminer la taille des particules de silice.

- La microscopie électronique en transmission (MET) permet une détermination directe de la taille des particules. Elle reste néanmoins difficile à mettre en oeuvre. L'échantillon à analyser doit en effet être préalablement dilué et séché. Ces étapes peuvent conduire à une agrégation partielle des particules qui n'existe pas en solution.
- La diffusion élastique de la lumière permet, quant à elle, une mise en oeuvre aisée puisqu'elle est réalisée *in situ* dans le milieu réactionnel sans modification de l'environnement des particules. La valeur absolue de la taille des particules résulte d'un ajustement prenant en compte, entre autres, la viscosité du milieu et l'écart d'indice optique entre solvant et particules. Les tailles obtenues en diffusion de la lumière sont donc à appréhender avec circonspection dans la mesure où l'indice optique des particules reste assez mal connu.





FIG. 5.25 – Clichés de microscopie électronique en transmission.

(a) Mise en évidence de l'agglomération des particules lors de la préparation de l'échantillon.(b) Particules bien isolées. Taille entre 10 et 15 nm.

Les clichés de microscopie n'ont pas fait l'objet d'un dénombrement systématique mais permettent de conclure à une répartition des tailles de particules entre 10 et 15 nm de diamètre. A noter, des amas de plusieurs centaines de nanomètres. Or les solutions sont toujours filtrées à  $0.2 \ \mu m$ : cette agglomération résulte du séchage de l'échantillon.

La silice non greffée est conservée dans la DMF. Afin de déterminer le nombre de particules, la densité est mesurée par évaporation du solvant. Pour une concentration de  $c = 325 \ g/L$  de silice, les particules possèdent une densité de d=1.88 largement inférieure à la densité des phases cristallisées allant de 2.2 à 2.5 pour le quartz.

En considérant les particules comme des sphères de rayon R on trouve  $N_p$  le nombre de particules dans un volume V et la surface équivalente S, si  $\rho_{H_2O} = 1000 \ kg.m^{-3}$ .

$$N_{p} = \frac{V.c}{d\rho_{H_{2}O} * \frac{4}{3}\pi R^{3}}$$

$$S = \frac{3V.c}{d\rho_{H_{2}O}R}$$

$$(5.7)$$

$$\frac{N_{p}/mL}{\phi = 10 \ nm} \frac{S/mL}{10.10^{20}} \frac{103.7 \ m^{2}}{103.7 \ m^{2}}$$

$$\phi = 15 \ nm} \frac{3.10^{20}}{69.1 \ m^{2}}$$

Le paragraphe 5.4.1 a montré pour 0.5 ml de la solution caractérisée ici, une saturation à 43  $\mu mol$  soit 2.6.10<sup>19</sup> molécules de cristal liquide pour une surface comprise entre 31 et 52  $m^2$ .

$$1.2 \ nm^{-2} < [CL] < 2 \ nm^{-2}$$

Sans faire d'hypothèse sur le nombre de sites disponibles pour le greffage, il est donc possible de déterminer *a priori* le taux de greffage d'une silice colloïdale. Il est à noter que l'imprécision est due en grande partie à la dispersité en taille des particules de silice et donc de la surface spécifique.

## 5.4.3 Conclusion

La détermination du taux de greffage de nanoparticules reste aujourd'hui l'un des points cruciaux de la fonctionnalisation d'objets nanométriques par des molécules organiques.

Dans le cadre des nanoparticules de silice utilisées ici et du greffage en surface de molécules mésogènes de cristal liquide, une première approche qualitative montre qu'un changement très important de solubilité des particules garantit leur greffage.

La <sup>29</sup>Si-RMN en phase solide, utilisée durant ce travail, permet une estimation du nombre de fonctions hydroxyliques condensées lors des opérations de greffage. La connaissance *a priori* de la densité surfacique de ces fonctions permet alors de remonter au taux de greffage.

Il a été démontré à l'occasion de cette étude qu'une détermination plus directe du taux de greffage de nanoparticules par des molécules organiques pouvait être réalisée en conjuguant des techniques de <sup>1</sup>H-RMN en phase liquide et de caractérisation de taille de particules. Cette méthode conduit à un taux de greffage en termes de molécules par unité de surface de :

$$1.2 \ nm^{-2} < [CL] < 2 \ nm^{-2}$$

Enfin l'association de la microscopie électronique avec la diffusion élastique de la lumière a permis de conclure à un très bon état de dispersion pour ces objets en solution à des concentrations aussi élevées que 330g/L.

# 5.5 Inclusion de sites de nucléation dans des films "nanogouttes"

L'objectif, en fabricant ces sites de nucléation artificiels, était de disposer expérimentalement d'un dispositif de contrôle de la densité de domaines mésomorphes au sein de matériaux "nanogouttes". Sans addition de sites artificiels, la densité de gouttelettes est, de la même manière que la taille des gouttes, liée à l'intensité de réticulation (§4.5.3). En introduisant artificiellement des sites de nucléation qui seront présents au sein du mélange, dès le début de l'enregistrement, il est possible de contrôler la densité de ces gouttelettes et d'aboutir à des gouttes plus petites tout en augmentant la fraction volumique totale représentée par les gouttes de cristal liquide.

## 5.5.1 Expérimentation

Afin de mettre en évidence l'effet de site de nucléation sur la formation des matériaux "nanogouttes", des particules initialement dans le chloroforme sont introduites dans un mélange commercial de cristal liquide (BL24). Le chloroforme est alors évaporé sous atmosphère réduite.

Deux mélanges précurseurs (73 % en masse de monomère -NOA81- / 27% en masse de cristal liquide -BL24) sont alors préparés, l'un seulement avec des nanoparticules gref-fées. L'irradiation U.V. (200 mW/cm<sup>2</sup> pendant 4 min) permet la formation du film "nanogouttes"<sup>8</sup>.

Les films obtenus sont assez différents. La diffusion dans le visible est plus importante pour le film préparé avec les sites artificiels de nucléation.

#### 5.5.2 Structure fine

L'observation en microscopie optique entre polariseurs croisés ne permet pas de détecter de signature caractéristique de tailles de gouttes micrométriques. L'observation en microscopie électronique quant à elle(Fig. 5.26 et 5.27) met clairement en évidence la différence de morphologie des deux systèmes.

Il est possible de calculer dans les deux cas précédents la fraction volumique de cristal liquide sous forme de gouttes.

- − Une taille de goutte moyenne de  $\phi$ =420 nm et une densité d=3.6 10<sup>18</sup> part/m<sup>3</sup> donne  $\chi_{vol} \approx 14.8 \%$  (Figs. 5.26(a) et 5.27(a)).
- Une taille de goutte moyenne de  $\phi$ =170 nm et une densité d=7.2 10<sup>19</sup> part/m<sup>3</sup> donne  $\chi_{vol} \approx 28.6 \%$  (Figs. 5.26(b) et 5.27(b)).

Le cas sans nanoparticules greffées est à rapprocher des résultats présentés au chapitre 2. Pour une même taille de goutte, l'augmentation de la viscosité du mélange initial entraîne une nette diminution de la fraction volumique globale puisque seulement 14.8 % du volume est occupé par les gouttes.

L'inclusion de sites de nucléation artificiels conduit par contre à un système nouveau où la totalité du cristal liquide est sous forme de gouttelettes<sup>9</sup>.

 $<sup>^{8}</sup>$ La viscosité de la colle NOA81 augmente avec le temps (vieillissement) ce qui se traduit lors de la formation des films par des gouttelettes plus grosses que celles obtenues au chapitre 2 et fait ressortir l'effet des sites de nucléation.

 $<sup>^{9}</sup>$ La différence entre la valeur mesurée de 28.6 % et la valeur initiale de 27 % est imputée ici aux imprécisions de mesure.

Il est intéressant de remarquer que dans ce cas, la fin de croissance des gouttelettes n'est plus à relier au point de gélification du réseau polymère mais à l'absence de molécules mésogènes dans la matrice en formation.



FIG. 5.26 – Effet des sites de nucléation sur la structure 1.

Les clichés de microscopie électronique montrent un aspect très différent entre un film sans inclusion de sites de nucléation artificiel (a) peu diffusant dans le visible et un film avec inclusion de nanoparticules greffées (b) largement plus diffusant.



FIG. 5.27 – Effet des sites de nucléation sur la structure 2.

Sur un mélange très visqueux, les sites de nucléation constituent un grand nombre de sites de croissance. La concentration volumique en gouttes est donc nettement plus importante mais les gouttes sont plus petites.

#### 5.5.3 Propriétés optiques

La figure 5.28 montre la réponse électro-optique mesurée sur le banc interférométrique développé durant ce travail ( $\S2.3.2$ ).



FIG. 5.28 – Effet des sites de nucléation sur la réponse électro-optique.

Au niveau de la réponse électro-optique aucune amélioration remarquable n'est observée aussi bien sur les tensions de commande que sur les seuils.

L'inclusion de site de nucléation n'entraîne pas de changement majeur de la réponse électro-optique en termes de variation d'indice, la valeur optimale étant déjà atteinte par les matériaux "nanogouttes" sans précurseurs de nucléation.

Il est par contre remarquable qu'une modification aussi importante de la structure du matériau n'induit pas de réel changement du comportement électrique du système au niveau des tensions de commande notamment.

Le modèle théorique (§1.4.2) qui décrit le comportement électro-mécanique des matériaux PDLCs, assez robuste pour proposer une approche valable pour les matériaux "nanogouttes", ne rend pas compte des effets liés au profil de concentration autour des gouttelettes et n'autorise pas aujourd'hui une description satisfaisante des effets observés ici.

L'augmentation significative de la diffusion dans le visible est par contre une conséquence inattendue de l'inclusion de site de nucléation. Ce changement du régime de diffusion s'explique qualitativement en considérant le changement du profil de concentration aux alentours des gouttelettes (Fig. 5.5.3) et l'augmentation de la densité de ces dernières.

La section efficace est proportionnelle au carré de la taille et du contraste d'indice. L'absence de molécules mésogènes au sein de la matrice polymère accentue ce contraste d'indice optique des domaines diffusants dans le cas de films réalisés à partir de sites de nucléation. La section efficace de chaque gouttelette est donc accrue et dans le même temps le nombre de gouttes augmente, ce qui justifie qualitativement la diffusion plus importante observée



FIG. 5.29 – Adaptation d'indice à l'interface polymère cristal liquide.

En (a) une séparation de phases plus aboutie conduit à un gradient d'indice plus important qu'en (b) et augmente les phénomènes de diffusion.

lors de l'inclusion de nanoparticules greffées<sup>10</sup>.

### Conclusion

A ce jour trop peu de caractérisations optiques ont pu être menées sur les systèmes synthétisés durant ce travail pour assurer des conclusions définitives, certains point intéressants sont néanmoins à retenir.

- Pour la première fois, une séparation de phase complète a pu être observée entre cristal liquide et matrice polymère.
- L'augmentation de la densité de gouttelettes ainsi que la diminution de leur taille constituent une preuve expérimentale forte en faveur du modèle dynamique développé au chapitre 4.
- Les mesures électro-optiques ne montrent pas, à ce jour, d'amélioration notable des caractéristiques de matériau où la répartition des gouttes est homogène en volume.

L'augmentation du contraste d'indice spatial permet d'envisager des améliorations potentiellement importantes dans le cadre de matériaux structurés en volume.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Lors de la préparation des mélanges précurseurs (cristal liquide / monomère /nanoparticules) les solutions sont parfaitement limpides, l'augmentation de la diffusion ne saurait donc être imputée à la présence des sites de nucléation.

# 5.6 Conclusion

L'analyse structurale menée au chapitre 2 conclut à la décroissance de la fraction volumique présente sous forme de gouttelettes. L'augmentation de leur densité reste effectivement insuffisante lorsque la taille des domaines est réduite.

Le modèle développé au chapitre 4 propose, quant à lui, de décrire la croissance des gouttelettes de cristal liquide à partir des zones où la concentration en molécules mésogènes apparaît la plus élevée.

La réalisation de sites artificiels de nucléation apporte, aux termes de cette étude une réponse expérimentale possible à ces deux aspects liés aux mécanismes d'enregistrement des matériaux "nanogouttes".

Le procédé "sol gel" permet une chimie à basses températures sur des objets non absorbants aux longueurs d'onde de fonctionnement des matériaux "nanogouttes". La taille nanométrique des particules de silice colloïdale a permis la réalisation de nouveaux objets, sortes de nanoparticules solides de cristal liquide.

La fabrication de particules greffées et stables dans une mésophase cristal liquide a nécessité la synthèse de deux cristaux liquides spécifiques. Quatre précurseurs de greffage ont alors été isolés. La longueur ainsi que la fonctionnalité de ces alkoxydes de silicium peuvent être modifiées. Il est alors possible de réaliser l'accrochage de ces molécules intermédiaires entre des mésophases cristal liquide et des oxydes inorganiques.

Une caractérisation assez complète des nouveaux objets conçus et réalisés au cours de ce travail a été l'occasion de mettre en place une technique originale de suivi de la réaction de greffage par des mesures en <sup>1</sup>H-RMN. L'accord avec des méthodes usuelles de détermination du taux de greffage met en évidence la précision de cette nouvelle approche qui autorise en plus un suivi *in situ* et en temps réel des réactions.

La démarche d'optimisation des matériaux "nanogouttes" a pu être menée à bien. Ces sites artificiels de nucléation ont été incorporés à des films. Un changement important de la structure fine des composants ainsi modifiés apporte une preuve expérimentale forte en faveur du modèle développé durant cette étude. Des gouttes en plus grand nombre et de petites tailles permettent l'incorporation de la totalité du cristal liquide aux domaines visibles en microscopie électronique.

Un meilleur contraste spatial d'indice et une densité de domaine plus importante conduisent à une augmentation de la diffusion des composants. Ceci permet de prévoir une amélioration en termes d'efficacité de diffraction, dans le cas de films structurés, ainsi qu'une diminution des temps de commutation.

Ces nouveaux objets non diffusants dans le visible peuvent être incorporés à une mésophase cristal liquide pure et conduisent à des conditions d'ancrage originales au sein même de la couche. Dans un même temps, ils autorisent l'incorporation de propriétés habituellement limitées aux matériaux inorganiques, au sein même d'un milieu organique affichant des caractéristiques électro-optiques remarquables.

# Chapitre 6

# Conclusion et perspectives

# Conclusion

La possibilité de fabriquer des films électro-optiques entièrement organiques et insensibles à la polarisation de l'onde incidente a constitué l'une des motivations initiales de cette étude. Une meilleure compréhension des limites intrinsèques des matériaux met aujourd'hui en lumière d'autre opportunités accessibles dans le cadre de films "nanogouttes".

L'anisotropie des mésophases cristal liquide permet d'envisager la réalisation de films composites polymère/cristal liquide aux propriétés électro-optiques remarquables.

La variation d'indice optique a pu être mesurée avec précision par deux méthodes décrites au chapitre 2. Certains phénomènes d'hystérésis ou de mémoire, déjà connus dans le cadre de PDLCs micrométriques ont également été observés pour les matériaux "nanogouttes". Le modèle présenté au chapitre 1 permet de prévoir une augmentation des tensions de commande ainsi qu'une insensibilité des films à la polarisation pour un faisceau en incidence normale, deux effets qui ont pu être démontrés expérimentalement au chapitre 2.

Une analyse structurale a mis en évidence la diminution de la fraction volumique représentée par les gouttes de cristal liquide lorsque la taille des domaines était réduite à des dimensions inférieures à 100 nm. Parallèlement les mesures optiques indiquent une participation de la quasi totalité des molécules mésogènes, celles-ci conservant des propriétés électro-optiques en présence de polymère.

L'organisation spatiale des gouttelettes de cristal liquide est également apparue au chapitre 3 comme une réponse possible à l'élimination de la diffusion. Le choix de mélanges précurseurs basés sur des monomères de type thiol-ène a démontré la faisabilité de systèmes chimiquement stables permettant l'enregistrement de fonction holographiques commutables. Il reste à optimiser ces systèmes pour atteindre des efficacités comparables aux meilleures réalisations actuelles.

Le temps de réponse de films structurés à 1 dimension assure que la réduction de la taille des domaines de cristaux liquides permet d'envisager des fréquences d'adressages supérieures à 1 kHz. L'existence simultanée d'une relaxation beaucoup plus lente (5 ms) confirme néanmoins l'existence d'une phase mésogène minoritaire au sein de la matrice polymère nettement moins mobile mais qui demeure sensible à l'application d'un champ électrique extérieur. La variation de l'efficacité de diffraction d'un réseau commutable lors de la modification de sa période spatiale souligne l'existence possible d'une échelle de localité. Au-delà de cette longueur caractéristique, fonction du mélange précurseur et du système d'enregistrement, le matériau répond localement en modifiant essentiellement sa morphologie. Une modification de la densité globale de cristal liquide et l'obtention d'un contraste d'indice spatial fort passerait par une structuration optique en deçà de cette échelle de localité.

Afin de proposer un support plus théorique à la notion d'échelle de localité ainsi que des voies d'améliorations possibles, un modèle de diffusion généralisée est présenté au chapitre 4. Cette approche, basée sur le formalisme de Onsager, permet d'introduire correctement la notion de réponse fréquentielle ainsi que la morphologie de gouttelettes des matériaux "nanogouttes". Un nombre sans dimension en comparant les deux phénomènes principaux, polymérisation et diffusion, conduit à la distinction de deux phases. La première contrôle essentiellement la réponse spatiale du mélange alors que la seconde en décrivant la croissance des domaines de cristaux liquide influe plus directement sur les propriétés éléctro-optiques de composant final.

Le modèle proposé ici fonde la croissance des domaines de cristaux liquides sur l'existence de sites initiaux de nucléation. Ces zones de plus fortes concentrations sont dans le cas classique formées à l'issue d'une première phase décrite comme linéaire durant cette étude. En disposant de sites artificiels, riches en molécules mésogènes et présents dès la première phase d'enregistrement des matériaux "nanogouttes", un nouvel état du système à été démontré. Avec des tailles plus faibles, et en nombre plus important, les gouttes se trouvent non plus limitées en volume par le gel du système mais par la disparition quasi complète des molécules mésogènes initialement mélangées au monomère.

Des nanoparticules d'oxyde greffées par des molécules mésogènes, stables dans une mésophase cristal liquide pure ont pu être fabriquées. Leur adjonction au mélange précurseur en améliorant la séparation de phases constituent une preuve expérimentale en faveur du modèle théorique mis en place. Ces nouveaux objets constituent un lien entre le monde essentiellement organique des cristaux liquides et celui plutôt minéral des verres et des nanoparticules et ouvrent des perspectives d'utilisation au-delà des seuls matériaux "nanogouttes".

# Perspectives

Des films transparents affichant des variations de phase à 632.8 nm de  $3\pi$  à  $4\pi$  ont pu être réalisés. La faible épaisseur actuelle des films reste un verrou technologique pour la réalisation de fonctions optiques commutables. Cette limitation pourrait éventuellement être levée dans le cadre d'une absorbtion à 2 photons.

Le modèle de diffusion généralisée et l'efficacité démontrée des sites artificiels de nucléation laissent penser que la diminution de la section efficace de diffusion est due en plus d'un effet direct de la taille à un effet indirect d'adaptation de l'indice optique au travers d'une zone mixte cristal liquide / polymère. Dans ce cadre, la question de l'utilité des gouttelettes peut être posée pour des applications où le temps de réponse n'est pas un critère de choix. Un matériau présentant une dispersion moléculaire de phases mésogènes au-dessus d'une concentration critique, reste sensible au champ électrique, est optiquement transparent et présente une variation d'indice effectif d'autant plus importante que la concentration en cristal liquide est élevée.

Il est également intéressant de revenir sur l'approche initialement proposée dans cette étude. Des domaines de cristaux liquides quasiment purs semblaient indispensables au développement de phases mésogènes. Un ancrage statistique isotrope des gouttelettes conduisait alors à une insensibilité du composant à la polarisation de la lumière incidente sous certaines conditions. Ces hypothèses ne semblent plus aussi incontournables à l'issue de cette étude. Parallèlement, une variation de concentration du cristal liquide trop brusque à l'interface des domaines semble aboutir à une augmentation de la section efficace de diffusion optique. La cohérence à long terme de cette démarche visant à diminuer la diffusion et en même temps à augmenter l'hétérogénéité chimique locale mérite éventuellement d'être remise en cause.

Plutôt que de minimiser la section efficace de diffusion pour rendre les films transparents, il semble opportun d'organiser cette diffusion afin d'aboutir à des systèmes diffractifs de forte efficacité et structurés selon 1, 2 voire 3 dimensions. Une meilleure séparation de phase, qu'elle résulte d'une amélioration des conditions d'enregistrement dans le cadre du modèle développé ici, qu'elle soit due à l'utilisation de sites artificiels de nucléation ou qu'elle découle de nouveaux mélanges précurseurs, autorise à la fois de meilleurs contrastes d'indice sur le plan spatial et des propriétés éléctro-optique accrues. La recherche de tensions de commande plus faibles et l'obtention de temps de commutation plus courts ou d'efficacités diffractives maximales se retrouvent en perspective d'une problématique unique et peuvent ainsi être menées de conserve.
## Chapitre 7

## Annexes

## 7.1 Effet d'une projection sur la statistique

### 7.1.1 Cas d'une distribution monodisperse

Toutes les gouttes sont ici supposées sphériques et de rayon constant  $R_{3D}$ . Dans un volume dV il y a  $dN_{3D} = n_{3D} * dV$  gouttes. Si le plan de la photo se situe à la cote z = 0, pour qu'une goutte apparaisse sur la photo, son centre doit se trouver à une cote z tel que  $|z| \leq R_{3D}$ . Dans ce cas pour une surface S le nombre de cercles sur la photo est :

$$Nb_{2D} = \int_{|z| \le R_{3D}} n_{3D} S dz = n_{2D} * S n_{2D} = 2R_{3D} * n_{3D}$$
(7.1)

Il convient alors de définir une densité surfacique de gouttes  $(n_{2D})$  homogène à des  $m^{-2}$ .

Une goutte de rayon  $R_{3D}$  coupée à la cote z donne un cercle de rayon  $r_{2D} = \sqrt{R_{3D}^2 - z^2}$ . Par unité de surface,  $dN_{2D}(r_{2D})$  représente le nombre de cercles de rayon compris entre  $r_{2D}$ et  $r_{2D} + dr_{2D}$  provenant des coupes des  $dN_{3D} = n_{3D}Sdz$  gouttes situées entre les cotes  $\pm z$ et  $\pm (z + dz)$ :

$$z = \sqrt{R_{3D}^2 - r_{2D}^2}$$
$$dz = \frac{r_{2D}dr_{2D}}{\sqrt{R_{3D}^2 - r_{2D}^2}}$$

d'où

$$dN_{2D}(r_{2D}) = 2 * n_{3D} * S * dz$$
$$= 2 * n_{3D} * S * \frac{r_{2D}dr_{2D}}{\sqrt{R_{3D}^2 - r_{2D}^2}}$$

finalement

$$\frac{\partial n_{2D}}{\partial r}(r_{2D}) = \frac{2 * n_{3D} * r_{2D}}{\sqrt{R_{3D}^2 - r_{2D}^2}}$$
(7.2)

La fonction de répartition des tailles des gouttes  $n_{2D}(r_{2D})$  n'est définie que pour  $r_{2D} \in [0, R_{3D}]$  et représente la densité des gouttes de rayon inférieur ou égal à  $r_{2D}$ 

$$n_{2D}(r_{2D}) = \int_0^{r_{2D}} \frac{\partial n_{2D}(r)}{\partial r} dr$$
(7.3)

La divergence en  $R_{3D}$  n'est pas gênante dans la mesure où elle ne concerne que la densité de probabilité qui doit en toute rigueur uniquement être positive et intégrable.

La densité surfacique  $n_{2D}$  s'interprète comme la densité des gouttes de diamètre inférieur à  $R_{3D}$  c'est à dire toutes les gouttes, effectivement  $n_{2D} = n_{2D}(R_{3D})$ :

$$n_{2D} = n_{2D}(R_{3D})$$
  
=  $\int_{r_{2D}=0}^{r_{2D}=R_{3D}} \frac{\partial n_{2D}(r_{2D})}{\partial r_{2D}} dr_{2D}$   
=  $\int_{r_{2D}=0}^{r_{2D}=R_{3D}} \frac{2 * n_{3D} * r_{2D}}{\sqrt{R_{3D}^2 - r_{2D}^2}} dr_{2D}$ 

en posant  $\sin \theta = \frac{r_{2D}}{R_{3D}}$ 

$$= \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} 2 * n_{3D} * R_{3D} * \sin \theta d\theta$$
  
=  $n_{2D}(R_{3D})$  (7.4)

Une influence notable de cette projection est visible sur le premier moment de la densité de probabilité :  $\langle R_{2D} \rangle = \frac{\pi}{4} R_{3D}$ .

$$< R_{2D} > = \frac{1}{2R_{3D}n_{3D}} \int_{r=0}^{r=R_{3D}} \frac{\partial n_{2D}(r)}{\partial r} * r * dr$$

en posant  $\sin \theta = \frac{r}{R_{3D}}$ 

$$= \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} R_{3D} * \sin^2 \theta d\theta$$
$$= \frac{\pi}{4} R_{3D}$$
(7.5)

Dans l'hypothèse très simplificatrice d'une répartition monodisperse de gouttes, la répartition apparente des diamètres des cercles est dispersée et en mesurant le diamètre moyen des cercles d'une photo, la taille moyenne est sous estimée de plus de 20%.

## 7.1.2 Equipartition bornée

Les gouttes ont maintenant des diamètres compris entre  $R_1$  et  $R_2 > R_1$  et chaque taille de goutte est équiprobable, la densité totale des gouttes étant toujours notée  $n_{3D}$ . Dans ce cas<sup>1</sup>:

$$n_{3D}(r) = \begin{cases} 0 & \text{Si } r < R_1 \\ n_{3D} \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} & \text{Si } R_1 < r < R_2 \\ n_{3D} & \text{Si } r > R_2 \end{cases}$$
(7.6)

Dans ce cas la fonction de densité est par hypothèse une porte de largeur  $R_2 - R_1$  et d'aire  $N_{3D}$ .

$$\frac{\partial n_{3D}}{\partial r}(r) = \frac{n_{3D}}{R_2 - R_1} * (H(r - R_1) - H(r - R_2))$$

d'après 2.3

$$\frac{\partial n_{2D}}{\partial r}(r_{2D}) = \int_{r_{3D}=r_{2D}}^{r_{3D}\to\infty} \frac{2r_{2D}}{\sqrt{r_{3D}^2 - r_{2D}^2}} \frac{n_{3D}}{R_2 - R_1} * \left(H(r_{3D} - R_1) - H(r_{3D} - R_2)\right) dr_{3D} \\
= \begin{cases} \frac{2n_{3D}*r_{2D}}{R_2 - R_1} \ln\left(\frac{R_2 + \sqrt{(R_2 + r_{2D})(R_2 - r_{2D})}}{R_1 + \sqrt{(R_1 + r_{2D})(R_1 - r_{2D})}}\right) & \text{Si } r_{2D} < R_1 \\ \frac{2n_{3D}*r_{2D}}{R_2 - R_1} \ln\left(\frac{R_2 + \sqrt{(R_2 + r_{2D})(R_2 - r_{2D})}}{r_{2D}}\right) & \text{Si } R_1 < r_{2D} < R_2 \\ 0 & R_2 < r_{2D} \end{cases} \tag{7.7}$$

Le rayon moyen mesuré dans le plan est  $^{2}$  :

$$< r_{2D} > = \frac{\int_{r=0}^{r=R_{3D}} \frac{\partial n_{2D}(r)}{\partial r} * r * dr}{\int_{r=0}^{r=R_{3D}} \frac{\partial n_{2D}(r)}{\partial r} * dr}$$

$$= \frac{\int_{0}^{R_{1}} \frac{2n_{3D}r^{2}}{R_{2}-R_{1}} \ln(\frac{R_{2}+\sqrt{(R_{2}+r)(R_{2}-r)}}{R_{1}+\sqrt{(R_{1}+r)(R_{1}-r)}}) dr + \int_{R_{1}}^{R_{2}} \frac{2n_{3D}r^{2}}{R_{2}-R_{1}} \ln(\frac{R_{2}+\sqrt{(R_{2}+r)(R_{2}-r)}}{r}) dr$$

$$= \frac{\int_{0}^{R_{1}} \frac{2n_{3D}r}{R_{2}-R_{1}} \ln(\frac{R_{2}+\sqrt{(R_{2}+r)(R_{2}-r)}}{R_{1}+\sqrt{(R_{1}+r)(R_{1}-r)}}) dr + \int_{R_{1}}^{R_{2}} \frac{2n_{3D}r}{R_{2}-R_{1}} \ln(\frac{R_{2}+\sqrt{(R_{2}+r)(R_{2}-r)}}{r}) dr$$

$$= \frac{\int_{0}^{R_{2}} r^{2} (\ln(R_{2}) + \ln(1+\sqrt{1-\frac{r^{2}}{R_{2}}})) dr - \int_{0}^{R_{1}} r^{2} (\ln(R_{1}) + \ln(1+\sqrt{1-\frac{r^{2}}{R_{1}^{2}}})) dr - \int_{R_{1}}^{R_{2}} r^{2} \ln(r) dr$$

$$= \frac{\frac{R_{2}^{3}}{3} \ln(R_{2}) - \frac{R_{1}^{3}}{3} \ln(R_{1}) + (R_{2}^{3} - R_{1}^{3}) * [-\frac{1}{9} + \frac{\pi}{12}] - (\frac{R_{2}^{3}}{3} \ln(R_{2}) - \frac{R_{1}^{3}}{3} \ln(R_{1}) - \frac{(R_{2}^{3} - R_{1}^{3})}{9})$$

$$= \frac{\frac{R_{2}^{2}}{2} \ln(R_{2}) - \frac{R_{1}^{2}}{2} \ln(R_{1}) + (\frac{R_{2}^{2} - R_{1}^{2}}{4}) - (\frac{R_{2}^{2}}{2} \ln(R_{2}) - \frac{R_{1}^{2}}{2} \ln(R_{1}) - \frac{(R_{2}^{2} - R_{1}^{3})}{4})$$

En posant  $\frac{R_2}{R_1} = \alpha$ 

$$=2R_1\frac{\alpha^3 - 1}{\alpha^2 - 1}\frac{\pi}{12}$$

 $^1\mathrm{H}$  représente ici la fonction de Heaviside

<sup>2</sup>Des intégrations par parties permettent de trouver  $\int_0^1 r^2 \ln(1+\sqrt{1-r^2})dr = -\frac{1}{9} + \frac{\pi}{12}$  et  $\int_0^1 r \ln(1+\sqrt{1-r^2})dr = \frac{1}{4}$ 

En posant  $\langle R_{3D} \rangle = R_1 \frac{\alpha + 1}{2}$ 

$$\frac{\langle r_{2D} \rangle}{\langle r_{3D} \rangle} = \frac{\alpha^3 - 1}{(\alpha^2 - 1)(\alpha + 1)} \frac{\pi}{3}$$
$$= \frac{(\alpha^2 + \alpha + 1)}{(\alpha + 1)^2} \frac{\pi}{3}$$
(7.8)

Pour  $\alpha \rightarrow 1$  le cas limite de la distribution monodisperse est retrouvé et (eq 7.8)

 $\frac{< r_{2D}>}{< r_{3D}>} = \frac{\pi}{4}$ 

FIG. 7.1 – Influence de la répartition en taille sur la moyenne mesurée

## 7.1.3 Bijectivité de la projection

Si  $S_{3D}$  est l'ensemble des fonctions g densité de probabilité dans l'espace physique, en fait simplement les fonctions positives et intégrables sur  $R^+$ . L est l'opérateur de projection à inverser ici :

 $\forall g \in \mathbf{S}$ 

$$[\mathbf{L}g](r) = \int_{t=r}^{\infty} \frac{2r}{\sqrt{t^2 - r^2}} g(t) dt$$
(7.9)

L est naturellement surjective de S dans son image  $S_{2D}$ , il reste à montrer que cet opérateur est injectif. Si  $f_i n S_{2D}$  possède deux antécédents  $g_1, g_2 \in \mathbf{S}_{3D}$  alors  $E^+ = [x|g_1(x) < g_2(x)]$  et  $E^- = [x|g_1(x) < g_2(x)]$ . Les fonctions g étant des distributions physiques, il est fait l'hypothèse qu'elles ne sont pas "patholiques" et que  $E^+$  et  $E^-$  sont la réunion d'intervalles du type [a..b]. Dans ce cas pour chaque intervalle :

$$0 = f(a) - f(b) - f(a) - f(b) = \int_{t=a}^{b} \frac{2r}{\sqrt{t^2 - r^2}} (g_1(t) - g_2(t)) dt$$

sur [a..b],  $g_1 - g_2$  est de signe constant tout comme  $\sqrt{t^2 - r^2}$ 

$$\forall t \ g_1(t) = g_2(t)$$

ce qui montre que  $\mathbf{L}$  est injective et finalement  $\mathbf{L}$  est bijective. Quelle que soit la statistique mesurée sur la photo, elle appartient par construction à  $S_{2D}$  et possède donc un antécédent unique dans  $\mathbf{S}$ .

## 7.2 Calculs Thermodynamiques

Des éléments de calculs sur les fonctions thermodynamiques sont rappelés ici. Les expressions des potentiels chimiques dans le cas de mélanges ternaires sont détaillées. L'expression du travail de l'équivalent d'une force thermodynamique est ensuite développée. Certaines dérivées partielles sont explicitées pour l'enthalpie libre dans le cas où les hypothèses de Flory-Huggins sont retenues.

## 7.2.1 Expression du potentiel chimique

Comment à partir de  $G(\phi_P, \phi_M, \phi_C, t)$  pour une solution de volume V, trouver les expressions des potentiels chimiques présentées au paragraphe 4.3.3.

La relation de conservation du volume assure  $\phi_P + \phi_M + \phi_C = 1$ , ce qui implique que Gne dépend plus alors que de deux variables. En notant  $n_i$  le nombres de moles de composés i et  $\bar{v}_i$  le volume molaire du composé i.  $\phi_M = \frac{n_M \bar{v}_M}{n_M \bar{v}_M + n_C \bar{v}_C + n_P \bar{v}_P}, \phi_C = \dots$ 

Par définition

En

$$\mu_{m} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{m}}\right)_{n_{c},n_{p}}$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial \phi_{m}}\right)_{\phi_{c}} \cdot \left(\frac{\partial \phi_{m}}{\partial n_{m}}\right)_{n_{c},n_{p}} + \left(\frac{\partial G}{\partial \phi_{c}}\right)_{\phi_{m}} \cdot \left(\frac{\partial \phi_{c}}{\partial n_{m}}\right)_{n_{c},n_{p}}$$
or
$$\left(\frac{\partial \phi_{m}}{\partial n_{m}}\right)_{n_{c},n_{p}} = \frac{(n_{c}\bar{v}_{c} + n_{p}\bar{v}_{p})\bar{v}_{m}}{V^{2}} = (1 - \phi_{m})\frac{\bar{v}_{m}}{V}$$

$$\left(\frac{\partial \phi_{c}}{\partial n_{c}}\right)_{n_{m},n_{p}} = -\frac{(n_{m}\bar{v}_{m})\bar{v}_{p}}{V^{2}} = -\phi_{c}\frac{\bar{v}_{p}}{V}$$
notant  $g = \frac{G}{V}$  il vient
$$\frac{\mu_{m}}{\bar{v}_{m}} = \frac{\delta g}{\delta \phi_{m}}(1 - \phi_{m}) - \frac{\delta g}{\delta \phi_{c}}\phi_{c}$$
De la même façon
$$\mu_{c} = -\frac{\delta g}{\delta \phi_{m}}(1 - \phi_{m}) - \frac{\delta g}{\delta \phi_{c}}(1 - \phi_{m}) = 0$$
(7.10)

$$\frac{\mu_c}{\bar{v}_c} = -\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} (1 - \phi_c)$$
$$\frac{\mu_p}{\bar{v}_p} = -\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m - \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \phi_c$$

La notation  $\frac{\delta}{\delta}$  est utilisée pour distinguer les variables de l'espace physique et du temps des variables  $\phi_P, \phi_M$  qui sont en fait des fonctions de l'espace et du temps elles aussi.

## 7.2.2 Force thermodynamique totale

Le paragraphe 4.3.3 introduit la notion de force thermodynamique équivalente. Le calcul des forces totales résultantes des interactions chimiques et entropiques est développé ici.

$$\vec{F}_{Systeme->V} = \vec{F}_{Syst\rightarrow p} + \vec{F}_{Syst\rightarrow m} + \vec{F}_{Syst\rightarrow c}$$

$$= \frac{\phi_p}{\bar{v}_p} \vec{\nabla} \mu_p + \frac{\phi_m}{\bar{v}_m} \vec{\nabla} \mu_m + \frac{\phi_c}{\bar{v}_c} \vec{\nabla} \mu_c$$

$$= -\phi_p \vec{\nabla} [-\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m - \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \phi_c] - \phi_m \vec{\nabla} [\frac{\delta g}{\delta \phi_m} (1 - \phi_m) - \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \phi_c] - \phi_c \vec{\nabla} [-\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} (1 - \phi_c)]$$

$$= [\frac{\delta g}{\delta \phi_m} \vec{\nabla} \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \vec{\nabla} \phi_c] [\phi_p + \phi_m + \phi_c] + [\phi_m \vec{\nabla} \frac{\delta g}{\delta \phi_m} + \phi_c \vec{\nabla} \frac{\delta g}{\delta \phi_c}] [1 - \phi_p - \phi_m - \phi_c]$$
Par definition  $\phi_p + \phi_m + \phi_c = 1$ 

$$= \frac{\delta g}{\delta \phi_m} \vec{\nabla} \phi_m + \frac{\delta g}{\delta \phi_c} \vec{\nabla} \phi_c$$
(7.11)

## 7.2.3 Dérivées partielles utiles

Dans le cas où l'enthalpie libre s'exprime de manière analytique, le calcul des dérivées partielles permet de trouver les mobilités. Quelques éléments de calcul sont donnés ici.

$$g = \phi_m \ln \phi_m + \phi_c \ln \phi_c + (1 - \phi_m - \phi_c) \ln(1 - \phi_m - \phi_c) + \chi_{pm} \phi_m (1 - \phi_m - \phi_c) + \chi_{cm} \phi_m \phi_c + \chi_{pc} \phi_c (1 - \phi_m - \phi_c)$$
(7.12)

La conservation de la matière assure constamment  $\phi_p + \phi_m + \phi_c = 1$ .

En toute rigueur,  $g(\phi_m, \phi_c)$  n'est pas définie sur les bords du triangle des concentrations, c'est à dire lorsque l'un des trois composants du mélange est absent. Il est par contre commode de prolonger g par continuité en notant que  $x \ln x \to 0$ .

Si 
$$\phi_p = 0$$
 :  $g = \phi_m \ln \phi_m + (1 - \phi_m) \ln(1 - \phi_m) + \chi_{cm} \phi_m (1 - \phi_m)$   
Si  $\phi_m = 0$  :  $g = \phi_c \ln \phi_c + (1 - \phi_c) \ln(1 - \phi_c) + \chi_{cp} \phi_c (1 - \phi_c)$   
Si  $\phi_c = 0$  :  $g = \phi_m \ln \phi_m + (1 - \phi_m) \ln(1 - \phi_m) + \chi_{pm} \phi_m (1 - \phi_m)$  (7.13)

A l'intérieur strict du triangle des concentrations les dérivations peuvent s'écrire sur la base de  $\frac{\partial}{\partial \phi_m}$ ,  $\frac{\partial}{\partial \phi_c}$ . Il vient également  $\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c \partial \phi_m} = \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m \partial \phi_c}$  puisque g étant une fonction extensive, elle est à différentielle exacte.

$$\frac{\partial g}{\partial \phi_m} = \ln \phi_m - \ln(1 - \phi_m - \phi_c) + \chi_{pm}(1 - 2\phi_m - \phi_c) + \chi_{cm}\phi_c - \chi_{pc}\phi_c$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c \partial \phi_m} = \frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m \partial \phi_c} = \frac{1}{1 - \phi_m - \phi_c} - \chi_{pm} - \chi_{pc} + \chi_{cm}$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m^2} = \frac{1}{\phi_m} + \frac{1}{1 - \phi_m - \phi_c} - 2\chi_{pm}$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c^2} = \frac{1}{\phi_c} + \frac{1}{1 - \phi_m - \phi_c} - 2\chi_{pc}$$
(7.14)

La forme analytique des dérivées montre une divergence sur les bords du triangle des concentration. Ce cas est caractéristique des fonctions à plus d'une variable où la dérivabilité dépend du chemin suivi. Lorsque l'un des composants disparaît il n'y a plus deux fractions volumiques indépendantes mais une seule, il est impossible traverser le bord du triangle et sur le bord la dérivation ne pose pas de problème si l'on utilise le prolongement de g par continuité et que l'on prend garde de ne pas intervertir "passage à la limite" et "dérivation".

Si 
$$\phi_p = 0$$
:  $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m^2}\right)_{\phi_p=0} = -\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m \partial \phi_c} = \frac{1}{\phi_m} + \frac{1}{1-\phi_m} - 2\chi_{cm}$   
Si  $\phi_m = 0$ :  $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_c^2}\right)_{\phi_m=0} = -\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_p \partial \phi_c} = \frac{1}{\phi_c} + \frac{1}{1-\phi_c} - 2\chi_{cp}$   
Si  $\phi_c = 0$ :  $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_m^2}\right)_{\phi_c=0} = -\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_p \partial \phi_m} = \frac{1}{\phi_m} + \frac{1}{1-\phi_m} - 2\chi_{pm}$  (7.15)

Seuls trois points singuliers persistent aux sommets du triangle des concentrations. Dans se cas la solution se réduit à une phase pure unique et la mobilité n'a plus de sens. Le paragraphe 4.4.4 montre que dans le cas des mobilités choisies, cette divergence disparaît dans sa contribution au flux de matière.

## 7.3 Modes Opératoires

Dans cette section sont regroupés les modes opératoires des synthèses présentées au chapitre 5.

## 7.3.1 Généralités

Tous les produits chimiques et les solvants utilisés pour les synthèses sont de qualité commerciale analytique ou anhydre, suivant les utilisations. Pour les réactions sur les chlorosilanes, les solvants sont toujours anhydres. Les purifications sur colonne sont réalisées avec de la silice (granulométrie  $35*70 \ \mu m$ ). En fin de synthèse, les molécules sont convenablement séchées sous vide primaire pendant plusieurs heures.

Les produits de réactions sont caractérisés en <sup>1</sup>H-RMN (spectromètre Bruker à 300 MHz pour le proton). Tous les produits synthétisés durant cette étude présentent une solubilité (faible parfois) suffisante pour que les spectres puissent être réalisés dans du chloroforme deutérié. Le tétraméthylsilane (TMS) est alors pris comme référence. Chaque raie est attribuée au proton correspondant; la numérotation est donnée sur la représentation de la molécule. Les abréviations s, d, t, q, m désignent respectivement un singulet, un doublet, un triplet, un quadruplet ou un multiplet. Le nombre de protons intégrés est également rappelé.

Les échantillons solides (poudres) sont séchés une nuit sous atmosphère réduite (0.01 bar) à 60 °C afin d'éliminer des traces de solvants tels que la diméthylformamide (DMF). Les analyses thermogravimétriques et enthalpiques différentielles ont été menées sous atmosphère d'azote, sur des prises d'essai inférieures à 40 mg.

## 7.3.2 Synthèse des cristaux liquides

#### Ciano-biphénil vinylique

Dans un ballon tricole de 100 mL, 0.86 g (154 mmol) de pastilles de potasse sont dissous dans 25 mL d'éthanol en chauffant légèrement. 3 g (15.4 mmol) de 4-cyano-4'hydroxobiphényl (sel blanc) sont ajoutés. Un précipité jaune apparaît avant de se redissoudre une fois la solution au reflux. 3.814 mL (15.4 mmol) de 11-bromo-1-undécène sont ajoutés goutte à goutte. Le reflux est maintenu alors pendant 16 H. 2 fois 10 mL d'éthanol sont ajoutés pour compléter l'évaporation du solvant. Les sels de bromure de potassium sont alors filtrés sur verre fritté. L'éthanol est extrait au rotavapor. Une huile à 70 °C cristallise à température ambiante.

La purification par chromatographie est réalisée dans un mélange d'hexane et de dichlorméthane (50/50). Un sel blanc est obtenu avec un rendement de 64.7 %.



FIG. 7.2 – Synthèse d'un cyano-biphényl vinylique.

<sup>1</sup>H-RMN (*CDCl*3)  $\delta = 7.6(q, 4H, H_1, H_2)$  7.5 $(d, 2H, H_3)$  7.0 $(d, 3H, H_4)$  5.8 $(m, 1H, H_{14})$  5.0 $(t, 2H, H_{15})$  4.0 $(t, 2H, H_5)$  2.0 $(q, 2H, H_{13})$  1.8 $(m, 2H, H_6)$  1.3 $(m, 12H, H_7 - H_{12})$ 

### Ciano-biphénil alcoolique

Dans un ballon tricole de 100 mL, 0143 g (25.6 mmol) de pastilles de potasse sont dissous dans 4 mL d'éthanol en chauffant légèrement. 0.5 g (2.5 mmol) de 4-cyano-4'-hydroxobiphényl (sel blanc) sont ajoutés. Un précipité jaune apparaît avant de se redissoudre une fois la solution au reflux. 0.64 g (2.5 mmol) de 11-bromo-1-undécanol sont ajoutés goutte à goutte. Le reflux est maintenu alors pendant 16 H. 2 fois 10 mL d'éthanol sont ajoutés pour compléter l'évaporation du solvant. Une extraction est réalisée avec un mélange eau/dichlorométhane (50/50) à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase organique est alors séchée au sulfate de magnésium et évaporée. A température ambiante  $(10^{\circ}C!)$  le produit est solide.

La purification est réalisée par chromatographie. Une série d'éluants est préparée :

- 1.  $(500 \text{mL } CH_2Cl_2 + 2 \text{ mL } EtOH)),$
- 2.  $(500 \text{mL} CH_2Cl_2 + 4 \text{ mL} EtOH)),$
- 3.  $(500 \text{mL } CH_2Cl_2+20 \text{ mL } EtOH)),$

Un sel blanc est alors obtenu avec un rendement de 66 %.



FIG. 7.3 – Synthèse d'un cyano-biphényl alcoolique.

<sup>1</sup>H-RMN (*CDCl*3)  $\delta = 7.6(q, 4H, H_1, H_2)$  7.5(*d*, 2*H*, *H*<sub>3</sub>) 7.0(*d*, 3*H*, *H*<sub>4</sub>) 4.0(*t*, 2*H*, *H*<sub>5</sub>) 3.7(*m*, 1*H*, O*H*) 3.6(*t*, 2*H*, *H*<sub>15</sub>) 1.8(*m*, 2*H*, *H*<sub>6</sub>) 1.3(*m*, 16*H*, *H*<sub>6</sub> - *H*<sub>14</sub>)

## 7.3.3 Fonctionnalisation du précurseur

#### Isocyanate

Dans un ballon de 10 mL, 0.58 g(1.58 mmol) de cristal liquide alcoolique sont dissous dans 1 mL de tétrahydrofurane (THF) anhydre. 0.416 g (1.68 mmol) de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (ICPTEOS) sont alors ajoutés. 18  $\mu L$  (0.08 mmol) de dilaurate de dibutylétain à 0.05 % servent à catalyser la réaction. Une agitation sous atmosphère d'azote est maintenue pendant 4 H. Le solvant est évaporé au rotavapor.

La purification est réalisée par chromatographie. Eluant : tétrahydrofurane/cyclohexane (30/70).



FIG. 7.4 – Précurseur greffé ICPTEOS .

<sup>1</sup>H-RMN (*CDCl*3)  $\delta = 7.6(q, 4H, H_1, H_2) 7.5(d, 2H, H_3) 7.0(d, 3H, H_4) 4.0(m, 4H, H_5, H_{16}) 3.8(m, 6H, H_{21}) 3.2(m, 3H, H_{17}H_{18}) 1.8(m, 9H, H_{22}) 1.3(m, 16H, H_6 - H_{14}) 0.6(t, 2H, H_{20})$ 

#### Hydrosilylation sur platine

Dans un tube de 50 mL sont introduit 37 mL de triéthoxysilane, 35 mg de cristal liquide vinylique 10 mL de toluène anhydre et 30  $\mu$ L de Pt<sup>0</sup> complexé dans une solution de xylène. Le tube est fermé et le mélange est porté à 100°C pendant 48 H. La solution finale est légèrement jaune. Le xylène et le triéthoxysilane sont évaporés à la pompe à palettes toujours à 100°C. Les traces de platine sont éliminées avec du noir animal.

La purification par chromatographie est éluée par le chloroforme.



FIG. 7.5 – Hydrosilylation sur platine

<sup>1</sup>H-RMN (*CDCl*3)  $\delta = 7.6(q, 4H, H_1, H_2)$  7.5(*d*, 2*H*, *H*<sub>3</sub>) 7.0(*d*, 3*H*, *H*<sub>4</sub>) 4.0(*t*, 2*H*, *H*<sub>5</sub>) 3.8(*m*, 6*H*, *H*<sub>16</sub>) 1.8(*m*, 9*H*, *H*<sub>17</sub>) 1.3(*m*, 16*H*, *H*<sub>6</sub> - *H*<sub>14</sub>) 0.6(*t*, 2*H*, *H*<sub>15</sub>)

#### Hydrosilylation par les chloro-silanes

Dans un tube de 250 mL 1 g (2.8 mmol) de cristal liquide vinylique est introduit avec 60 mg de Pt/C (10%). L'ensemble est passé sous atmosphère d'azote et 30 mL de tétrahydrofurane anhydre sont ajoutés avec 871.4  $\mu$ L (8.6 mmol) de trichlorosilane. L'agitation est maintenue pendant 16 H. Le solvant et le trichlorosilane qui n'a pas réagi sont évaporés à la pompe à palettes. Le solide est alors redissout dans 30 mL de tétrahydrofurane anhydre. 3.6 mL (25 mmol) de triéthylamine sont ajoutés, une fumée blanche se dégage alors. Enfin 3 mL d'éthanol sont introduits, il y a précipitation des sels d'amine qui sont filtrés sur verre fritté. Les traces de platine sont éliminées avec du noir animal.

La purification par chromatographie est éluée par le dichlorométhane. Un solide blanc est obtenu avec un rendement de 93 %.



FIG. 7.6 – Cristal liquide greffé par un triéthoxysilane.

<sup>1</sup>H-RMN (*CDCl*3)  $\delta = 7.6(q, 4H, H_1, H_2)$  7.5(*d*, 2*H*, *H*<sub>3</sub>) 7.0(*d*, 3*H*, *H*<sub>4</sub>) 4.0(*t*, 2*H*, *H*<sub>5</sub>) 3.8(*m*, 6*H*, *H*<sub>16</sub>) 1.8(*m*, 9*H*, *H*<sub>17</sub>) 1.3(*m*, 16*H*, *H*<sub>6</sub> - *H*<sub>14</sub>) 0.6(*t*, 2*H*, *H*<sub>15</sub>)

### Cristal liquide fonctionnalisé par un méthyl-chlorosilane

Un protocole identique est utilisé pour la synthèse de composés qui présentent au final uniquement deux fonctions hydrolysables.

- $HSiCl_2(CH_3) : 149.68 \ \mu L,$
- cristal liquide vinylique : 500 mg,
- THF : 15 mL,
- $\mathrm{Pt/C}$  : 13 mg,
- $N(Et)_3 : 2 \text{ mL},$
- EtOH : 1.6 mL,

Un solide blanc est obtenu avec un rendement de 68 %.



FIG. 7.7 – Cristal liquide greffé par un méthyl diéthoxysilane.

<sup>1</sup>H-RMN (*CDCl*3)  $\delta = 7.6(q, 4H, H_1, H_2)$  7.5(*d*, 2*H*, *H*<sub>3</sub>) 7.0(*d*, 3*H*, *H*<sub>4</sub>) 4.0(*t*, 2*H*, *H*<sub>5</sub>) 3.8(*m*, 4*H*, *H*<sub>16</sub>) 1.8(*m*, 6*H*, *H*<sub>17</sub>) 1.3(*m*, 16*H*, *H*<sub>6</sub> - *H*<sub>14</sub>) 0.3(*t*, 3*H*, *H*<sub>18</sub> 0.6(*t*, 2*H*, *H*<sub>15</sub>)

#### Cristal liquide fonctionnalisé par un diméthyl-chlorosilane

Un protocole identique est utilisé pour la synthèse de composés qui présentent au final uniquement une fonction hydrolysable.

- $HSiCl(CH_3)_2 : 3.3 \text{ mL},$
- cristal liquide vinylique : 3.5 g,
- THF : 100 mL,
- Pt/C : 175 mg,
- $N(Et)_3 : 12.54 \text{ mL},$
- EtOH : 10.5 mL,

Un solide blanc est obtenu.



FIG. 7.8 – Cristal liquide greffé pour un monoéthoxysilane.

<sup>1</sup>H-RMN (*CDCl3*)  $\delta = 7.6(q, 4H, H_1, H_2)$  7.5(*d*, 2*H*, *H*<sub>3</sub>) 7.0(*d*, 3*H*, *H*<sub>4</sub>) 4.0(*t*, 2*H*, *H*<sub>5</sub>) 3.6(*m*, 2*H*, *H*<sub>17</sub>) 1.8(*m*, 2*H*, *H*<sub>6</sub>) 1.3(*m*, 18*H*, *H*<sub>7</sub>-*H*<sub>14</sub>) 1.2(*t*, 3*H*, *H*<sub>18</sub>) 0.7(*m*, 2*H*, *H*<sub>15</sub>) 0.09(*s*, 6*H*, *H*<sub>16</sub>)

## 7.3.4 Suivi de la cinétique par <sup>1</sup>H-RMN

## Mode opératoire :

- Dans un tube RMN ( $\phi = 5 \text{ mm}$ ) sont dissous 25 mg de monomère non hydrolysé,
- 2 mL de THF suffisent à dissoudre le monomère,
- à t=0, 6  $\mu {\rm L}$  de HCL concentré sont introduit dans le tube,
- Le tube est alors fermé (bouch on + parafilm) afin que l'éthanol formé ne s'évapore pas.

## Table des figures

1.1	Schéma structural <i>possible</i> d'une molécule cristal liquide
1.2	Effet de structure sur le caractère mésogène d'une molécule
1.3	Exemples de molécules présentant des phases crystal liquide
1.4	Énergie libre pour un potentiel de Lennard Jones
1.5	Triangle structurel
1.6	Diagramme énergétique détaillé d'activation des degrés de liberté
1.7	Diagramme énergétique synthétique d'activation des degrés de liberté 32
1.8	Différentes mésophases possibles
1.9	Volume exclu.
1.10	Orientation statistique des particules
1.11	Coordonnées moléculaires
1.12	Evolution du paramètre d'ordre avec la température
1.13	Déformations élémentaires d'une mésophase nématique
1.14	Diagramme de diffraction X d'un film PDLC
1.15	Géométrie de Fréedericksz
1.16	Champ critique $E_c$ pour la transition de Fréedericksz
1.17	Alignement d'un cristal liquide sous champ électrique
1.18	Réseau de surface
1.19	Addition d'une fonction thiol sur une fonction alcène
1.20	Résine NOA81
1.21	Exemple de morphologies de PDLC
1.22	Configuration d'une goutte de cristal liquide
1.23	Signature optique de la configuration d'une goutte $[^{[30]}$
1.24	Cas particulier d'une configuration bipolaire soumise à un champ
1.25	Evolution du mode de diffusion avec la taille
1.26	Géométrie d'un goutte biréfringente
1.27	Indice effectif en fonction du champ électrique
1.28	Effet de l'ancrage initial sur le seuil
2.4	
2.1	Cellule type
2.2	Cellule de caractérisation électro-optique
2.3	Exemples de clichés en microscopie électronique à balayage
2.4	Effet d'une projection sur la répartition de taille des gouttes
2.5	Effet d'une projection
2.6	Relation entre taille de goutte et fraction volumique globale en cristal liquide. 80
2.7	Principe d'une mesure en réflexion pour $\Delta n$
2.8	Ajustement du coefficient de réflexion
2.9	Mesure de $\Delta n$ pour différentes tensions crêtes
2.10	Mesure de $\Delta n$ pour différentes tensions. $\dots \dots \dots$

2.11	Banc de mesure interférométrique.						88
2.12	Analyse des mesures interférométriques.						89
2.13	Variation d'indice induite par un champ $E$						91
2.14	Insensibilité à la polarisation.						93
2.15	Mise en évidence d'une courbe de premier adressage.						94
2.16	Orientation rémanente.						94
2.17	Simulation de la variation d'indice dans un matériau "nanogouttes".						95
2.18	Profil de concentration autour d'une goutte de cristal liquide					•	97
3 1	Dispositif de modulation de polarisation						102
3.2	Dispositif de modulation d'intensité.						104
3.3	Figure d'interférence calculée.						105
3.4	Exemple de structuration 3D.						106
3.5	Dispositif de recopie holographique	•	·	•	•	•	108
3.6	Montage optique complet d'enregistrement	•	·	•	•	•	108
3.7	Réseau de phase	•	·	•	•	•	110
3.8	Efficacité de diffraction en régime Raman-Nath	•	•	•	•	•	111
3.9	Réseau PDLC vu en microscopie optique et électronique	•	•	•	•	•	112
3 10	Effet du niveau d'illumination	•	•	•	•	•	112
3 11	Bapport de morphologie	•	•	•	•	•	113
3 1 9	Efficacité de diffraction en fonction du champ électrique appliqué	•	•	•	•	•	111
2 1 2	Influence de l'épaisseur du réseau sur la diffraction	•	•	•	•	•	116
2 14	Vu on coupe d'un résonu "nanogouttos"	•	•	•	•	•	117
2 15	Suivi dynamique de l'enregistrement d'un réseau "nanogeuttes"	•	·	•	•	•	110
2 16	Influence de la période du réseau sur l'efficacité de diffraction	•	·	•	•	•	110
3.10 2.17	L'anguaur aspectéristique d'un mélange de type aspecto <sup>[33]</sup>	•	•	•	•	•	119
$\begin{array}{c} 0, 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{array}$	Longueur caracteristique d'un mélange de type actyrate <sup>4</sup> <sup>1</sup>	•	•	•	•	•	120
0.10 2.10	Tongueur caracteristique d'un metange tinoi-ene	•	•	•	•	•	121
0.19	Temps de montee du systeme.	•	·	•	•	•	122
3.20 3.21	Retour à l'équilibre après suppression du champ électrique	•	•	•	•	•	120 193
0.21	rectour à requinitre après suppression du champ éléctrique	•	•	•	•	•	120
4.1	Thermodynamique versus Cinétique	•	•	•	•	•	127
4.2	Efficacité de diffraction en fonction du temps.	•	•	•	•	•	131
4.3	Représentation d'un système à 2 degrés de liberté.	•	•	•	•	•	134
4.4	Diagramme ternaire.	•	•	•	•	•	134
4.5	Exemple de représentation.	•	·	•	•	•	135
4.6	Polymérisation radicalaire.	•	·	•	•	•	148
4.7	Energie de courbure.	•	·	•	•	•	153
4.8	Energie libre simplifiée	•	·	•	•	•	165
4.9	Evolution de $\sigma$ avec le degré de polymérisation	•	•	•	•	•	165
4.10	Condition de démixtion.	•	•	•	•	•	168
4.11	Evolution du gain diffusif au cours de l'enregistrement.	•	•	•	•	•	169
4.12	Séquence de formation d'un matériau "nanogouttes"	•	•	•	•	•	171
5.1	Énergie libre d'un mélange entropique.					•	176
5.2	Décomposition spinodale	•	•	•	•	•	177
5.3	Fraction volumique sous forme de goutte	•				•	178
5.4	Action d'un germe de croissance.	•				•	179
5.5	Site de nucléation.					•	180
5.6	Exemple de matériaux réalisés par procédé sol-gel						181

5.7	Schéma réactionnel de l'hydrolyse de $Si(OEt)_4$							182
5.8	Schéma réactionnel de la condensation.						•	183
5.9	Vitesse d'hydrolyse/condensation de composés éthoxylés en	for	nct	ion	$d\mathbf{u}$	pН	•	183
5.10	Molécules de Cristal liquide						•	184
5.11	Précuseurs de greffage.						•	186
5.12	Adsorption des dimères sur les particules greffées.						•	189
5.13	Numérotation des protons.						•	190
5.14	Protons sondes.						•	191
5.15	Effet de l'hydrolyse / Condensation vus par <sup>1</sup> H-RMN en ph	$\mathbf{ase}$	lio	quid	le.		•	193
5.16	Déplacements chimiques secondaires.						•	194
5.17	Capillaire de référence						•	195
5.18	Linéarité des mesures.						•	196
5.19	Cinétique d'hydrolyse condensation						•	196
5.20	Mise en évidence de la saturation des sites d'accrochage.						•	197
5.21	Courbes d'analyses thermiques.						•	198
5.22	Ajustement de la cinétique par un modèle numérique						•	201
5.23	Dénomination des massifs en <sup>29</sup> Si RMN						•	203
5.24	Suivi du greffage en <sup>29</sup> Si RMN						•	203
5.25	Clichés de microscopie électronique en transmission						•	205
5.26	Effet des sites de nucléation sur la structure 1						•	209
5.27	Effet des sites de nucléation sur la structure 2						•	209
5.28	Effet des sites de nucléation sur la réponse électro-optique.						•	210
5.29	Adaptation d'indice à l'interface polymère cristal liquide. $% \mathcal{A}_{\mathrm{rel}}$ .		•				•	211
71	Influence de la répartition en taille sur la moyenne mesurée							220
7.2	Synthèse d'un cyano-biphényl vinylique.							${226}$
73	Synthèse d'un cyano-biphényl alcoolique		•	• •				227
7.4	Précurseur greffé ICPTEOS							228
7 5	Hydrosilvlation sur platine		•	• •				229
7.6	Cristal liquide greffé par un triéthoxysilane	• •	•	•••	•••	• •	•	230
7.7	Cristal liquide greffé par un méthyl diéthoxysilane		•			• •	•	$\frac{230}{231}$
7.8	Cristal liquide greffé pour un monoéthoxysilane.		•				•	231
1.0	Chistai inquide grene pour un monocenoxysnane	• •	•	• •	• •	• •	•	20 I

## Bibliographie

- R. L. Sutherland. Handbook of Non linear Optics. Marcel Dekker Inc., second edition, 2003. 1.1, 1.2, 1.4.2, 1.4.2, 1.4.3
- [2] E.B. Priestley, P.J. Wojtowicz, and P. Sheng. Introduction to liquid crystals, volume p143-201. Plenum press. New York and London, 1974. 1.2, 1.2.1, 1.2.3, 1.2.3, 1.2.4, 1.2.4
- [3] L. D. Landau. On the theroy of phase transition, Part I and part II, volume p193-216. Gordon and Breach science publishers, 1967. 1.2, 1.2.3, 4.1
- [4] P.G. de Gennes. Short range order effect in the isotropic phase of nematics and cholesterics. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12:193, 1971. 1.2, 1.2.3
- [5] J.A. Pople. The statistical mechanics of assemblies of axially symmetric molecules i. general theory. *Proc. Roy. Soc.*, A221 :498, 1954. 1.2.4
- [6] W. Mayer and A Saupe. Z. Naturforschg, 14a 15a :882-287, 1959-1960. 1.2.4
- [7] S. Chandrashekhar and N.V. Madhusudana. Molecular statistical theory of nematic liquid crystals. Acta Cryst., A27 :303, 1971. 1.2.4
- [8] T.J. Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, and R. L. Sutherlandf. Effect of gelpoint versus conversion on the real-time dynamics of holographic polymer-dispersed liquid crystal (hpdlc) formation. *Proceedings of SPIE*, 5213 :123–129, 2003. 1.2.4, 1.3.1, 2.1, 4.4.3, 4.5.3
- [9] R. Stannarius, G.P. Crawford, L.C. Chien, and J.W. Doane. Nematic director orientation in a liquide-crystal-dispersed polymer : A deterium nuclear-magnetic-resonance approach. J. Appl. Phys., 70(1):135–143, 1991. 1.2.4
- [10] H. Zocher. The effect of a magnetic field on the nematic state. Trans. Faraday Soc., 29 :945, 1933. 1.2.5
- [11] C.W. Oseen. The theory of liquid crystals. Trans. Faraday Soc., 29 :883, 1933. 1.2.5
- [12] C. Frank. On the theory of liquid crystals. Trans. Faraday Soc., 25 :19, 1958. 1.2.5, 1.2.5
- [13] A. Saupe. Temperaturabhängigkeit und grösse der deformationskonstanten nematischer flüssigkeiten. Z. Naturforsch, 15a :810, 1960. 1.2.5
- [14] John T. Sheridan and Justin Lawrence. Nonlocal-response diffusion model of holographic recording in photopolymer. J. Opt. Soc. Am. A, 17(6) :1108–1114, 2000. 1.3
- [15] Jin Hyuk Kwon, Hyo Chang Hwan, and kyong Chul Woo. Ananlysis of temporal behavior of beams diffracted by volume grgatings formed in photopolymer. J. Opt. Soc. Am. B, 16(10) :1651-1657, 1999. 1.3, 2.1, 4.5.1
- [16] C. Neipp, M. Ortuño S. Gallego, A. Márquez, M.L. Alvarez, A. Beléndez, and I. Pascual. First-harmonic diffusion-based model applied polyvinyl-alcohol-acrylamide-based photopolymer. J. Opt. Soc. Am. B, 20(10) :2052–2060, October 2003. 1.3, 4.3.7, 4.4.1, 5

- [17] J.R. Lawrence, F.T. O'Neill, and J.T. Sheridan. Adjusted intensity nonlocal diffusion model of photopolymer grating formation. J. Opt. Soc. Am. B, 19(4) :621-629, April 2002. 1.3, 4.2.1, 4.3.7, 4.4.1, 4.5.1, 5
- [18] V. Moreau, Y. Renotte, and Y. Lion. Characterization of dupont photopolymer : determination of kinetic parameters in a diffusion model. Applied Optics, 41(17) :3427–3435, June 2002. 1.3, 4.3.7, 4.3.7, 4.4.1, 4.4.1, 4.4.3, 4.5.1, 5
- [19] V. Rachet, P. Feneyrou, U. Maschke, P. Le Barny, B. Loiseau, and J. P. Huignard. Electro-optique response of thiol-ene based pdlc. *Proceedings OLC2003*, reviewed, 2003. 1.3.1, 1.4.1, 3.2, 3.3.3
- [20] L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, D. Tomlin, and T.J. Bunnig. Holographic polymer dispersed liquid crystal (hpdlc) thransmission gratings based on thiol-ene photopolymerization. *Pol. Mat. Sci. & Eng.*, 89:48–49, 2003. 1.3.1, 2.1, 3.4
- [21] Neil Cramer, Eric Beckel, Adam Harant, and Christopher N. Bowman. Novel photopolymerization methods and their exploitation for emerging applications. School of polymers and High Performance Materials, Proceedings :311-320, 2003. 1.3.2
- [22] Raymond K. Kostuk. Dynamic hologram recording characteristics in dupont photopolymers. Applied Optics, 38(8):1357–1363, 1999. 1.3.2
- [23] Sirish K. Reddy, Neil B. Cramer, Allison K. O'Brien, Tsali Cross, Rishi Raj, and Christopher N. Bowman. Rate mechanisms of a novel thiol-ene photopolymerisation reaction. *Macromol. Symp.*, 206 :361–374, 2004. 1.3.2, 4.2.1, 4.4.3
- [24] L. Bouteiller and P. Le Barny. Polymer-dispersed liquid crystals : Preparation, operation and application. *Liquid Crystals*, 21(2) :157–174, 1996. 1.4.1, 1.4.2, 1.4.2, 2, 2.2.3, 2.3.3, 4.1
- [25] L. Bouteiller, P. Le Barny, and Ph. Martinot-Lagarde. Liquid crystal-polymer composites anomalous electro-optical curve. Liquid Crystals, 17(5):709-716, 1994. 1.4.1, 2, 2.3.3
- [26] P. Feneyrou. MRS proceedings, 597, 2000. 1.4.1
- [27] A. Golemme, S. Zumer, J.W. Doane, and M.E. Neubert. Deuterium nmr of polymer dispersed liquid crystals. *Phys. Rev. A*, 37:559, 1988. 1.4.2
- [28] B.-G. Wu, J. H. Erdmann, and J.W. Doane. Response time and voltages for pdlc light shutters. Liquid Crystal, 5:1453-1465, 1989. 1.4.2, 1.4.2
- [29] G.S. Iannacchione, D. Finotello, L.V. Natarajan, and T.J. Bunning W.W. Adams R.L. Sutherlandf, V.P. Tondiglia. Deuterium nmr and morphology study of polymer dispersed liquid crysal bragg gratings. *Europhysic Letter*, 36 :425–430, 1996. 1.4.2
- [30] Jérôme Maugey. Etude des separations de phase dans les resines thermodurcissables par diffusion de la lumière. PhD thesis, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, juillet, 5 2000. 1.4.2, 1.23, 1.4.3, 2.2, 7.3.4
- [31] S. Zumer and J.W. Doane. Light scattering from a small nematic droplet. Phys. Rev. A, 34 :3373, 1986. 1.4.3
- [32] Mojca Jazbinsek, Irena Drevensek Olenik, , Marko Zgonik, Adam K. Fontecchio, and Gregory P. Crawford. Characterization of holographic polymer dispersed liquid crystal transmission gratings. *Journal of Applied Physics*, 90(8):3831–3837, october 2001. 2.1, 3.1.2, 3.1.2
- [33] R.L. Sutherland, V.P. Tondiglia, and L.V. Natarajan T. J. Bunning. Evolution of anisotropic reflection gratings formed in holographic polymer-dispersed liquid crystals.

Applied Physics Letters, 79(10) :1420–1422, september 2001. 2.1, 3.1.2, 3.1.2, 3.17, 3.4, 4.3.7, 4.5.1, 7.3.4

- [34] D.E. Lucchetta, R. Karapinar, A. Manni, and F. Simoni. Phase-only modulation by nanosized polymer-dispersed liquid crystals. *Journal of Applied Physics*, 91(10), May 2002. 2.1, 2.3.2
- [35] R. Caputo, L. De Sio, A. Veltri, and C. Umeton. Development of a new kind of switchable holographic grating made of liqui-crystal films separated by slices of polymeric material. *Optics Letters*, 29(11) :1261–1263, June 2004. 2.1, 3.1.3, 4.5.3
- [36] R.L. Sutherland, V.P. Tondiglia, L.V. Natarajan, S. Chandra, D. Tomlin, and T.J. Bunning. Switchable orthorhombic f photonic crystals formed by holographic polymerization-induced phase separation of liquid crystal. *Optics Express*, 10(20):1074– 1082, september 2002. 2.1, 3.1.3, 3.1.3, 3.2, 4.2.1, 4.2.2, 4.2.2, 4.3.7, 4.4.1, 4.4.1, 4.4.3, 4.4.3, 4.5.1, 4.5.2, 4.5.2
- [37] J.Qi, M. DeSarkar, G.T. Warren, and G. Crawford. In situ shrinkage measurement of holographic polymer dispersed liqui crystal. J. of App. Phys., 91(8), 2002. 2.1, 3.1.3, 4.3.7
- [38] Hongwen Ren and Shin-Tson Wu. Inhomogeneous nanoscale polymer-dispersed liquid crystals with gradient refractive index. Applied Physics Letters, 81(19):3537-3539, November 2002. 2.1
- [39] D.E. Lucchetta, R. Karapinar, A. Manni, and F. Simoni. Journal of Applied Physics, 88(7), 2000. 2.2.2, 2.2.3, 4.5.3
- [40] G. Cipparone, A. Mazzulla, and G. Russo. Diffraction from holographic gratings in polymer-dispersed liquid crystals recorded by mean of polarization light patterns. J. Opt. Soc. Am. B, 18(12) :1821-1826, December 2001. 3.1.1
- [41] G. Cipparone, A. Mazzulla, and G. Russo. Diffraction gratings in polymer-dispersed liquid crystals recorded by mean of polarization holographic technique. *Applied Physics Letters*, 78(9) :1186-1888, February 2001. 3.1.1
- [42] Andy Ying-Guey Fuh, Chia-Rong Lee, and Ting-Shan Mo. Polarisation holographic grating based on azo-dye-doped polymer-ball-type polymer-dispersed liquid crystals. J. Opt. Soc. Am. B, 19(11) :2590-2594, novembre 2002. 3.1.1
- [43] K.K.Vardanyan, J. Qi, J.N. Eakin, M. De Sarkar, and G.P. Crawford. Polymer scaffolding model for holographic polymer-dispersed liqui crystals. *Applied Physics Letters*, 81(25):4736-4738, December 2002. 3.1.2
- [44] J.Qi, L. Li, and G. Crawford. Characterization of holographic polymer dispersed liquid crystal transmission gratings. OFC, 1:43-44, 2003. 3.1.2, 4.3.7
- [45] R.L. Sutherland. Polarization and switching properties of holographic polymer-dispersed liquid-crystal grating. *Journal of Optical Society of America*, 19(12):2995–3012, december 2002. 3.1.2, 3.3, 4.5.1
- [46] Ivan S. Divliansky, Theresa S. Mayer, Kito S. Holliday, and Vincent H. Crespi. Fabrication of tree-dimensional polymer photonic crystal structures using single diffraction element interference lithography. *Applied Physics Letters*, 82(11) :1667–1669, March 2003. 3.1.3, 3.1.3, 3.2
- [47] L.Z. Cai, X. L. Yang, and Y.R. Wang. All fourteen bravais lattices can be formed by interference of four noncoplanar beams. 3.1.3
- [48] H. Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings. The Bell System technical Journal, 48(9), 1969. 3.2.1, 3.3, 3.3.3

- [49] P.A. Kossyrev and G.P. Crawford. Formation dynamics of diffraction grating in reactive liqui crystals. Applied Physics Letters, 79(3) :296-298, 2001. 3.3.3, 3.4, 4.2.2, 5
- [50] Caroline Grand. Composites "polymère/cristal-liquide" : formulation, caractérisations électro-optique et morphologique. PhD thesis, Université Bordeaux I, décembre, 13 1995.
   4.1
- [51] R.L. Sutherland, L.V. Natrajan, V.P. Tondiglia, and T.J. Bunning. Volume hologram formation in liqui-crystal/photopolymer mixtures. *Proceedings of SPIE*, 5216 :34–43, 2003. 4.2, 4.2.1, 4.2.1, 5
- [52] C.C. Bowley and G.P. Crawford. Diffusion kinetics of formation of holographic polymerdispersed liquid crystal display materials. *Applied Physics Letters*, 76(16) :2235-2237, 2000. 4.2.2, 4.4.3, 5
- [53] A. Veltri, R. Caputo, C. Umeton, and A. V. Sukhov. Model for the photoinduced formation of diffraction gratings in liquid-crystalline composite materials. *App. Phys. Lett.*, 84(18) :3492–3494, May 2004. 4.3.7
- [54] C. Neipp, A. Beléndez, J.T. Sheridan, J.V. Kelly, F.T. O'Neill, S. Gallego, M. Ortu no, and I. Pascual. Non-local polymerization driven diffusion base model : general dependence of the polymerization rate to the exposure intensity. *Optics Express*, 11(16) :1876– 1886, August 2003. 4.4.1
- [55] Claudio Castellano and Haron C. Glotzer. On the mechanism of pinning in phaseseparating polymer blends. J. Chem. Phys., 21 :9363-9369, 1995. 4.4.2, 14, 5.1.1
- [56] J.D. Ferry and Jhon Wiley & Sons Inc. Viscoelastic Properties of Polymers, volume Chap. 17. 1980. 4.4.3
- [57] P.G.De Gennes. Qualitative features of polymer demixtion. J. de Phys. (Paris), 38(L) :441, 1977. 4.5.3
- [58] V. Rachet, P. Feneyrou, P. Le Barny, B. Loiseau, and J. P. Huignard. New generalized model based on onsager's transport equations for describing pdlc's morphology. *Proceedings SPIE2004*, reviewed, 2004. 4.5.3
- [59] I.M. Lifshitz and V.V. Slozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. J. Phys. Chem. Solids, 19:35-50, 1961. 4.5.3
- [60] T.J. Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R. L. Sutherland, D. L. Vezie, and W.W. Adams. The morphology and performance of holographic transmission gratings recorded in polymer-dispersed liquid crystals. *Polymer*, 36 :2699–2708, 1995. 5.1
- [61] T.J. Bunning, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R. L. Sutherland, D. L. Vezie, and W.W. Adams. Morphology of reflection holograms formed in situ using polymer-dispersed liquid crystals. *Polymer*, 37 :3147–3150, 1996. 5.1
- [62] C.J. Brinker and G.W. Scherer. Sol-Gel science, volume Academic Press, New-York. 1990. 5.2.1

# Chapitre 8 Publications

## 8.1 Horizon2003

## Dispersion de cristal liquide dans une matrice polymère, Matériaux électro-optiques organiques.

V. RACHET, P. FENEYROU, B. LOISEAUX, P. LE BARNY, J.-P. HUIGNARD THALES RESEARCH & TECHNOLOGY – Domaine de CORBEVILLE 91404 ORSAY Cedex Tel 01 69 33 09 93,Fax 01 69 33 91 27 Vincent.Racher@thalesgroup.com

La dispersion de gouttes de cristal liquide au sein de matrices polymères permet aujourd'hui de créer des matériaux électro-optiques structurés en volume totalement organiques et de mise en œuvre aisée. Nous présentons ici la fabrication par séparation de phase de ces systèmes ainsi que les limitations actuelles de cette méthode. Nous caractérisons des films massifs et des réseaux d'indices pour montrer la participation de la matrice à l'effet electro-optique macroscopique.

#### Introduction

Des gouttelettes de cristal liquide (CL) peuvent être dispersées dans un film de polymère en réalisant une séparation de phase photoinduite (PIPS) lors de la réticulation du monomère. De tels matériaux (PDLC) allient les propriétés de biréfringence et d'orientation sous champ, propres au CL, à la facilité de mise en œuvre des polymères. Chaque goutte de CL peut être assimilée à un milieu biréfringent dont l'axe propre (appelé axe directeur de la goutte ) peut être orienté par un champ électrique externe. Ainsi, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un rayon se propageant selon l'axe de la goutte ne sera pas réfracté si l'indice ordinaire du CL est égal à celui de la matrice polymère. Au contraire, en l'absence de champ, l'orientation des axes optiques se fait de manière statistique. Sur le trajet optique, l'indice n'est plus constant et le rayon est alors réfracté. Dans le cas de gouttes de taille micrométrique le milieu initialement transparent devient diffusant lors de la suppression du champ. Dans notre cas où le diamètre des gouttes est sub-longueur d'onde, on n'obtient pas un milieu diffusant par suppression du champ, mais une variation de l'indice effectif. S'il est bien admis qu'il existe des molécules de CL piégées dans la matrice polymère, peu de travaux quantitatifs ont été publiés dans ce domaine. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à quantifier la rétention de CL dans le cas de PDLC formés de nanogouttes de CL. Nous avons ensuite caractérisé la réponse électrooptique macroscopique de nos systèmes, puis nous avons élaboré et mesuré les propriétés optiques d'hologrammes formés à partir de ces matériaux.

#### Fabrication

De nombreux couples monomère/cristal liquide ont été testés pour la fabrication de PDLC. Le monomère et le cristal liquide sont solubles dans le domaine de concentration étudié. Nous avons préparé nos matériaux par séparation de phase photoinduite, en utilisant une résine bi-composés thiol-ène commerciale (70 wt-%) et un cristal liquide nématique (30 wt-%), L'irradiation UV provoque la réticulation du mélange de mono mères qui durcit pour former une matrice solide. La solubilité du cristal liquide dans le polymère en formation décroît alors rapidement et le CL ségrégue à l'extérieur de la matrice. Cette mobilité est progressivement réduite lorsque la viscosité de la matrice augmente. Le système est alors gelé dans un état hors équilibre caractérisé par une séparation mésoscopique des phases CL et de la matrice tout en conservant une homogénéité macroscopique au matériau. La nature chimique des composés fixe les solubilités partielles asymptotiques, atteintes en l'absence du blocage cinétique. La puissance d'éclairement (jusqu'à 300mW/cm²) fixe la cinétique d'amorçage. L'équilibre entre solubilité partielle et gel cinétique du mélange conduit à une morphologie de réseau polymère ouverte pour les PDLC classiques ou dans notre cas à des gouttes dont le diamètre reste inférieure à 200 nm comme nous l'observons au microscope à balayage électronique (Fig 1). Nous avons estimé la fraction volumique en CL en dénombrant le nombre de gouttes par unité de volume ainsi que leur taille moyenne sur 5 échantillons obtenus dans des conditions d'irradiation différentes (Fig. 2).



Figure 1 : Séparation de phase observée au microscope electronique à balayage.(la barre blanche fait 1.7µm)

Avant la séparation de phase tous les mélanges contiennent 30(wt-%) de CL. Les densités du CL et du monomère sont semblables (respectivement 1.1 et 1.2), la fraction volumique maximale est donc de  $\chi_{vo}\approx30\%$ . Nous voyons que pour des échantillons où la taille des gouttes est faible (100 nm), la cinétique

P-311 Toulouse 2003 8<sup>ème</sup> Colloque sur les Lasers et l'Optique Quantique - Horizons de l'Optique '03

est prédominante et bloque rapidement les molécules de CL dans la matrice (plus de 80%).



Figure 2 Fraction volumique de CL en fonction de la taille moyenne des gouttes pour 5 échantillons de PDLC.

#### Effet electrooptique

Il est actuellement possible d'obtenir des gouttes de taille inférieure à 100 nm sur des épaisseurs de 25 µm. Pour des rayonnements visibles ou IR, nous vérifions que  $\lambda > \varphi_{goute}$ ; le matériau présente un indice effectif fonction de l'indice du polymère  $n_p$  et de l'indice n<sub>L</sub> de la goutte. La goutte se comporte comme un milieu biréfringent, son indice est donc fonction de l'angle d'incidence du faisceau avec le directeur de la goutte. On a :



Figure 3 : Variation de l'indice effectif sur un cycle d'excitation. En utilisant un montage interférométrique nous avons mesuré des variations d'indice  $\Delta n$  supérieures à 0.02, ce qui conduit à une variation de phase  $\Delta \phi=1,5 \pi$  à 633nm. L'examen de la Fig 3 montre qu'il existe une courbe de premier adressage ainsi qu'un effet d'hystérésis important.

Le  $\Delta n$  maximum peut être estimé en fonction des indices théoriques connus pour le polymère et le CL. Le  $\Delta n_{max}^{théorique} = 0.020$  correspond à une fraction volumique active de CL de 30% (figure 3). Nous avions observé (fig 2) que plus de 80% du CL restaient dans la matrice. Ces résultats montrent que l'effet electro-optique n'est pas dû uniquement à l'orientation des gouttes et que les molécules isolées au sein de la matrice participent également à la variation de l'indice.

#### Structuration

Pour confirmer le résultat précédent, nous avons étudié l'efficacité de diffraction d'un réseau de gouttes. Le réseau est obtenu en réticulant un film à l'aide d'un réseau de franges. La cinétique décrite précédemment varie alors selon la position spatiale ce qui assure dans un même échantillon une modulation de la taille des gouttes. Sur la figure 4 nous observons des zones où les gouttes ont un gros diamètre ( $\chi_{val}$ =17.5 %) et des bandes 25% de la période totale du réseau <u>où les gouttes sont plus fines ( $\chi_{val}$ =5.5 %).</u>



Figure 4 : Modulation spatiale de la taille des goutte comme élément diffractif.

Un modèle de réseau mince permet, à partir de l'efficacité de diffraction, d'estimer la variation spatiale de l'indice à  $\Delta n=5.10^4$  alors que théoriquement on trouve en l'absence de champ extérieur  $\Delta n=4.10^{-3}$ . On peut expliquer cette perte de contraste si l'on considère que les molécules de CL piégées dans la matrice diminuent le contraste entre matrice et les gouttes. Cette hypothèse a également été vérifiée par des mesures sous champ qui confirment la participation de la matrice à l'effet électro-optique macroscopique et la diminution de l'efficacité du réseau.

#### Conclusions

Nous avons montré que les molécules de CL dispersées dans la matrice ne diminuaient pas l'effet électrooptique d'un film homogène mais diminuait l'efficacité de diffraction d'un réseau. Le large domaine de transmission, du visible au proche infrarouge, fait de ces matériaux des candidats potentiels pour l'inscription de réseaux commutables destinés à la réalisation d'optiques adaptatives. Pour améliorer ces systèmes, il est nécessaire d'optimiser l'étape de séparation de phases. En effèt, pour atteindre des contrastes d'indices plus élevés et une meilleure efficacité de diffraction il devient essentiel de supprimer la participation de la matrice à l'effèt EO en diminuant le taux de CL qui reste piégé en son sein.

#### Remerciements

Les travaux présentés ici font l'objet d'un travail de thèse et les auteurs souhaitent remercier Pierre Chavel ainsi qu'Yves Levy de l'Institut d'Optique de même que Jean Pierre Boilot et Khalid Lahlid de l'école Polytechnique pour leur soutient et leurs conseils.

P-311 Toulouse 2003 8<sup>ème</sup> Colloque sur les Lasers et l'Optique Quantique – Horizons de l'Optique '03

## 8.2 OLC2003

## Electro-optique response of thiol-ene based PDLC

V. RACHET<sup>a</sup>, P. FENEYROU<sup>a</sup>, U. MASCHKE<sup>b</sup>,

B. LOISEAUX<sup>a</sup>, P. LE BARNY<sup>a</sup>, J. P. HUIGNARD<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Thales Research & Technology, Domaine de Corbeville, 91404 Orsay, France.

<sup>b</sup> Universit des Sciences et Technologies de Lille F-59655 Villeneuve dAscq Cedex France

#### ABSTRACT

#### 2. FABRICATION

PDLC with micrometer or submicrometer sized droplets have been demonstrated using acrylate syrup as polymer precursor. In this paper the ability of thiolene monomere to lead to such PDLC is investigated. Electro-optic response of bulk composite material is measured by an interferometric setup and compared to theoretical model. A morphological study has shown a specific response of submicrometer PDLC. UV laser (355 nm) has been used to record gratings. The weakness of diffractive efficiency seems to show an intrinsic limitation of nanosized PDLC for low spatial frequencies.

Keywords: PDLC, Nanodroplet, Grating.

#### 1. INTRODUCTION

In polymer-dispersed liquid crystal (PDLC), orientation of liquid crystal clusters is controlled by an external electric field which allows to match the liquid crystal and polymer refractive indexes. When liquid crystal droplet diameters are in the range of a micrometer, devices switch from light scattering to transparent states providing indices are matched. Reducing the size of liquid crystal droplets to sub-wavelength size, leads to isotropic, non scattering films with a remaining electro optic coefficient and a polarization insensitivity. Some papers<sup>[1-5]</sup> have shown that PDLC with submicrometer sized droplets could be recorded using liquid crystal of the BL series (MERCK) and acrylate monomer. It has been shown in a previous paper[6] that PDLC of micrometer sized droplets could be realized also with thiol-ene monomer and liquid crystal of the BL serie. In this paper we investigate the electro optic behavior of such PDLC when the droplet size is decreased to a sub wavelength scale. Electro-optic response and morphology of homogeneous films are characterized. We show that, under some conditions, holographic grating can be recorded. Measurements of the diffractive efficiency leads to the spatial index variation and can be compared to results obtained on homogeneous films.

PDLC fabrication using Polymerization Induced Phase Separation (PIPS) is based on two principal chemical monomer series. First, acrylate syrup, including photosensitizer such as Rose Bengal that absorbs green radiations. These films are easy to record using an Ar or a frequency doubled Nd:YAG laser. This system leads to submicrometer sized droplets provided a surfactant is added in order to improve phase separation. Electrooptical devices have been demonstrated[2,7] using this mixture. One of the main issues is reported by Sutherland et al[11] and concerns material ageing which seems to be caused by the surfactant.

Second, thiol-ene syrup, where the curing process is based on free-radical addition of a thiol function on an alcene. The sulphur hydrogen bond is naturally activated by UV light but coinitiators like Darocure are often added to increase the curing kinetic. Classical micrometric sized PDLC have already been realized with commercial mixture like the Norland series. We have used such a mixture (NOA81 70-w- %) with a typical nematic liquid crystal (BL 24 30-w-%). Films are cured under a UV metal vapor light in ITO coated cells. A IR filtered focalized beam with an intensity between 50 and 300 mW/cm leads to submicrometer sized droplets. This result is coherent with the measurements made by Ren and Wu [8]. It should be noticed that the spectrum of the metal vapor light is broad. Thus, considering that the main active irradiations are in the UV range, a 1mW/cm tripled Nd:YAG (355 nm) laser beam leads to comparable morphologies.

#### **3.** $\Delta N$ **MEASUREMENT**

The main issue to measure the refractive index variation of such layer is the weak optical path variation due to film thickness which is a the range of  $30 \ \mu m$ m and the electro-optical response in the range of  $\Delta n = 10^{-2}$ . Thus, optical path variation does not exceed 0.5  $\mu m$ . Simoni et al[9] used a Mach Zhender interferometer to get the index variation of composite material when an external electric field is applied. In our work, a Michelson interferometer (Fig[1]) allows a double path of the reading beam giving a double optical effect for a

Send correspondence to V. Rachet Vincent.rachet@thalesgroup.com, Telephone: +33(0)1 69 33 09 93



Figure 1. Experimental setup : In our Michelson interferometric setup, the laser beam is a non polarized, (P) a polarizer, (D1),(D2) are diaphragms, (Exp) is a beam expander. Interference fringes (IF) are monitored by a photodiode (PD). CCD camera is protected by an optical density (OD). On the schematic view of the sample (Sp) the laser spot crosses both the ITO coated part (ITO) and the non coated one (NC).

same sample thickness. As described on Fig [1], one of the two beams interfering on the CCD detector passes through the sample.



Figure 2. Typical view of CCD camera. The shift  $\Delta \phi$  between the coated part and non coated one is due to the refractive index variation of the electro-optic composite material. Providing the sample thickness is known, index variation can be calculated.

A change of the optical path due to the electro-optic materials response leads to a spatial shift of the fringe pattern which is monitored by a photodiode. The CCD camera records simultaneously an ITO coated part of the sample and a non coated part. Doing so, even if the sample moves, the shift between the coated and the non coated part is only due to the electro-optic response of the PDLC. Since we measure an optical path, a good precision on index variation needs a good precision on thickness which is computed from the spectral response of a cavity formed by the ITO coating in the empty cell. Since the electric field may reach 20 V/ $\mu$ m between two 1 cm<sup>2</sup> ITO plane electrodes spaced of 25  $\mu$ m, the compression of Norland81 film due to electrostatic effect can reach 40 nm leading to a refractive index measurement error of 5%. Introduction of silica spacers in the cell reduces significantly the electrostatic compression of the sample. Measuring the interferogram in both addressed and non addressed part, make the measure insensitive to electrostatic effects, cuts off low frequencies vibrations and leads to increased accuracy on the measurement of  $\Delta n$ .

#### 4. ANALYSIS & RESULTS

Measurement of  $\Delta n$  can be computed from CCD acquisition for each electric field and wavelength. In this paper, we only use an HeNe laser ( $\Lambda = 633 \ nm$ ) as indicated on Fig[1]. Since liquid crystal orientation is sensitive to  $E^2$  where E is the electric field, only the rms value of the driving voltage must be taken into account. In our setup, the PDLC is addressed with a 1 kHz square wave. Fig[2] shows a typical record of a fringe shift  $\Delta \phi$  linked to the variation of the refractive index by the relation.

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta \phi}{4ne} \tag{1}$$

Where  $\lambda$  is reading wavelength, e the samples thickness, n the mean refractive index.

The first results on Fig [3] confirm the typical hysteresis effect observed on micrometer PDLC and the fact that the hysteresis cycle is stable only after a first ramp of applied voltage. The molecular orientation of liquid crystal molecules is invariant in the samples plan whether an electric field is applied or not. So, theoretically, for a normal incidence beam no polarization effect should be observed. We have confirmed this insensitivity using 2 linearly polarized beams. As shown on fig[4], no birefringence has been detected under a large range of voltage.

It is also interesting to compare the maximum measured variation of refractive index of the composite material  $\Delta n_{max}^{measured} = 0.019$  with the birefringence of pure liquid crystal  $\Delta n = n_e - n_o = 0.2042$ . It can be considered that the droplet size is small compared to wavelength because no scattering is observed. This



Figure 3. Electro-optic response of a bulk submicrometer sized PDLC. Initialization curve and hysteresis cycle are characteristic of such materials.



Figure 4. Symmetries of the liquid crystal molecules orientation what ever the external voltage is, leads to a polarization insensitive electro-optic response for bulk composite materials.

assumption is validated by the SEM microscopy Fig[5]. Therefore the Maxwell Garnet theory of effective index can be applied.  $n_{Eff}$ , the mean index of the material can be calculated.

$$n_{Eff} = \sqrt{\chi_{Vol}^{CL} n_{CL}^2(\theta) + (1 - \chi_{Vol}^{CL}) n_p^2}$$
(2)

mean liquid crystal refractive index for a given orientation of molecules. When no voltage is applied on the sample (off stat), liquid crystal molecular orientation is isotropic so . In the on state, the orientation is supposed to be parallel to the electric field so  $n_{CL} = \frac{2n_0 + \hat{n}_e}{3}$ . If we assume that all liquid crystal molecules can rotate freely, the calculated variation of refractive index of the composite material is  $\Delta n_{max}^{theoritical}$  which is very close to the measured value  $\Delta n_{max}^{measured} = 0.019$ .



Figure 5. SEM microscopy of a bulk composite material. Droplets can be distinguished and their size measured. On this view droplet size is clearly below 100 nm and does not scatter visible light.

Though it is commonly accepted that in PDLC the phase separation is usually not complete and that some liquid crystal remains in the matrix, the previous result shows that nearly all liquid crystal could be electrically oriented in this sub micrometer sized PDLC. Lucchetti and Simoni<sup>[10]</sup> concluded for larger sized PDLC that the volume of droplet remains constant : the reduction of the droplet diameter would be compensated by an increase of the droplet density. We have carried on this study for diameter less than 100 nm and found (Fig [6]) that only 5 % of the volume are filled by droplets containing typically 17 % of the initial liquid crystal molecules. Taking into account that  $\Delta n_{max}^{theoritical} \approx \Delta n_{max}^{measured}$ , it seems that the liquid crystal molecules trapped in the solid matrix conserve a certain ability to be oriented when an external voltage is applied. As a conclusion it seems that for sub micrometer PDLC the electro-optic effect is not only due to droplets orientation but also to the one of the liquid crystal molecules dispersed in the matrix.

#### 5. GRATINGS

Where  $\chi^{CL}_{Vol}$  is the volumic concentration of liquid As shown by Ren and Wu[8], droplet size is a funccrystal,  $n_p$  the polymer refractive index and  $n_{CL}(\theta)$  the tion of light intensity used during the curing process.



**Figure 6.** Volume fraction of LC in PDLC. Morphological analysis is performed using SEM microscopy. Droplet size and density can be measured and the volume fraction  $\chi_{vol}$  can be computed. Bulk materials are cured with different droplet size by varying illumination intensity. It can be noticed that for a given sample droplet size distribution seems to be relatively homogeneous.

Therefore, gratings with various size of droplets can be recorded. Some devices have already been recorded using a typical two beam interference setup. In order to improve stability, a cell with initial syrup is sticked on an refractive index grating with a  $\Lambda = 5 \ \mu m$  step. A UV laser (355 nm) is focused on this device so that the two first diffracted orders (+1,-1) interfere in cell leading to a spatially modulated intensity. A SEM microscopy shows the recorded grating on Fig[7]. Morphology analysis allows the computation of the specific volumic fraction of droplet in each area. On the one hand, small droplet with a typical size of 120 nm leads to 5.5 v-% of droplet and, on the other hand, big droplet with a typical size of 350 nm leads to 17.5 v-% of droplet. Effective index has been calculated using Maxwell Garnet theory and leads to the same spatial variation of index  $\Delta n = 0.004$  for both on and off state which is fortuitus. Theoretically, for a sinusoidal grating, such an index modulation leads to a diffraction efficiency of  $\eta = 11\%$  for the first order. Experimentally, measurements of this efficiency confirms that  $\Delta n$  modulation is the same in the off state than in the on state although diffraction efficiency remains under 1%.

Considering the results on bulk materials, we can assume that for each area, liquid crystal is trapped either in droplet or in the polymer matrix. Liquid crystal droplet size is sub-wavelength throughout the sample in spite of size modulation shown on fig[7]. Therefore, the diffraction efficiency can not arise from transmission modulation. Then, the weak measured diffraction



**Figure 7.** Grating Morphology. SEM microscopy shows spatial modulation of droplet size. Grating step is  $5\mu m$ . Direct measurements on picture must be corrected taking into account a sample tilt.

efficiency suggest that the liquid crystal concentration is nearly homogeneous on the sample surface. Crawford and Sutherland<sup>[2,4]</sup> reported diffraction efficiency as large as 90 % in Bragg setup. Such a diffraction efficiency can only be reached if the refractive index contrast between liquid crystal and polymer domains is high, which implies that the diffusion length of the liquid crystal molecules is comparable to the grating step. Previous results legitimate the introduction of a locality scale. In our case, low spatial frequency of the illumination pattern leads to a local response where the structure modulation is recorded but where the diffusion length is much smaller than the grating step forbidding high refractive index modulation. In our setup, light frequencies  $f = 1/\Lambda = 200000 \ m^{-1}$  is obviously larger than the cut off frequency of the system.

#### 6. CONCLUSION

Nanosized PDLC devices based on acrylate syrup have been demonstrated. We have shown in this paper that thiol-ene syrup is also a good candidate for submicrometer structuring. Bulk composite materials can be cured up to 25  $\mu m$  with refractive index variation up to  $\Delta n = 0.02$ . Morphological analysis and electrooptic measurement have shown that the liquid crystal induce the same variation of refractive index whether they are in droplet or in the solid matrix. Gratings have been recorded and show that spatial modulation of the droplet size is not sufficient to ensure a good diffractive efficiency in the case of submicrometer sized droplet. A phenomenological analysis of the diffusion process lead to the notion of locality scale. Under a low cut off spatial frequency recording submicrometer PDLC is inefficient to achieve good diffraction efficiency. On the contrary, high spatial frequency leads to a non local response where liquid crystal diffusion allows high index modulation. This non local response seems to be the most promising set point. Further studies should be pursued in order to determine the highest recordable spatial frequency.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

Work presented here is part of the thesis and one of authors would like to thank Pierre Chavel and Yves Levy from the Institut dOptique and Jean Pierre Boilot and Khalid Lahlil from cole Polytechnique for their help and fruitful discussion.

#### REFERENCES

[1] Sutherland, R.L., Tondiglia, V.P., Natarajan, L.V. Appl. Phys. Lett. 79,10, 1420, (2001).

[2] Sutherland, R.L., Natarajan, L.V, Tondiglia, V.P., Chandra, S , Shepherd, C.K., Brandelik, D.M., Siwecki, S.A., J. Opt. Soc. Am.B,19,12,3004,(2002).

[3]Mojca J.,Olenik I.D.,Zgonik M.,Fontecchio A.K.,Crawford G.P.,90,8,3831,(2001).

[4]Boiko,Y.,Eakin,J.,Vedrine,J.,Crawford, G.P.,Opt. Lett., 27, 19, 1717, (2002).

[5]Liu,Y.J.,Zhang,B., Jia,Y., Keshu,X., Opt. Com, 218, 27-32, (2003).

[6]Bouteiller, L., Le Barny, P., Liq. Cryst. 21, 157, (1996).

[7] Sutherland, R.L., Tondiglia, V.P., Natarajan, L.V., Chandra, S., Tomlin, D., Bunning, T.J., Optic. Exp.10, 20, 1074, (2002).

[8]Ren, H., Wu, S.T., Appl. Phys. Lett., 81, 19, 3537, (2002).

[9] Lucchetta, D. E., Karapinar, R., Manni, A., Simoni, F., J. of Appl. Phys.91, 10, (2002). [10] Lucchetti, L., Simoni, F., J. of Appl. Phys, 88, 7, 3934, (2000).
[11] Sutherland, SPIE (2003).

## 8.3 SPIE2004

## New generalized model based on Onsager's transport equations for describing PDLC's morphology

V. Rachet, P. Feneyrou, P. Le Barny, B. Loiseaux and J.P. Huignard<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Thales Research & Technology, Domaine de Corbeville, 91404 Orsay, France.

#### ABSTRACT

Electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal (PDLC) or holographic polymer dispersed liquid crystal (H-PDLC) are very sensitive to the photoinduced phase separation process (PIPS). In order to improve initial mixture and recording setup, real time monitoring of diffraction efficiency is currently performed using a diffusion model based on the moderation Fick's law. Nevertheless, this model does not take into account neither change of affinity for liquid crystal molecules when the monomer polymerization occurs nor the droplets morphology observed by scanning electron microscopy. In this paper, a new model consistent with the general Onsager theory of transport is introduced. As an application, droplet's growth and spatial response of H-PDLC films are described using dimensionless numbers and very general normalized parameters which open new method of improvement for electro-optical devices based on PDLC's or H-PDLC's.

Keywords: diffusion, Onsager, PDLC, characteristic length, spatial response

#### 1. INTRODUCTION

In polymer-dispersed liquid crystal (PDLC), orientation of liquid crystal clusters is controlled by an external electric field which allows to match the liquid crystal and polymer refractive indices. When liquid crystal droplet are micronsized, devices switch from light scattering to transparent states providing indices are matched. Reducing the size of liquid crystal droplets to sub-wavelength size, leads to isotropic, non scattering films with a remaining electro optic coefficient and a polarization insensitivity.<sup>1</sup>

Thiol-ene monomer and cyanobiphenyl liquid crystal are usually used for PDLC preparation or H-PDLC recordings. In this case, chemical affinity between liquid crystal and free monomer which are largely miscible (up to 80 w-% of LC) is different from the one of liquid crystal and cured monomer which actually are not miscible. Photoinduced phase separation (by monomer linking into a polymer network) leads to a partial demixion of the initial mixture. On the one hand, polymerization would lead to a single microscopic phase, on the other hand, thermodynamics would lead to a macroscopic phase separation where one of the two phases is polymer rich when the other one is liquid crystal rich. When this two processes are balanced by photo induced phase separation (PIPS), nanostructured materials can be obtained.

Non complet phase separation between liquid crystal and polymer remains one of the most critical issue of this process. We have shown<sup>1</sup> that for nanosized PDLC, cyanobiphenyl-molecules can remain in the polymeric phase increasing the driving voltage, decreasing by the same way the spatial modulation of the optical index and leading to a lower diffraction efficiency. This typical locality scale is turned into an intrinsic characteristic length when H-PDLC are recorded. A same mixture and recording setup can lead either to a good phase separation (Fig 1(a)) for small grating period compare to this characteristic length or to a non efficient phase separation (Fig 1(b)) for larger grating period.

Send correspondence to V. Rachet

Vincent.rachet@thalesgroup.com, Telephone: +33(0)1 69 33 09 93



**Figure 1.** Characteristic length can be observed on this SEM pictures. For a small grating period compared to diffusion length (a) a good phase separation can be achieved. When diffusion length is too small (b), a rather smooth modulation of morphology leads to a very weak diffraction efficiency.

#### 2. CURRENT FICK'S LAW BASED MODEL

#### 2.1. Reaction-diffusion kinetic

Current model<sup>2-4</sup> is based on diffusion limited polymerization which is inherited from descriptions of grating recording in photopolymer.<sup>5</sup> In such a model, diffusion of molecules which could be monomer (m subscript) polymer (p), liquid crystal (c) or holes (H) is controlled by usual Fick's law, the flux of mater  $(J_i)$  is then proportional to the opposite of the volume fraction $(\phi_i)$  gradient of the species *i*. The global conservation of matter leads to the divergence equation. Flux of matter and concentration gradient are opposite, Fick's law describes a moderating process which tryes to decrease any fluctuation of concentration.

$$\vec{J}_{i} = -D_{eff} \vec{\nabla} \phi_{i}$$

$$\frac{\partial \phi_{i}}{\partial t} = \operatorname{div}(D_{eff} \vec{\nabla} \phi_{i}) \tag{1}$$

Holes due to the volume change during polymerization leads the the well known shrinkage observed during recording process.<sup>6</sup> In order to take into account the polymerization of monomer into polymer, a source function (q) is added in the set of equations (2) describing the time evolution of concentrations.

$$\frac{d\phi_m}{dt} = -q\left(\frac{1+\cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{d}{dz}\left(D_m\frac{d\phi_m}{dz}\right) - \frac{\phi_m}{\phi_p + \phi_m}\frac{d\phi_H}{dt} 
\frac{d\phi_p}{dt} = q\left(\frac{1+\cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{d}{dz}\left(D_p\frac{d\phi_p}{dz}\right) - \frac{\phi_p}{\phi_p + \phi_m}\frac{d\phi_H}{dt} 
\frac{d\phi_H}{dt} = \beta q\left(\frac{1+\cos(\frac{2\pi z}{\Lambda})}{2}\right)^{\frac{1}{2}} - k_H\phi_H$$
(2)

This paper does not deal about shrinkage so corresponding terms are set to zero from now. Respective time evolution of volume fraction for monomer, polymer and liquid crystal ( $\phi_m, \phi_m, \phi_c$ ) are then functions of

two diffusion coefficients  $(D_m, D_p)$  and of one source term (q). According to usual free radical kinetics,<sup>5</sup> the polymerization function (q) is set to

$$q = k_p \sqrt{\frac{k_i I}{k_t}} \phi_m \tag{3}$$

Respectively  $k_p, k_i, k_t$  are the propagation, initiation and terminaison constants and I the local curing intensity which would be a function of the position in case of grating recording.

#### 2.2. Discussion

This model is smart and efficient to describe time evolution of the diffraction efficiency during grating recording. Shrinkage which leads to a blue shift of bragg is well fitted but some limitations of this model can be discussed.

- Only the diffusion part of equation (2) has to be considered to find a characteristic length. In this case, the diffusion length  $L \propto \sqrt{Dt}$  could be calculated. This length could be set very small or very large provide curing time is adapted, and does not explain the limitation experimentally observed on figure (1).
- Droplets observed by SEM can not result from the previous model. The Fick's law which is a moderating process would never lead to a spatial distribution of liquid crystal concentration more inhomogeneous at the end than at the beginning of curring.
- Diffusion coefficients have to be set to zero at the end of polymerization, in order to freeze the device. Setting this diffusion coefficient to zero is not consistent with the natural diffusion of liquid crystal across the wall without any change of electro-optical properties.
- This diffusion model does not take any account of the change of the liquid crystal miscibility into the monomer when this one is cured. Nevertheless, this thermodynamic change is the only mechanism that can lead to droplets.

#### 3. GENERALIZED ONSAGER'S FORMALISM BASED MODEL

In order to give some answers to the previous questions, this paper introduces Onsager formalism for transport phenomena and shows how PDLC or H-PDLC could be very finely described by this way.

#### 3.1. Onsager's Formalism

In the more general case, molecular motions written in terms of matter flux, could be linked to the related thermodynamical force by an equation of mobility.

Thermodynamical aspects including miscibility parameters are included into the chemical potential  $(\mu_i)$  which occurs by its gradient in place of the only concentration used in the Fick's law. A particular flux of matter  $\vec{J}_i$ is not only linked to its own chemical potentiel  $\vec{\nabla}\mu_i$  but to all the others by means of nine mobility coefficients  $M_{ij}$ . Interdiffusion coefficient of compounds *i* and *j* is fonction of the to specific volume fraction  $\phi_i, \phi_j$  and of a diffusion coefficient  $D_{ij}$  in order that  $M_{ij} = D_{ij}\phi_i\phi_j$ .

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{J_p} \\ \overrightarrow{J_m} \\ \overrightarrow{J_c} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -(M_{pm} + M_{pc}) & M_{pm} & M_{pc} \\ M_{mp} & -(M_{pm} + M_{cm}) & M_{mc} \\ M_{cp} & M_{cm} & -(M_{pc} + M_{cm}) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \overrightarrow{\nabla} \mu_p \\ \overrightarrow{\nabla} \mu_m \\ \overrightarrow{\nabla} \mu_c \end{pmatrix}$$
(4)

Microreversibility leads to the Onsager relation  $M_{ij} = M_{ji}$  and the global matter conservation leads to  $M_{ii} = -(M_{jj} + M_{kk})$ . Finally only tree mobility coefficients are independent.

•  $M_{pm}$  for interdiffusion of monomer and polymer molecules,

- $M_{pc}$  for interdiffusion of liquid crystal and polymer molecules,
- $M_{cm}$  for interdiffusion of monomer and liquid crystal molecules,

Using the same notation as previously, time variation of any volume fraction can be written (Eq.5) as a first term due to generalized diffusion added to a second source term which takes into account the chemical reaction of polymerization as described in section 2.1.

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\overrightarrow{J_i}) + q \tag{5}$$

#### 3.2. Free energy

Chemical potential is usually derived from the global free energy (F) of the system by the intrinsic relation(6).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial \phi_i}\right)_{\phi_{j \neq i}} \tag{6}$$

Any selfconsistent free energy function could be used in the previous model. In this paper, Landau-Ginzburg free energy function is chosen in its more general formulation (Eq.7).

- First term a logarithm one is due to the entropic contribution, if this term is used alone, Onsager's generalized model is reduced to the classical Fick's law.
- Second term a enthalpic one conveys the interaction between molecules. If  $\chi_{pc} >> \chi_{mc}$  energetic cost of a liquid cristal molecule surrounded by polymer leads to a phase separation which will be discussed in section 4.
- Third term, energy of gradient, is described by De Gennes<sup>7,8</sup> as a long range interaction term.

$$\frac{F}{RTV} = \sum_{i,j} \phi_i \ln(\phi_i) + \chi_{ij} \phi_i \phi_j + \kappa_{ij} (\vec{\nabla} \phi_i. \vec{\nabla} \phi_j)$$
(7)

#### 3.3. Conclusion

When the polymerization occurs, diffusion coefficients change. Interdiffusion between any compound and polymer will decrease due to the rise of polymer network connectivity. When polymer is frozen no more diffusion is allowed and diffusion coefficient with polymer are set to zero. In the same time, interdiffusion between liquid crystal and monomer can remains a non zero value even after the gel point. This new model is self consistent and solves the hard point highlighted by Sutherland<sup>4</sup> which was that diffusion coefficient has to decrease down to zero remaining a non zero value! In our model, interdiffusion coefficient of monomer and liquid crystal could be considered as remaining always the same and interdiffusion between polymer and other compounds could be set to a nonzero value before the gel point is reached and to a zero value after.

In this model characteristic length is fixed by the  $\kappa$  value which has the dimension of a square length. At the beginning monomer molecules are not crosslinked, so one monomer is only sensitive to its close neighbors ( $\kappa \rightarrow 0$ ). During the polymerization, network connectivity increases and leads to a long range interaction between polymer molecules. So the larger characteristic length is mainly due to polymer and increases during the polymerization process.

The thermodynamic aspect closely linked with the droplet nucleation is taken into account through the interaction parameters  $\chi_{ij}$ . In a first step, interaction with the monomer could be neglected and only the interaction parameter between polymer and liquid crystal ( $\chi_{pc}$ ) is set to a non zero value.

The new generalized model presented here can be used for numerical simulation and data fitting. To present more general conclusions in this paper, normalized parameters and dimensionless number will be computed in order to improve PDLC recording setup and initial mixture formulation.
## 4. SPATIAL RESPONSE TO IRRADIATION

A simplified model will be used in order to linearize previous set of equation. Dimensionless number will determine the end of this linear phase and then will fix an optimal spatial wavelength for grating recording and its counterpart for droplets distribution. A usual scale law will then be used for describing some electro-optical properties.

#### 4.1. Linear model

In the first temporal phase, just after the beginning of polymerization, only small fluctuations of volume fraction has to be considered. It is assumed that the system is far enough from the gel point so that interdiffusion between polymer and other compounds is not really different from it initial value and close to the interdiffusion of monomer and liquid crystal. By this way, the system is characterized by a single interdiffusion coefficient D, as previously discussed, by a single non zero interaction parameter  $\chi$  and scaled by the long rang interaction term  $\kappa = \sigma^2$  only due to polymer network. Time evolution of monomer volume fraction can then be rewritten as a fonction of monomer and liquid crystal volume fraction.

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \operatorname{div}(D(1 - 2\chi\phi_c(1 - \phi_m - \phi_c))\overrightarrow{\nabla}\phi_m - 2D\chi\phi_c(1 - \phi_m - \phi_c)\sigma^2\overrightarrow{\nabla}\Delta\phi_m)$$
(8)

Assuming that spatial perturbation of volume fraction remains very small, we assume that  $\phi_m(t) = \phi_0(t) + \delta(t) \cos(\frac{2\pi x}{\Lambda})$ . Time evolution of monomer volume fraction can be written, providing  $\Delta = (1 - 2\chi\phi_c(1 - \phi_m - \phi_c))$  is the opposite of the curvature of free energy function.

$$\frac{\partial [\phi_0(t) + \delta(t)\cos(\frac{2\pi x}{\Lambda})]}{\partial t} = D(\Delta(\frac{2\pi}{\Lambda})^2 - \sigma^2(1+\Delta)(\frac{2\pi}{\Lambda})^4)\delta(t)\cos(\frac{2\pi x}{\Lambda}) + k_p\sqrt{\frac{k_i I(x)}{k_t}}[\phi_0(t) + \delta(t)\cos(\frac{2\pi x}{\Lambda})]$$
(9)

The first term is due to the transportation process and leads to counter diffusion of liquid crystal because of the global volume conservation. The second term is due to polymerization process and doesn't include any matter transportation so it does not induce any optical index modulation due to spatial modulation of liquid crystal concentration. Taking into account only the first term of Fourier series, monomer time evolution can be split into a first equation (10) controlling spatial evolution and a second (11) dealing with the local mean value of monomer. $\tau = \frac{1}{k_p} \sqrt{\frac{k_l}{k_l I}}$  is the polymerization time constante.

$$\frac{\partial \delta(t)}{\partial t} = D(\Delta(\frac{2\pi}{\Lambda})^2 - \sigma^2(1+\Delta)(\frac{2\pi}{\Lambda})^4)\delta(t) = D.G(\Lambda,\Delta,\sigma)\delta(t)$$
(10)

$$\frac{\partial \phi_0(t)}{\partial t} = k_p \sqrt{\frac{k_i I(x)}{k_t}} \phi_0(t) \tag{11}$$

All over the sample, the decreasing rate of monomer concentration can be due either to polymerization or to transportation. The first process is performed without any transportation of liquid crystal molecules, the second one leads to a spatial modulation of the liquid crystal volume fraction due to the counterdiffusion induced by global volume conservation. In order to compare this two opposite effects, a dimensionless number is defined by equation (12) using the diffusion gain G which is function of the free energy curvature  $(-\Delta)$ , the long range interaction length ( $\sigma$ ) and the spatial wavelength of the perturbation ( $\Lambda$ ). The  $\Re$  number is also a function of the polymerization kinetics constants ( $k_i, k_p, k_t$ ) and of the local light intensity.

$$\Re = \frac{DG(\Delta, \sigma, \Lambda)}{k_p} \sqrt{\frac{k_t}{k_i I}}$$
(12)

Different behaviors can be identified :

- $\Re < 0$ : The diffusion gain G is negative and any fluctuation of the volume fraction is decreased by diffusion. It is the usual Fick's law.
- $0 < \Re << 1$ : The decrease of monomer concentration is mainly due to polymerization which is faster than the transport process. Monomer is caught by polymer network before it can diffuse and leads to a weak optical index modulation.
- $1 \ll \Re$ : Transportation is the main driven process. Monomer can diffuse largely before being caught by polymer network that leads to large optical index spatial modulation.

## 4.2. First temporal phase

The dimensionless number  $\Re$  can be used as key figure to describe PDLC recording.

- At the very beginning of the polymerization process, monomer and liquid crystal are assumed to be miscible, so free energy curvature  $(-\Delta)$  computed with equation (7) is positive and then diffusion gain G is negative so  $\Re < 0$  as shown on the figure (2) by squares.
- When the polymerization occurs, free energy curvature decreases down to a negative value so that diffusion gain become positive (diamonds on Figure 2) and leads to a phase demixion.  $\Re \ll 1$ .
- If the polymerization is carried on, free energy curvature still decreases and long range interaction length  $(\sigma)$  increases until diffusion gain becomes larger than light level  $\left(\frac{k_p}{D}\sqrt{\frac{k_iI}{k_t}}\right)$  which fixes the polymerization rate due to light illumination.  $\Re >> 1$



Figure 2. Diffusion gain defined in equation (11) is plotted for different values of the free energy curvature  $(-\Delta)$ . Polymerization level is added on the same plot and shows clearly the optimum wavelength  $(\Lambda_{op})$ .

Two key points have to be discussed here.

• Demixion area can be reached only if  $\Delta$  is positive. From equation (8),  $\Delta$  is restricted by  $\Delta \in [-1, \frac{\chi_{pc}}{2} - 1]$ , so miscibility condition is found to be  $\chi_{pc} > 2$ . If interaction between liquid crystal and polymer are too weak, no phase separation will occur, it is the usual diffusion behavior. PDLC or H-PDLC needs an interaction parameter larger than 2 to be recorded.

• For high curing intensity, decrease of  $\Delta$  and increase of  $\sigma$  diffusion, limit the diffusion gain which can never be as large as light intensity. In this case, monomer is caught before it can diffuse and no droplets are formed. It is well observed in H-PDLC's polymer walls.<sup>9</sup>

For  $\Re \approx 1$ , polymerization is in balance with diffusion process. It is shown on figure 2 that this point is first reached for an optimum spatial wavelength  $(\Lambda_{op})$  given by equation (??) which is largely amplified by the demixion process. From this point, rather large modulation of volume fraction can not be treated as a perturbation, it is the end of the linear phase.

$$\Lambda_{op} \propto \sigma \sqrt{1 + \sqrt{1 + \frac{3D}{\sigma^2 k_p \sqrt{\frac{k_i I}{k_t}}}}}$$
(13)

#### 4.3. Last temporal phase

H-PDLC formation can not be described by the only linear equation (10) presented previously even using the classical Fourier transform because of two main reasons. The first one is the high non linearity of the main equation (8). The second one is the fact that nematic phase transition, as all first order phase transition is performed with a step of order parameter and then could not be easily linearized.

In this second temporal phase, nano-droplets of liquid crystal will grow. According to the theory of Lifshitz, Slyozov and Wagner<sup>10</sup> a scale law can be used in order to describe droplets' growth. It is then assumed that during this second growing phase, droplets' mean radius  $(R_d)$  increases as a power of time with the usual  $\alpha = \frac{1}{3}$ exponent.

$$R_d \propto t^{\alpha} \tag{14}$$

This second growing phase starts when  $\Re \approx 1$  for a given  $\phi_s$  value of monomer volume fraction. Spatial initial conditions are given by the optimum wavelength  $(\Lambda_{op})$  which set the characteristic length between two areas of high liquid crystal volume fraction where droplet nucleation occurs. Droplets then grows until interdiffusion coefficient between polymer and liquid crystal is set to zero by the gelation of polymer network which occurs for a  $\phi_g$  value of monomer volume fraction. Usual polymerization kinetics introduced in part 2.1 allows the determination of the growing time and the final droplets' size on equation (15).

$$R_d \propto \left(\frac{1}{k_p} \sqrt{\frac{k_t}{k_i I}} \ln(\frac{1 - \phi_s(I)}{1 - \phi_g})\right)^{\alpha} \tag{15}$$

### 5. RESULTS

A characteristic length  $\Lambda_{op}$  of H-PDLC can be computed in equation (13) as a function of kinetic parameters including curing intensity, diffusion coefficient between monomer and liquid cristal and long range interaction length  $\sigma$ . Two asymptotical behaviors can be expected.

- $D\tau \ll \sigma$  then  $\Lambda_{op} \propto \sigma$ . It is a polymerization driven phase separation and the scale of the system is due to long range interactions between polymer molecules.
- $D\tau >> \sigma$  then  $\Lambda_{op} \propto \sqrt{\sigma D\tau}$ . It is a diffusion driven phase separation and the system is scaled by both polymer long range interaction and by diffusion length.

In this paper, optimal wavelength ( $\Lambda_{op}$ ) reached by the system at the end of the first linear phase is supposed, to determine the spatial initial condition for the seconde non linear growing phase. For H-PDLC recording, grating period has to be compared with this characteristic length. Figure (2) shows for grating period close to  $\Lambda_{op}$ , that a high diffusion gain amplifies the phase separation and leads out to a large optical index modulation. At the opposite, for grating period larger than this optimal wavelength, phase separation leads to small droplets (Fig 1(b)) typically spaced by  $\Lambda_{op}$  and a lower diffusion gain at the grating period ( $\Lambda$  on Fig 2) leads to a weaker index modulation discussed in a previous paper.<sup>1</sup>

No hypotheses are made in this paper on the long range interaction length except the quite raisonnable assumption of a monotone growing function. This length which is the only scaling factor of the system is the shorter length of structuration for H-PDLC, it defines the highest spatial frequency recordable. At the opposite, adjusting intensity or diffusion coefficient by changing temperature allows a fine ajustement of the optimal wavelength ( $\Lambda_{op}$ ).

Mean radius of liquid crystal droplets set by equation (15) is a key point for electro-optical response.  $R_d$  is a key parameter for addressing voltage or response time of the device. Droplet size has also to be compared to the optimal wavelength ( $\Lambda_{op}$ ).

- $R_d < \Lambda_{op}$  Closed droplets are distributed in polymer matrix. This case is observed for H-PDLC or nanosized PDLC.
- $R_d > \Lambda_{op}$  Percolating liquid crystal network is entangled in polymer structures. This case is observed in classical microsized PDLC.

It is interesting to notice that curing intensity can be set with two different values in the two different growing phases. First, intensity is chosen for adjusting optimal wavelength  $(\Lambda_{op})$  close to the recording period. Second, to improve spatial index modulation, a black maturing process can be described by this model setting intensity to zero.

## 6. CONCLUSION

Classical model used for description of H-PDLC recording is based on usual Fick's without taking into account the thermodynamic aspect. Due to the moderation effect of classical diffusion, this model can not explain the fine structure of droplets observed by SEM and which is of overwriting importance for electro-optical parameters . This two component based model is also non consistent due to the only one diffusion parameter used instead of three independent coefficients.

In this paper, a new three components model based on the Onsager's formalism is introduced taking into account the change of liquid crystal miscibility when monomer is turned into polymer. Introduction of a mobility tensor allows a polymer network gelation without stopping interdiffusion of monomer and liquid cristal across the polymer walls allowing some black maturing process. Numerical computation could be performed in order to fit experimental data.

Main parameters of this new model are introduced by the way of normalized functions. Two main growing phases have been identified defining a dimensionless number used to compare local polymerization and non local diffusion process. Whether  $\Re = \frac{DG(\Delta, \sigma, \Lambda)}{k_p} \sqrt{\frac{k_t}{k_i I}}$  is small or large compare to unity, recording process will lead to a low or high optical index modulation.

Well known H-PDLC properties are described by this new model which also includes the concept of nonlocality spatial response by setting an optimal spatial wavelength ( $\Lambda_{op}$ ).

Normalized parameter introduced in this paper can be used in order to improve specific properties of PDLC, H-PDLC or photopolymer devices. Taking into account molecular interaction parameters and gel point monomer volume fraction, initial chemical mixtures can be improved. Thermal control of mobility coefficient used in polycrips setup could be precisely adjusted and a temporal illumination profile can be improved to reach better spatial and electro-optical response.

# ACKNOWLEDGEMENTS

Results presented in this paper have been obtained in a project supported by the "Rseau National de Recherches en Tlecom". Author would like to thank Matthis Platt from the "Laboratoire de physique de la matire condense" at the "cole Polytechique" for some fruitful discussions on basic aspects of transport theory.

#### REFERENCES

- V. Rachet P. Feneyrou U. Maschke P. Le Barny B. Loiseaux and J. P. Huignard. Electro-optique response of thiol-ene based pdlc. *Proceedings OLC2003*, reviewed, 2003.
- P.A. Kossyrev G.P. Crawford. Formation dynamics of diffraction grating in reactive liquid crystals. Applied Physics Letters, 79(3):296–298, 2001.
- C.C. Bowley G.P. Crawford. Diffusion kinetics of formation of holographic polymer-dispersed liquid crystal display materials. *Applied Physics Letters*, 76(16):2235–2237, 2000.
- V.P. Tondiglia T.J. Bunning R.L. Sutherland, L.V. Natrajan. Volume hologram formation in liquicrystal/photopolymer mixtures. *Proceedings of SPIE*, 5216:34–43, 2003.
- 5. Y. Lion V. Moreau, Y. Renotte. Characterization of dupont photopolymer : determination of kinetic parameters in a diffusion model. *Applied Optics*, 41(17):3427–3435, June 2002.
- R.L. Sutherland V.P. Tondiglia L.V. Natarajan S. Chandra D. Tomlin T.J. Bunning. Switchable orthorhombic f photonic crystals formed by holographic polymerization-induced phase separation of liquid crystal. *Optics Express*, 10(20):1074–1082, september 2002.
- 7. P.G. de Gennes. Qualitative features of polymer demixtion. J. de Phys. (Paris), 38(L):441, 1977.
- 8. P.G. de Gennes. Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends. J. Chem. Phys., 72:4756, 1980.
- Mojca Jazbinsek Irena Drevensek Olenik, Marko Zgonik Adam K. Fontecchio, and Gregory P. Crawford. Characterization of holographic polymer dispersed liquid crystal transmission gratings. *Journal of Applied Physics*, 90(8):3831–3837, october 2001.
- I.M. Lifshitz V.V. Slozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. J. Phys. Chem. Solids, 19:35–50, 1961.