



HAL
open science

Cristaux liquides cholestériques en conditions non usuelles de photogélification: modulation du profil de réflexion de la lumière

Sabrina Relaix

► **To cite this version:**

Sabrina Relaix. Cristaux liquides cholestériques en conditions non usuelles de photogélification: modulation du profil de réflexion de la lumière. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00179999v1

HAL Id: tel-00179999

<https://theses.hal.science/tel-00179999v1>

Submitted on 17 Oct 2007 (v1), last revised 15 Nov 2007 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Toulouse III - Paul Sabatier

UFR PCA

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III

Discipline: PHYSIQUE DE LA MATIÈRE

présentée par

Sabrina RELAIX

Cristaux liquides cholestériques en conditions non usuelles de
photogélification : modulation du profil de réflexion de la lumière

Soutenue le 24 septembre 2007 devant la Commission d'Examen:

D. Bormann	Professeur, Université d'Orléans, CRMHT-CNRS	Rapporteur
S. Mery	Chargé de Recherche, IPCMS-CNRS, Strasbourg	Rapporteur
M. Mitov	Chargé de Recherche, CEMES-CNRS, Toulouse	Directeur de thèse
G. Ablart	Professeur, Université Toulouse III, Laplace	Examineur
C. Blanc	Chargé de Recherche, LCVN-CNRS, Montpellier	Examineur
V. Paillard	Professeur, Université Toulouse III, CEMES-CNRS	Examineur

Université Toulouse III - Paul Sabatier

UFR PCA

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Discipline: PHYSIQUE DE LA MATIÈRE

présentée par

Sabrina RELAIX

Cristaux liquides cholestériques en conditions non usuelles de
photogélification : modulation du profil de réflexion de la lumière

Soutenue le 24 septembre 2007 devant la Commission d'Examen:

D. Bormann	Professeur, Université d'Orléans, CRMHT-CNRS	Rapporteur
S. Mery	Chargé de Recherche, IPCMS-CNRS, Strasbourg	Rapporteur
M. Mitov	Chargé de Recherche, CEMES-CNRS, Toulouse	Directeur de thèse
G. Ablart	Professeur, Université Toulouse III, Laplace	Examineur
C. Blanc	Chargé de Recherche, LCVN-CNRS, Montpellier	Examineur
V. Paillard	Professeur, Université Toulouse III, CEMES-CNRS	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Michel Mitov, qui a encadré au quotidien et de façon très professionnelle ces travaux de recherche. Je le remercie pour son aide, pour son soutien ainsi que pour les conseils précieux qu'il m'a donné au cours de ce doctorat, que j'ai pu apprécier et mettre à profit.

Je remercie vivement le Professeur Denis Bormann et le Docteur Stéphane Mery d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ces travaux, de leur intérêt pour ceux-ci et de leurs remarques judicieuses.

Je remercie également le Professeur Guy Ablart pour avoir présidé le jury de thèse.

Je suis enfin très reconnaissante au Docteur Christophe Blanc et au Professeur Vincent Paillard pour leur examen du manuscrit ainsi que pour les intéressantes questions qu'ils n'ont pas manquées de soulever.

Le travail de cette thèse a été effectué au Centre d'Elaboration des Matériaux et Etudes Structurales de Toulouse (CEMES), dont je voudrais remercier le directeur, Jean-Pierre Launay, de m'y avoir accueillie.

J'adresse mes chaleureux remerciements aux personnes avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années : Christian Bourgerette, avec sa gentillesse coutumière et ses grands sourires amicaux, pour toute l'aide qu'il m'a apportée dans la préparation d'échantillons et la réalisation des manips MEB/MET ainsi que pour nos discussions jazzistiques... Emmanuelle Nouvet la pétillante, toujours au top de la forme et prête à vous requinquer grâce à son enthousiasme et son dynamisme et enfin Nathalie Dessaud, qui s'est envolée si vite vers les Pays-Bas, et que je remercie pour son temps et ses explications lors que j'étais jeune thésarde ainsi que pour toutes les lettres de recommandations qu'elle a gentiment accepté de réaliser lors de mes recherches de postdoc...

Je voudrais également remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées de près ou de loin pendant ces trois années et qui ont contribué à cette riche expérience qu'est la thèse. D'abord mon cher collègue de bureau Jean-Pierre pour sa présence, son amitié et nos fous rires ; les loulous d'à côté, Florian, Raphaël et Pierre-Eugène ; l'équipe des (L')boss, alias la Poupou team : Benji, Olive, Marc et Nicolai (courage les gars, l'année prochaine c'est sûr, c'est la bonne !); Phiphi, les Olivier, les Cécile, Nico et Yvan, Nelson, Christina, Vanessa, et tous les autres pour les agréables moments que nous avons pu passer ensemble... Mais également Philippe Sciau et son amitié, Virginie pour nos discussions en TP, Etienne l'homme de théâtre, Chris Gatel, Bénédicte, Lionel, Yannick et sa cafetière, Florent, Marc Monthieux et son équipe pour les pauses café, Jean-Noël et sa gentillesse, Pascal Bassoua, la généreuse Geneviève, Jacques Bonvoisin, Mickaël, Christian et Thierry, Didier le boute-en-train, Roland et Renaud, François Ajustron, Armand Coujou,... Merci à tous et à toutes !

Je voudrais enfin remercier Fred pour son amour et son soutien inconditionnel ainsi que mes parents pour leur présence dans tous les moments difficiles.

Table des matières

Introduction générale	5
I Cholestériques à large bande de réflexion	13
1 La réflexion sélective de la lumière dans les CLC	15
1.1 Rappels : Propriété de réflexion sélective de la lumière dans les CLC	15
1.2 Les CLC à large bande de réflexion : motivation du domaine	17
1.3 Etat de l'art : solutions présentées dans la littérature	18
2 gels de cholestériques à gradient de structure et de propriétés optiques consécutivement à l'écrantage de la lumière UV par le constituant CL	25
2.1 Les gels de CL : généralités	25
2.2 Les gels de CL à gradient de structure consécutivement à l'absorption de la lumière UV	28
2.2.1 Gels nématiques	28
2.2.2 Matériaux cholestériques	30
2.3 Résultats	32
2.3.1 Contexte expérimental	32
2.3.2 Gélification asymétrique	34
2.3.2.1 Influence de paramètres intrinsèques	34
2.3.2.2 Influence de paramètres extrinsèques	49
2.3.3 Gélification symétrique	51
2.3.4 Filtrage de la lumière UV provoqué par le constituant CL	54
2.3.5 Etude structurale par Microscopie Electronique en Transmission	57
2.4 Discussion	61
II Gels de cholestériques à inversion d'hélicité : étude de la mise en mémoire du sens d'hélicité	69
3 Dépassement de la limite de réflectivité des CLC dans des systèmes mono- et multicouches	71
3.1 Rappels et état de l'art	71

3.2	Les gels de CLC monocouches super-rélecteurs : le cadre de recherche au CEMES de ce présent travail	74
4	Les gels de CLC à inversion d'hélicité : impact des conditions d'élaboration sur les caractéristiques de la bande de réflexion	81
4.1	Rôle de la nature et de la composition du mélange	82
4.2	Pilotage des effets mémoire	87
4.2.1	Rôle de l'état de confinement du CL	88
4.2.2	Rôle de l'épaisseur de cellule	94
4.2.3	Rôle des conditions de photogélification	95
4.2.4	Rôle de la vitesse de descente en température	99
4.2.5	Rôle du temps de recuit	101
4.2.6	Rôle du gradient de température dans l'épaisseur de la cellule	102
4.2.7	Rôle d'une contrainte électrique sur le profil de la bande de réflexion	106
4.2.8	Rôle de l'histoire structurale de la photogélification	114
4.3	Recherche d'un mode opératoire favorisant le dépassement de la limite de réflectivité	116
4.3.1	Changement de photoinitiateur	116
4.3.2	Changement de monomère réactif	117
4.3.3	Ajout d'un absorbeur UV	118
4.4	Conclusion	127
	Conclusion et perspectives	131
	A Calcul d'incertitudes	137
	B Etude de cellules maison	141
	C Détails techniques concernant l'étude du mélange à inversion d'hélicité	145
	D Etude en lumière polarisée	151
	E Etude approfondie du cas à 6,25% en réseau	155
	Bibliographie	163

Introduction générale

Certains matériaux, tels les structures photoniques, permettent la manipulation de la lumière. Beaucoup d'attentions sont portées vers ces matériaux depuis une vingtaine d'année tant pour les apports fondamentaux étonnants que procurent leurs études que pour les enjeux pratiques qui peuvent en découler. Ces structures nouvelles, fabriquées par l'homme mais souvent inspirées par la nature [1, 2], permettent de jouer avec la lumière dans l'intention de l'utiliser dans des circuits optiques par exemple, mettant à profit la vitesse inégalable qu'elle peut atteindre pour transporter de l'information. Les opérations les plus souvent étudiées et utilisées concernent tant le contrôle de la direction de la lumière (guidage quasi-parfait par fibre photonique [3], réflexion d'une bande de longueurs d'onde plus ou moins large,...) que celui de sa polarisation (polarisation d'une onde non polarisée ou changement de polarisation d'une onde polarisée) ou de son intensité (atténuation ou renforcement). Il peut de plus être recherché de créer des structures actives ou passives, c'est-à-dire contrôlables par stimuli - souvent un champ électrique - ou non. Ces deux types de système trouvent des applications distinctes : le système passif pourra être utilisé comme polariseur dans un circuit optique tandis que la structure active sera employée comme interrupteur. Il est manifeste que l'obtention d'un matériau actif est plus délicat car nécessitant la prise en compte de l'effet dynamique du dispositif et toutes les difficultés qui s'ensuivent.

Ces remarquables matériaux ont toutes les raisons de passionner les chercheurs. Les Cristaux Liquides Cholestériques (CLC) auxquels nous nous intéressons dans cette thèse en font partie, étant des cristaux photoniques unidimensionnels et possédant de plus les propriétés de mise en forme inhérentes à l'état CL. Avant tout développement des travaux de recherche réalisés, les lignes suivantes vont présenter cet état souvent mal connu.

L'état cristal liquide. L'état CL est un état de la matière partiellement organisé pour lequel les molécules constitutives présentent un ordre orientationnel et un désordre positionnel. Les CL thermotropes auxquels nous nous intéressons sont constitués de molécules de forme allongée (molécules-bâtons) qui possèdent de plus une structure moléculaire particulière : leur partie centrale est rigide (souvent constituée de cycles aromatiques) tandis que leurs extrémités sont flexibles (généralement de par la présence de chaînes hydrocarbonées). Cette alliance subtile entre éléments flexibles et rigides permet à ces molécules de s'organiser en phase CL, ou phase mésomorphe. Pour de telles molécules, un état intermédiaire existe donc entre les états cristallin et isotrope lors de variations en température.

Au sein même de la dénomination « mésomorphe », les molécules peuvent encore s'organiser de différentes façons [4, 5]. La plus simple des phases CL - i.e. pour laquelle l'ordre positionnel est le plus faible - est la phase nématique. Les molécules possèdent seulement un ordre orientationnel : elles sont en moyenne orientées suivant une direction préférentielle, représentée par le vecteur \vec{n} également appelé directeur. La figure 1 propose une représentation des molécules-bâtons en phase nématique.

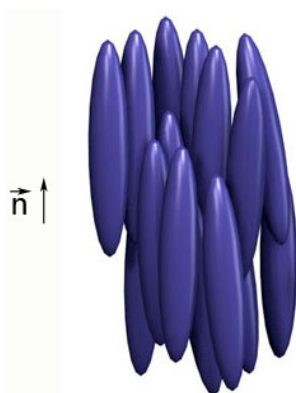


FIG. 1: Représentation instantanée de molécules-bâtons en phase nématique. Le vecteur \vec{n} , ou directeur, représente la direction moyenne d'orientation préférentielle.

L'état CL propose un cadre d'étude incomparable, car lié à des propriétés inexistantes dans d'autres organisations de molécules organiques. En effet, la dichotomie ordre orientationnel / désordre positionnel est à l'origine de propriétés uniques : la fluidité conférée par le désordre de position engendre une grande sensibilité de la structure CL à des stimuli extérieurs tandis que l'ordre d'orientation permet d'obtenir des caractéristiques atypiques comparativement à la phase isotrope [6]. Sans chercher à être exhaustifs, nous pouvons brièvement citer quelques unes de ces propriétés exemplaires :

- L'organisation CL est fortement sensible à un stimulus de nature électrique ou magnétique ou encore aux forces de pression, à la température,...
- L'anisotropie de forme des molécules-bâtonnets engendre l'anisotropie de nombre de caractéristiques physiques et chimiques de la phase CL. Nous pouvons particulièrement insister sur l'anisotropie des propriétés optiques, au cœur des préoccupations du groupe CL du CEMES.

Des gels de cristaux liquides. La possibilité de réaliser des gels de CL permet d'envisager des perspectives fort intéressantes en termes d'effets mémoire [7]. Ces gels sont constitués d'un réseau polymère tridimensionnel et de molécules CL non polymérisables de faible masse molaire. Le réseau polymère est formé *in situ*, par la séparation de phase induite par lumière UV d'un mélange initialement homogène de molécules CL non réactives et de monomères réactifs, eux-mêmes mésomorphes. Les interactions élastiques entre le réseau créé et les molécules CL étant de toute première importance, le réseau peut être utilisé afin de stabiliser l'alignement des molécules CL et d'en contrôler partiellement l'orientation.

Ainsi, les gels de CL permettent de moduler la structure mésomorphe et de garder en mémoire les modifications réalisées lors de gélifications hors équilibre. De nombreuses manipulations sont concevables, ouvrant la possibilité de créer autant d'architectures à propriétés singulières. Peuvent ainsi être réalisées des gélifications en situation particulière, sous champ électrique ou dans une certaine phase CL par exemple, suivies de mesures spectrales à champ coupé ou après une variation en température afin d'atteindre une autre phase CL, permettant l'obtention de caractéristiques optiques propres à chaque expérience.

La phase cholestérique. La phase cholestérique possède justement des propriétés optiques remarquables. Cette phase est fortement comparable à la phase nématique, mis à part le fait que ses molécules constitutives sont chirales. Ceci se répercute sur la structuration des molécules à l'échelle mésoscopique : une torsion existe dans l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres et selon une direction perpendiculaire à leur grand axe [8]. A l'échelle mésoscopique, la structure cholestérique est ainsi comparable à une hélice comme cela est présenté en figure 2. Dans chaque « plan », mis en évidence sur la figure par une teinte commune des bâtonnets, les molécules adoptent un ordre nématique, c'est-à-dire qu'elles sont plus ou moins parallèles entre elles. D'un plan à un autre, l'orientation préférentielle des molécules subit une rotation d'un angle fixe : le directeur \vec{n} n'est pas constant dans l'espace. Ces plans n'ont toutefois aucune réalité physique, servant seulement à aider à la représentation, car la structure cholestérique est continue.

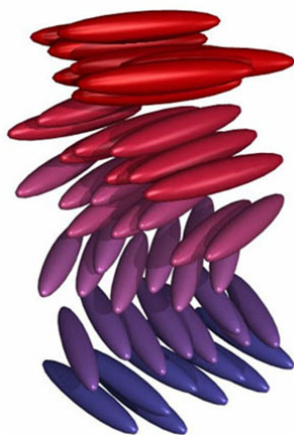


FIG. 2: Représentation instantanée de molécules-bâtonnets en phase cholestérique. Le vecteur \vec{n} n'ayant pas une direction constante dans l'espace suivant la direction perpendiculaire au grand axe des molécules, l'organisation mésoscopique est hélicoïdale.

Cette structure chirale est définie par deux paramètres clés : le pas, c'est-à-dire la distance sur laquelle les molécules effectuent une rotation de 360° , et le sens d'hélicité. La périodicité cholestérique est en pratique le demi pas car les molécules n'ont pas de « sens » privilégié, i.e. les directions \vec{n} et $-\vec{n}$ sont équivalentes.

L'organisation cholestérique possède une interaction spécifique avec la lumière : la lumière incidente est réfléchi sur une certaine bande de longueurs d'onde, dont la position et la largeur spectrale sont notamment liées au pas hélicoïdal. Cette bande de réflexion est peu large - d'environ

50 à 80nm dans le spectre visible - et est limitée en intensité à 50% de la lumière incidente à cause des interactions fortement complexes engendrées par la structure en hélice [9]. Les 50% restant sont transmis ainsi que les longueurs d'onde hors bande de réflexion.

La phase cholestérique est bien connue tant dans la nature que pour ses applications industrielles. Dans la nature, cette organisation est trouvée dans les cuticules d'arthropodes (c'est-à-dire la carapace de crabes ou de scarabées), la peau de fruits tels la poire ou l'artériosclérose et est également adoptée par l'ADN *in vivo* et *in vitro* [10, 11].

Du point de vue industriel, la structure cholestérique est utilisée pour ses propriétés de réflexion sélective mais également pour les propriétés uniques liées à son état mésomorphe, sur lesquelles nous nous sommes déjà penchés auparavant. Nous pouvons brièvement citer quelques exemples d'utilisation courante des CLC [12] : la dépendance du pas hélicoïdal et donc de la teinte de réflexion d'un CLC à la température a été à l'origine de leur utilisation comme thermomètre, comme indicateur de fraîcheur pour certaines marques de boisson ou encore pour avertir de la présence de verglas sur les routes, les bandes de signalisation devenant colorées en dessous de 0°C. La dépendance de cette même teinte de réflexion à la pression mécanique a permis d'employer le matériau cholestérique comme indicateur de chocs, par exemple en le disposant en film fin autour d'un objet fragile lors d'un transport en avion. Nous pouvons encore citer son application dans les cosmétiques ou comme logo de sécurité des billets de banque (anti-photocopie).

Cholestérique soumis à un champ. Enfin, une des utilisations majeures des CLC sous forme gélifiée des vingt dernières années est lié à leur comportement sous champ électrique. Comme nous l'avons mis en avant précédemment, les molécules CL sont sensibles à un champ électrique et ont plus précisément des comportements distincts suivant le signe de leur anisotropie diélectrique [13]. Les molécules CL sont généralement des dipôles électriques permanents en raison de la nature de leurs atomes constitutifs, impliquant une séparation de charge au sein de chaque molécule. Si cela n'est pas le cas, les molécules deviennent des dipôles lors de l'application du champ (dipôles induits). Suivant la disposition des charges par rapport au grand axe des molécules, l'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon$ du matériau est différente. Lorsque la permittivité diélectrique mesurée parallèlement au grand axe des molécules ϵ_{\parallel} est supérieure à celle mesurée perpendiculairement à ce grand axe ϵ_{\perp} , l'anisotropie diélectrique est positive, ce qui correspond en pratique à une séparation de charge le long du grand axe des molécules. Sous l'application d'un champ électrique, les molécules à $\Delta\epsilon > 0$ vont s'orienter parallèlement au champ, comme cela est décrit sur le schéma de la figure 3.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la séparation des charges est réalisée suivant le petit axe des molécules ($\Delta\epsilon < 0$), les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique.

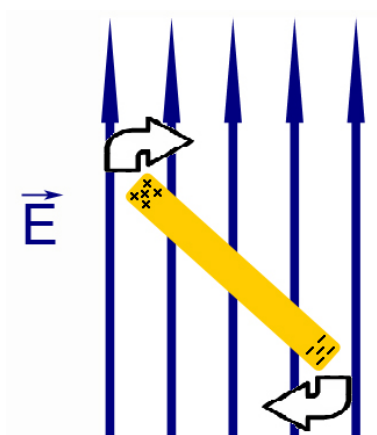


FIG. 3: Représentation schématique de l'effet orientationnel d'un champ électrique sur une molécule CL bâton à anisotropie diélectrique positive.

Les gels de CLC principalement utilisés pour les applications optiques sont ceux pour lesquels les molécules CL sont à anisotropie diélectrique positive. En effet, un tel gel possède trois états en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué : à amplitude nulle, le matériau est dans l'état réflecteur ; à amplitude moyenne, le champ désorganise la structure hélicoïdale ce qui a pour conséquence de rendre le matériau diffusif ; enfin, à forte amplitude, les molécules sont toutes alignées par le champ, il n'existe plus d'interaction entre la lumière et le CL : la structure devient transparente [14]. La figure 4 propose des spectres en transmission typiques de ces trois états sous l'application d'un champ électrique parallèlement à l'hélice cholestérique.

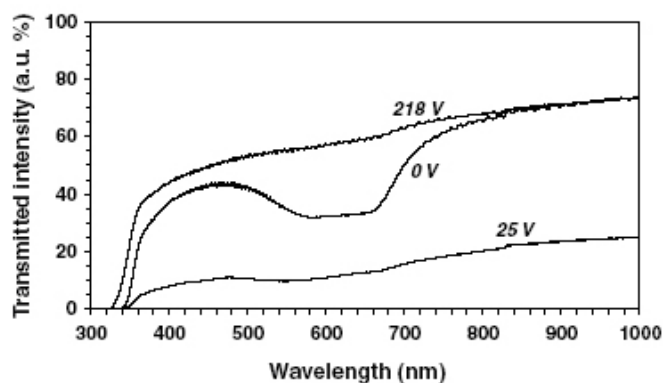


FIG. 4: Spectres en transmission d'un gel CLC sous l'application d'un champ électrique parallèlement à l'hélice cholestérique. L'état réflecteur est atteint pour 0V, l'état diffusif pour 25V et l'état transparent pour 218V dans le cas présenté. Tiré de [15].

En d'autres termes, le gel CLC sous l'effet d'un champ électrique est comparable à un miroir à réflexion variable en intensité, ce qui est fort intéressant pour un large panel d'applications, tel que les afficheurs réflecteurs, les filtres actifs ou les interrupteurs.

Les objectifs de ce travail. Le travail réalisé au cours de cette thèse concerne les propriétés optiques de gels de CLC. Comme nous l'avons déjà précisé, la bande de réflexion d'un film CLC

est limitée tant du point de vue de sa largeur (50 à 80nm) que de son intensité (inférieure à 50%). Nous nous sommes intéressés à l'augmentation des caractéristiques de la bande de réflexion de gels de CLC de ces deux points de vue : élargissement de la bande de réflexion et augmentation de sa profondeur.

Ces travaux sont fondamentalement intéressants car nous touchons à l'organisation de la matière. Nous créons des gels de CLC dans des situations originales, de par les propriétés singulières du mélange (absorption UV par exemple) ou les contraintes externes auxquelles ils sont soumis (champ électrique, température,...), puis leurs caractéristiques spectrales peuvent être étudiées dans d'autres situations, après variation en température par exemple. Les architectures de gels créées sont complexes et permettent d'obtenir certains effets sur la bande de réflexion, plus ou moins désirés. Il est essentiel d'étudier l'importance et l'influence des paramètres pertinents, afin de pouvoir caractériser le système et le comprendre. Nous pouvons alors jouer en retour sur les conditions de gélification ainsi que sur la composition du mélange CL initial afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées. Les deux parties de la thèse, bien que réalisées à partir de gels de CLC, sont différentes car elles ne s'appuient pas sur les mêmes caractéristiques du système. Concernant l'élargissement de la bande de réflexion, le paramètre à fixer tout en lui assurant une variation graduelle est le pas hélicoïdal tandis que l'accroissement de la quantité de lumière réfléchie nécessite la présence des deux sens d'hélicité au sein d'une seule cellule. Les mélanges à la base de ces deux réalisations ne possèdent pas les mêmes caractéristiques et ne sont pas non plus gélifiés de la même façon.

Dans la pratique, ces travaux sont également intéressants car ils permettent un contrôle de la lumière. Le premier gel, à bande de réflexion élargie, permet de réfléchir une grande gamme de longueur d'onde. Il peut être utilisé comme polariseur large bande, interrupteur optique ou encore réflecteur à large bande commutable sous champ électrique (passage sous champ d'un état « blanc » à un état « noir » sans ajout de polariseurs). Le second type de gel, à réflexion supérieure à 50%, permet la maîtrise de l'intensité de réflexion : sous champ électrique, la lumière incidente peut être entièrement réfléchie ou entièrement transmise, avec de possibles variations entre ces deux états. La bande de réflexion du gel réalisé étant située dans l'Infra-Rouge, un contrôle de l'énergie solaire / thermique est envisageable, permettant potentiellement au milieu d'être utilisé en film actif comme vitre anti-canicule ou pour la furtivité.

Plan de la thèse. La première partie de cette thèse va présenter les résultats concernant l'obtention d'un gel à large bande de réflexion. Après un rappel de l'état de l'art en chapitre 1, le chapitre 2 va présenter le mélange utilisé et ses caractéristiques singulières permettant l'obtention d'une large bande de réflexion. Les caractéristiques de réflexion intrigantes de ce gel ainsi que l'étrange morphologie de réseau obtenue à forte épaisseur de cellule vont être à l'origine de nombreuses suppositions. La conservation de la distribution du gel dans l'épaisseur de la cellule par transfert dans une matrice solide nous permettant d'effectuer des visualisations par microscopie électronique, les conclusions tirées grâce aux études par spectrophotométrie pourront être validées.

La seconde partie de cette thèse va présenter nos résultats concernant la création d'un gel super-réfecteur. Le chapitre 3 exposera ceux obtenus sur le sujet au CEMES en 2004-05, brevetés et publiés en 2006-07. La gélification d'un mélange à inversion d'hélicité (qui présente les deux sens d'hélicité en température) dans certaines conditions et la mesure spectrale du gel dans d'autres conditions (après variation en température) a effectivement permis d'atteindre les 70% de réflexion de par la présence des deux sens d'hélicité dans une même cellule. Le chapitre 4 développera les résultats obtenus au cours de cette thèse sur un autre mélange à inversion d'hélicité. Il s'agissait pour nous d'approfondir les différents scénarios d'élaboration qui peuvent mener à différentes réponses optiques ainsi que le rôle de la cinétique, au moins double - cinétique de réaction et cinétique de transition de la température de gélification à la température de mesure. L'influence de divers paramètres sur les caractéristiques de la bande de réflexion sera présentée et une attention particulière sera portée sur l'influence de l'application d'un champ électrique sur ce mélange à anisotropie diélectrique négative.

Première partie

Cholestériques à large bande de réflexion

Chapitre 1

La réflexion sélective de la lumière dans les CLC

1.1 Rappels : Propriété de réflexion sélective de la lumière dans les CLC

Ainsi que présenté en introduction, l'ordre hélicoïdal d'une phase cholestérique peut être décrit par deux paramètres : le pas et le sens d'hélicité. La texture cholestérique est dite planaire lorsque l'axe hélicoïdal est normal au plan d'observation - l'ancrage des molécules est alors tel que celles-ci sont disposées parallèlement aux substrats. La figure 1.1 propose des photographies typiques d'une texture planaire.

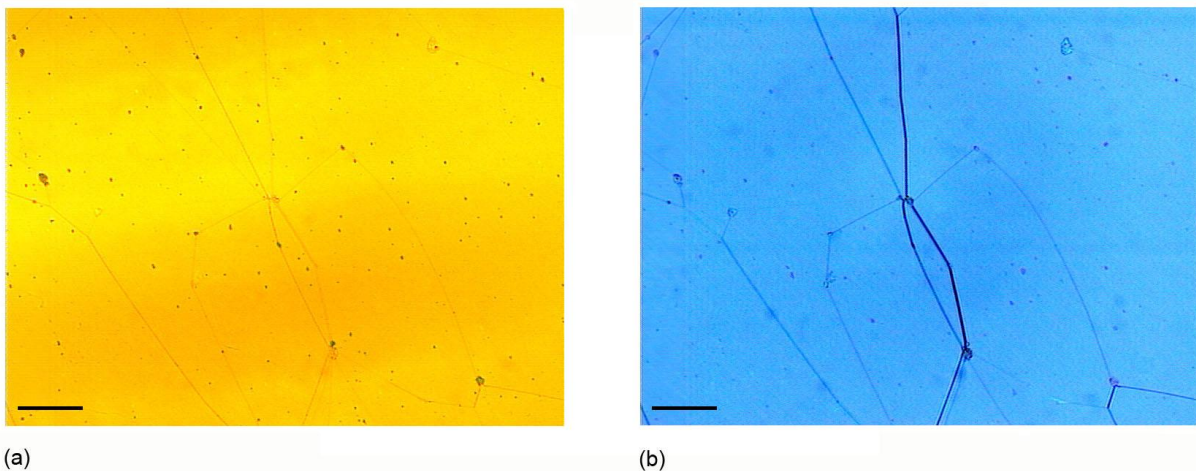


FIG. 1.1: Photographies prises au microscope optique entre polariseurs croisés d'une même zone planaire d'un CL cholestérique (a) en mode réflexion (b) en mode transmission. Les fils noirs, surtout visibles en (b), sont des stries huileuses, défauts d'alignement bi- ou tridimensionnels souvent présents dans les textures cholestériques planaires. Pour un aperçu complet des défauts d'alignement des CL, voir les travaux de Y. Bouligand, par exemple : [16]. La barre indique $100\mu\text{m}$.

Cette configuration est à l'origine d'interactions avec la lumière incidente se présentant sous différents aspects suivant la valeur du pas cholestérique p par rapport à celle de la longueur d'onde incidente, λ_{inc} [13]. Lorsque p et λ_{inc} sont du même ordre de grandeur, un phénomène comparable à la réflexion de Bragg dans les phases cristallines prend place [17] : pour des longueurs d'onde centrées sur $\lambda_{inc} = \lambda_{Bragg}$ et sur une largeur de bande $\Delta\lambda$, une réflexion sélective de la lumière existe. Ces valeurs sont reliées au pas hélicoïdal et aux indices de réfraction du milieu par les formules suivantes :

$$\lambda_{Bragg} = \bar{n}p \cos \theta, \quad (1.1)$$

où \bar{n} est l'indice de réfraction moyen, soit $\bar{n} = (n_{\parallel} + n_{\perp})/2$, n_{\parallel} et n_{\perp} étant les indices de réfraction locaux mesurés respectivement parallèlement et perpendiculairement au grand axe des molécules, et θ est l'angle entre le rayon incident et la normale aux substrats ;

$$\Delta\lambda = \Delta n p \cos \theta, \quad (1.2)$$

où Δn est la biréfringence, soit $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$.

La figure 1.2 illustre ces propriétés en présentant le spectre de réflexion d'un CL cholestérique à réflexion dans le visible.

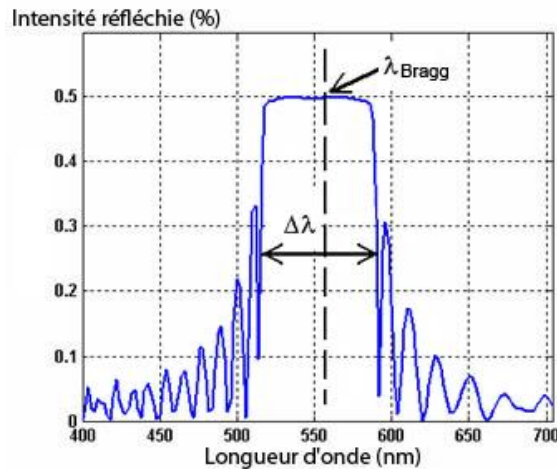


FIG. 1.2: Spectre en réflexion d'un CL cholestérique pour une lumière incidente normale à la cellule et non polarisée.

Dans la bande de Bragg, les interactions complexes entre la lumière incidente et le milieu ont de plus pour conséquence d'opérer une sélection en polarisation : pour une onde électromagnétique incidente non polarisée, 50% de la lumière, polarisée circulairement du même sens de rotation que le matériau, sont réfléchis alors que les 50% restant sont transmis. Ce point est mis en avant sur le graphique de la figure 1.2 : la quantité de lumière réfléchie ne dépasse pas les 50% de la lumière incidente non polarisée.

Il est intéressant de noter que lorsque la lumière incidente est polarisée circulairement de même sens de rotation que l'hélice cholestérique, la polarisation de la lumière réfléchie est identique à celle de la lumière incidente. Ceci est un cas unique, ainsi que l'on peut s'en convaincre en

se rappelant que le miroir change le sens de rotation d'une onde électromagnétique incidente polarisée circulairement.

Les valeurs de la biréfringence des matériaux cholestériques étant inférieures à 0,3, la largeur de la bande de réflexion dans le visible est généralement comprises entre 50 et 80nm, ce qui peut être intéressant pour des filtres ou de polariseurs circulaires ciblés en longueurs d'onde ou encore pour des applications en thermographie. Pour d'autres applications, il est préférable de pouvoir utiliser les propriétés d'interaction des CLC avec la lumière sur de plus grands intervalles. Ceci est le sujet du prochain paragraphe. Des solutions présentées dans la littérature seront abordées au paragraphe 1.3.

1.2 Les CLC à large bande de réflexion : motivation du domaine

Du point de vue industriel, un matériau présentant des propriétés de réflexion sur un panel étendu de longueurs d'onde possède des avantages certains.

Des polariseurs à large bande sont par exemple en demande actuellement dans le domaine des afficheurs, dans l'objectif de diminuer les coûts en énergie [18, 19, 20]. Les polariseurs linéaires classiques absorbent en effet 50% de la lumière, ce qui réduit l'efficacité lumineuse des écrans LCD (Liquid Crystal Display). La possibilité d'utiliser un film cholestérique à large bande de réflexion (pouvant ainsi polariser l'ensemble des longueurs d'onde émise par une source polychromatique classique émettant sur l'intervalle 400-650nm), associé à une lame quart d'onde (un film nématique par exemple) afin de convertir la polarisation circulaire de la lumière en polarisation linéaire, permet d'améliorer grandement ce rendement et de réduire ainsi les coûts énergétiques d'utilisation. Il est en effet possible de recycler la lumière initialement réfléchiée par le film cholestérique en la redirigeant de nouveau dans sa direction, ce qui permet en théorie de transmettre 100% de la lumière incidente non polarisée. En pratique, un gain de 40% est obtenu en comparaison de l'utilisation d'un polariseur absorbant classique [19].

Sont également en demande sur le marché des réflecteurs noir et blanc bistables, pour des films CLC actifs à anisotropie diélectrique positive [21]. L'état « blanc » est assuré par l'état réflecteur d'un CLC dont la bande de réflexion couvre le spectre visible entier et l'état « noir » est obtenu à l'aide d'un film absorbant sous la cellule lorsque le matériau est dans un état transparent ou faiblement diffusif (voir figure 1.3). Dans le second cas, le passage d'un état à un autre est assuré par de courtes excitations sous champ électrique, ce qui permet d'ajuster la teinte de chaque pixel. Lorsque l'état transparent est nécessaire afin d'obtenir l'état « noir » (par exemple lorsque l'état diffusif du matériau est trop diffusif, induisant une teinte de réflexion grise non souhaitée en terme de contraste), un champ électrique de quelques dizaines de volts est appliqué de façon continue aux pixels souhaités. Il est ainsi possible d'obtenir un support assimilable aux pages d'un journal, effaçables et utilisables de nouveau.

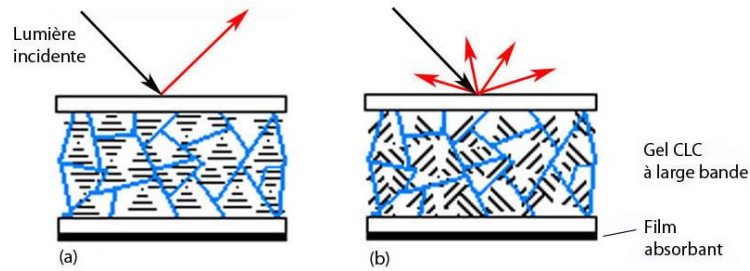


FIG. 1.3: Représentation schématique des deux états d'un réflecteur bistable noir et blanc. (a) Lorsque la texture cholestérique est planaire, réfléchissante, l'état est blanc. (b) Pour une texture en coniques focales faiblement diffusives, le film absorbant sous la cellule permet d'obtenir l'état noir.

Ces propriétés élargies de réflexion soulèvent également des questionnements fondamentaux. Ces travaux reposent en effet sur des interactions complexes entre la lumière et la matière dans l'objectif de créer de nouvelles propriétés non atteignables à l'état naturel c'est-à-dire sans un travail d'ingénierie du matériau. De constants allers-retours entre manipulations et analyses des résultats sont nécessaires afin de détecter quels paramètres physiques sont pertinents dans l'élargissement des propriétés de réflexion du matériau et pourquoi. Les études par spectrophotométrie permettent d'appréhender les gradients de structure du matériau et leur agencement dans l'espace tandis que les études par microscopie électronique sont à même de fournir une visualisation de la structuration du matériau après des étapes de solidification du gel. Lorsque les élargissements de la bande de réflexion des CLC sont associés à des distributions de pas dans l'épaisseur de l'échantillon, des sections transverses de matériau visualisées par Microscopie Electronique en Transmission (MET) ou à Balayage (MEB) permettent de corroborer les déductions obtenues après l'analyse des données spectrales ou de les éclairer sous un jour différent.

1.3 Etat de l'art : solutions présentées dans la littérature

Plusieurs voies ont précédemment été suivies dans l'objectif de construire des matériaux à large bande de réflexion, le plus généralement par fixation d'un gradient de pas dans l'épaisseur du matériau. Les travaux de la littérature présentés sont distingués suivant la constitution du film à large bande obtenu : réseau polymère solide (film passif) ou gel de CL adressable sous champ (film actif).

Films à large bande passifs. Les travaux de recherche de référence en matière de films passifs à bande de réflexion élargie sont ceux présentés par le groupe de Philips Research d'Eindhoven, Pays-Bas. L'idée de base de leurs travaux est d'utiliser un gradient d'intensité UV dans l'épaisseur de l'échantillon et une différence de réactivité entre deux monomères [22, 23, 24]. Cette différence de réactivité est liée au nombre de groupement acrylate de chaque espèce : le monomère chiral, de pas hélicoïdal proche de 180nm, est un mésogène diacrylate bifonctionnel et le monomère achiral, de pas infini, est un mésogène acrylate. Ils sont mélangés à hauteur de 60% en masse de diacrylate *versus* 40% en masse d'acrylate. Est également ajouté un photoinitiateur. Le gradient d'intensité

UV est créé par l'ajout d'un absorbeur UV au mélange. L'irradiation est réalisée en température, les monomères étant cristallins à température ambiante.

Lors de l'exposition UV, le composé diacrylate, ayant une probabilité double d'être incorporé dans le réseau par rapport au composé acrylate, est plus vite consommé. Par mécanisme de diffusion, le réseau dans la partie de la cellule la plus proche de la source UV est ainsi essentiellement constitué d'éléments chiraux. Le pas du réseau dans cette partie de la cellule est donc plus faible que celui de la partie éloignée de la source UV, ce qui permet d'obtenir un filtre passif à large bande de réflexion. Ce gradient de pas est linéaire dans l'épaisseur. La bande de réflexion est d'autant plus élargie que le film est épais, que la puissance UV lors de la photopolymérisation est faible, à une concentration en absorbeur suffisante. Par exemple, pour une épaisseur de cellule de $15\mu\text{m}$, une puissance UV de $0,06\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, une concentration de 1% en masse d'absorbeur UV par rapport à la masse totale et une température d'exposition de 100°C , $\Delta\lambda$ varie de 40nm (réflexion dans le vert) à 381 nm après polymérisation (réflexion blanche) [25].

Ces travaux ont été fortement utilisés et cités car ils proposent une méthode simple de réaliser des polariseurs réflecteurs solides à large bande, dont les propriétés de réflexion peuvent facilement être modifiées (en variant les pourcentages relatifs en monomère ou la concentration en absorbant par exemple).

Une équipe de l'Université de Rochester présente des travaux fortement comparables aux précédents mais dont les résultats sont dissemblables [26]. De façon identique à l'équipe d'Eindhoven, leurs travaux reposent sur l'obtention d'un film cholestérique solide à large bande après photopolymérisation du mélange d'un diacrylate chiral et d'un monoacrylate achiral (à hauteur de 50% chacun en masse) et d'un luminophore (pour 0,3% en masse) qui absorbe la lumière aux longueurs d'onde proches de 360nm. Il est pertinent de noter que sont utilisés le même acrylate que l'équipe de Philips et le même diacrylate à la configuration des stéréoisomères près (l'équipe de Rochester utilise le diastéréoisomère (S,S) mais rien n'est spécifié concernant la configuration de celui utilisé par l'équipe de Philips Research). Les absorbeurs UV sont par contre différents. Est également ajouté ici un photoinitiateur (le même) et un inhibiteur. Le film cholestérique de $13,2\mu\text{m}$ d'épaisseur est irradié à 120°C pendant 25 minutes à une puissance UV de $0,62\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après polymérisation, la bande de réflexion du film cholestérique est élargie : $\Delta\lambda$ est proche de 300nm.

Malgré toutes ces ressemblances avec le cas d'étude du groupe de Philips Research, les résultats en terme de distribution du gradient de structure sont opposés. En effet, les spectres en réflexion des faces du film et une visualisation par MEB indiquent un gradient de pas inverse dans l'épaisseur du film. Il s'avère que la diffusion photoinduite des monomères résulte en la migration des monoacrylates achiraux vers la source UV alors que les diacrylates chiraux se déplacent dans la direction opposée. Ces résultats, qui vont à l'encontre de la différence de réactivité des deux constituants mise en avant par l'équipe d'Eindhoven, ne sont pas discutés par les auteurs. Ces deux exemples montrent néanmoins que les interactions entre espèces réactives et lumière UV sont complexes, notamment dans le cadre d'une diffusion induite par gradient d'intensité UV.

L'équipe de M. Mitov propose une autre façon de réaliser des films passifs à large bande : il s'agit de tirer parti de l'interdiffusion entre deux espèces chirales vitrifiables afin de réaliser un CLC à large bande [27, 28, 29]. L'idée de ces travaux est d'utiliser deux films CLC de pas hélicoïdaux différents, de les assembler afin de former une cellule, de laisser leurs molécules constitutives diffuser en température puis, après un temps choisi, de faire subir une trempe à la cellule afin de figer le gradient de pas obtenu par diffusion. Les CLC utilisés sont des polysiloxanes, qui sont vitrifiés en-dessous de 40/50°C et présentent une phase cholestérique de 40/50°C à 180/210°C. Sont choisis un film bleu et un film rouge, qui sont mis à interdiffuser à 80°C. Il a été montré que le temps idéal pour obtenir la plus grande gamme de pas entre ces deux extrêmes est de 25 minutes (en dessous, le film final présente deux bandes de réflexions distinctes ; au-dessus, le pas hélicoïdal commence à s'uniformiser et la bande de réflexion du film final à diminuer en largeur). La figure 1.4 présente une section transverse du film CLC obtenu après 25 minutes de diffusion visualisée par MET. Ce film est homogène, montrant l'efficacité du procédé de diffusion thermique. Les lignes alternativement claires et foncées observées sur la figure correspondent à la périodicité cholestérique locale, à savoir le demi-pas hélicoïdal. L'hélice cholestérique est à tout endroit perpendiculaire aux lignes de la figure.

Ce procédé simple, qui n'implique ni réaction de polymérisation ni séparation de phase photoinduite, permet d'atteindre les 300nm de largeur de bande de réflexion, ce qui est proche des performances atteintes par les travaux de l'équipe d'Eindhoven. De plus, $\Delta\lambda$ peut simplement être réglé en variant le temps de diffusion [29] ou la température à laquelle la diffusion des espèces est réalisée [30].

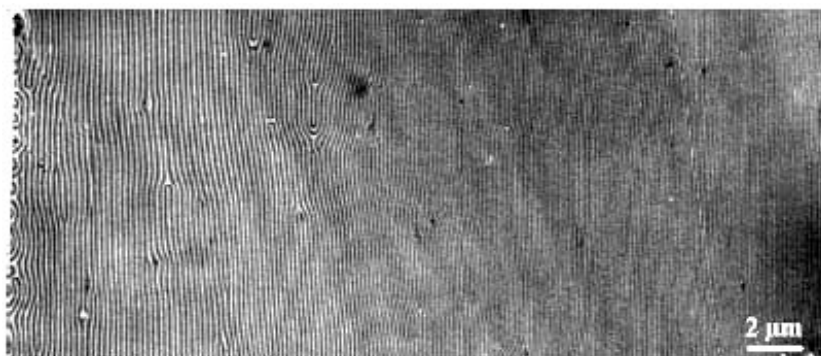


FIG. 1.4: Micrographe réalisé par MET de l'objet obtenu après 25 minutes de diffusion thermique entre les deux films cholestériques initiaux (le pas hélicoïdal à gauche est approximativement celui du film rouge, celui à droite est celui du film bleu). On peut noter un gradient de pas continu dans l'épaisseur du film et peu de diffusion latérale (les plans cholestériques sont principalement parallèles entre eux). Tiré de [30].

Enfin, nous pouvons citer des travaux proposés par P. Sixou et C. Gautier [31]. Ces travaux proposent l'étude du mélange d'un prépolymère cholestérique et de molécules CL cholestériques non réactives d'un pas différent (à hauteur de 10% en masse du total), soumis à une courte exposition UV suivi de la dissolution des monomères non réticulés. Cette polymérisation partielle, dont la durée est de quelques dizaines de seconde, permet de créer un gradient de pas. En effet, la faible durée de polymérisation implique une gélification non homogène dans l'épaisseur : forte dans la

partie de la cellule proche des UV et plus faible lorsque l'on s'éloigne de cette zone. La superposition des bandes de réflexion des différentes zones permet d'obtenir un spectre en transmission à large bande. Pour une épaisseur de cellule de $50\mu\text{m}$, une puissance UV de $25\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, une température d'exposition de 50°C et un temps d'exposition de 30s, une largeur de bande de 250nm est atteinte. La variation des différents paramètres cités permet d'obtenir différentes valeurs de $\Delta\lambda$. La réalisation de ce film passif à large bande n'est par contre pas des plus simples en raison de l'étape de dissolution des monomères n'ayant pas réagi (passage dans un bain de cyclohexane, rinçage dans de l'éthanol puis séchage à 70°C) nécessaire à l'obtention des qualités de réflexion désirées.

Ces illustrations nous ont montré diverses méthodes pour réaliser des filtres passifs à large bande. Des élargissements de 250 à 400nm sont obtenus, qui peuvent être modifiés en faisant varier des paramètres intrinsèques ou extrinsèques au mélange CL. Les pratiques proposées sont plus ou moins simples à mettre en oeuvre, toutefois leur domaine d'application reste axé sur la réalisation de polariseurs à large bande. L'obtention de films à large bande de réflexion adressables sous champ électrique peut être plus volontiers recherché. Les lignes suivantes exposent différentes manières d'en créer. Ces films actifs sont typiquement des gels de CLC. En deux mots, les gels de CL, qui seront amplement détaillés en chapitre 2, sont obtenus après la réticulation *in situ* de quelques pourcents de monomères généralement CL mélangés à des molécules CL non réactives. Après exposition UV, les molécules CL sont fortement liées au réseau polymère créé, ce qui permet de stabiliser les molécules mais également de réaliser des architectures de matériau non possibles sans réseau polymère.

Films à large bande actifs. Deux méthodes de création de films à large bande actifs ont été proposées par l'équipe de recherche de M. Mitov. La première est proche de celle présentée dans la rubrique précédente où la diffusion de deux cyclosiloxanes vitrifiables est mise à profit [29]. L'idée de base de ce travail est d'associer deux gels de cholestériques dont l'interdiffusion est contrôlée par irradiation UV [32]. Deux mélanges sont préparés à partir des mêmes constituants mais à différentes concentrations relatives. Ces constituants sont : un CL cholestérique non réactif à hauteur de 65 ou 70% en masse, un cyclosiloxane réticulable à teinte de réflexion dans le bleu à hauteur de 3,8% dans les deux cas et un cyclosiloxane non réactif à même teinte de réflexion que le cyclosiloxane réticulable, à hauteur de 31 ou 26%. Les deux mélanges sont incorporés dans des cellules de $12,5\mu\text{m}$ d'épaisseur et sont irradiés pendant 20 minutes à une puissance UV de $0,1\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après gélification, les deux cellules sont ouvertes à basse température, ce qui permet de minimiser les endommagements mécaniques possibles, et les substrats sur lesquelles sont présents les gels sont mis en regard afin de créer une nouvelle cellule de $12,5\mu\text{m}$ d'épaisseur. La cellule ainsi formée est irradiée de nouveau par de la lumière UV afin de polymériser le matériau qui n'avait pas réagi lors de la première étape. Ceci est réalisé afin de s'assurer (i) d'une continuité diélectrique à l'interface entre les deux films étant donné que la cellule est destinée à être adressable sous champ et (ii) de la continuité des propriétés optiques car aucune démarcation dans les propriétés de réflexion sélective du film final n'est désirée. La bande de réflexion du gel ainsi obtenu possède

une largeur de 460nm, à comparer avec la valeur du mélange non gélifié de 310nm (les bandes de réflexion sont situées dans le proche Infra-Rouge (IR), aux alentours de 1800nm).

Une étude de stabilité dans le temps a été menée : il a été montré que $\Delta\lambda$ est assez fortement diminuée lorsque le film final n'a pas subi d'irradiation (-85nm) et peu diminuée lorsqu'il est irradié (-20nm). Des essais sous champ électrique ont montré que le système présente les trois états typiques d'un gel de cholestérique : réflecteur, diffusif et transparent, montrant que le système peut être adressé. Il est donc possible d'envisager d'utiliser ce matériau pour la réalisation de vitres intelligentes, où un contrôle de la réflexion des IR sans variation de couleur peut être recherché.

La seconde approche développée au CEMES consiste à utiliser un mélange CLC-monomère qui présente une variation conséquente de son pas hélicoïdal en fonction de la température et de réaliser la réaction de photopolymérisation au cours d'une rampe thermique [15]. A faible intensité UV, il est possible de réticuler un certain pourcentage de molécules réactives tout en faisant varier la température et donc le pas du mélange. Ainsi, après la réaction de réticulation, plusieurs pas cholestériques sont figés dans l'épaisseur du matériau, résultant ainsi en un matériau à large bande. Un cyclosiloxane photoréticulable chiral est ajouté à un mélange de CLC, à hauteur de 3,85% en masse du total. Pour des rampes thermiques lentes et négatives (c'est-à-dire la réaction de polymérisation est commencée à haute température T_{sup} / grands pas et s'achève à basse température / petits pas) et une puissance d'exposition de $0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$ ¹, $\Delta\lambda$ atteint 230-240nm comme cela est présenté en figure 1.5 (b). La comparaison avec une polymérisation à la température unique de T_{sup} , dans les mêmes conditions, produit un élargissement plus faible (190-200nm). Ceci prouve que le réseau polymère intègre les changements de teinte qui ont lieu durant sa formation *in situ*. Des études sous champ électrique montrent que le film réalisé est adressable et présente les trois états typiques d'un gel à anisotropie diélectrique positive.

Ce cas d'étude est intéressant car il est avéré qu'il existe un gradient de pas dans l'épaisseur de la cellule alors que la distribution des diverses populations de CLC réfléchissantes n'est pas déterminée. Il est d'une part possible que le gradient de pas soit linéaire dans l'épaisseur mais il est également envisagé que les populations réfléchissantes soit fortement imbriquées. En effet, les gélifications réalisées à température élevée sont à l'origine d'une importante taille moyenne des pores du réseau, laissant la possibilité à une population libre² de molécules CL de s'y trouver.

Cette méthode d'élargissement de la bande de réflexion avait précédemment été utilisée sur des composites CLC-polymère à fortes concentrations en réseau [33].

¹Dans le domaine de recherche lié aux gels de CL, le terme de puissance UV est couramment usité, et non pas celui de densité de puissance qui est pourtant la grandeur correspondante au mW.cm^{-2} .

²C'est-à-dire peu influencée par le réseau.

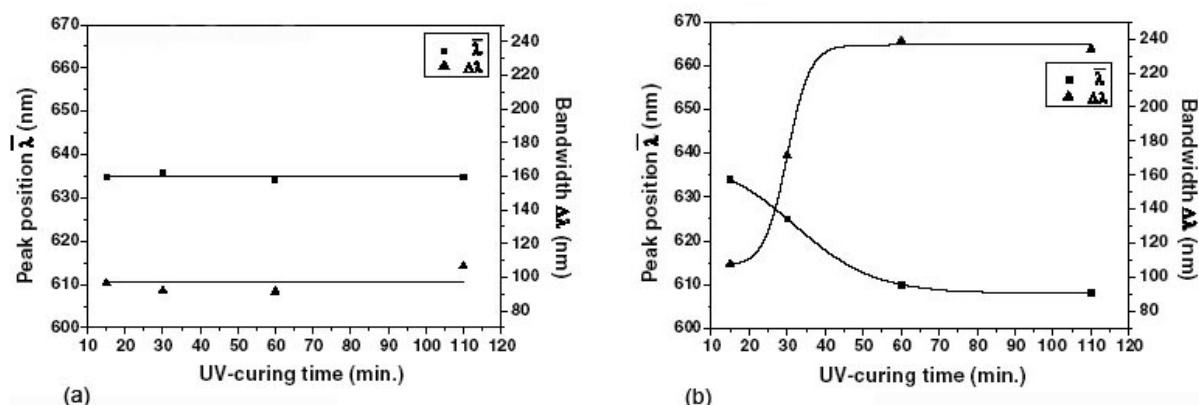


FIG. 1.5: Longueur d'onde centrale $\bar{\lambda}$ et largeur $\Delta\lambda$ de la bande de réflexion de gels de CLC réalisés au cours d'une rampe thermique : (a) de 35,4 à 70,3°C ou (b) de 70,3 à 35,4°C en fonction du temps d'exposition UV. Tiré de [15].

Enfin, nous pouvons citer des travaux réalisés au Liquid Crystal Institute de Kent State University, Ohio [34]. Est étudié un gel de CLC où sont utilisés des monomères chiraux et achiraux ainsi que des molécules non réactives chirales. Dans certaines conditions de polymérisation et de proportions entre constituants, le gel de CLC a une apparence blanche après exposition UV, en raison de l'élargissement de la bande de réflexion. Il s'avère que les monomères chiraux utilisés sont incorporés dans les fibres du réseau lors de la polymérisation. Les molécules non réactives ne sont donc pas dans le même environnement chiral lorsqu'elles sont proches des fibres du réseau que lorsqu'elles sont loin de son influence, vers le centre des pores du réseau. Cette distribution de populations réfléchissantes à deux pas hélicoïdaux différents explique l'élargissement de la bande de réflexion par superposition des spectres de réflexion de chaque zone.

Des chercheurs californiens ont ensuite poursuivi les travaux de recherche proposés par l'équipe de Kent State University concernant la création d'un réseau à chaînes latérales constituées de molécules chirales. Ils ont étudié l'influence de la distance des centres chiraux (usuellement des carbones asymétriques) à la chaîne principale du réseau polymère sur les propriétés de réflexion du gel [35]. Ils ont montré expérimentalement qu'il était nécessaire que les centres chiraux du réseau soient éloignés de la chaîne polymère principale afin de produire un gel à large bande de réflexion. Il a également été montré que la configuration stéréochimique des monomères avait une influence sur les propriétés de réflexion des gels créés.

Ces gels à large bande de réflexion ont l'avantage d'être utilisables pour une plus grande gamme d'application que les films passifs. Ils peuvent en effet être utilisés comme réflecteurs bistables, obturateurs de lumière ou encore commutateurs dans des circuits optiques. Les méthodes de fabrication présentées dans ce sous-paragraphe sont parfois délicates à mettre en œuvre et donnent des performances légèrement moindres en terme d'élargissement que celles obtenues pour les films passifs.

Nous pouvons finalement conclure la présentation de ces résultats par la remarque que plusieurs équipes de recherche se sont penchées sur l'étude de matériaux à large bande de réflexion, avec presque autant de façons de procéder. De plus, bien que certains mécanismes soient bien

compris, il est parfois mis en avant que les interactions hautement complexes qui ont lieu au cours de la séparation de phase et de la diffusion photoinduite engendrent des résultats peu intuitifs.

Nous verrons que d'autres mécanismes d'élargissement de la bande de réflexion existent également, comme ceux liés à un gradient de structure par absorption UV dans le cas de gels de cholestériques. Ces mécanismes sont détaillés en chapitre 2, dont une grande partie est illustrée par ce travail de thèse.

Chapitre 2

gels de cholestériques à gradient de structure et de propriétés optiques consécutivement à l'écrantage de la lumière UV par le constituant CL

2.1 Les gels de CL : généralités

Les gels de CL ont été l'objet d'un vif intérêt depuis le début des années 1990, notamment grâce aux nombreuses applications qui peuvent en découler (obturateurs de lumière, afficheurs bistables, etc). Les gels de CL sont constitués d'un réseau polymère tridimensionnel et de molécules CL non polymérisables de faible masse molaire. Le réseau polymère est formé *in situ*, par la séparation de phase induite par lumière UV d'un mélange initialement homogène de molécules CL non réactives et de monomères réactifs, qui peuvent présenter un caractère mésomorphe [36]. Les interactions élastiques entre le réseau créé et les molécules CL sont très fortes. Le réseau permet ainsi de stabiliser l'alignement des molécules CL et peut être utilisé pour en contrôler l'orientation.

De nombreuses études ont portées sur la morphologie du réseau polymère formé dans un environnement CL dans l'objectif de comprendre ses relations avec les conditions de polymérisation. Cette morphologie est déterminée par la structure chimique du monomère utilisé [37] ainsi que par le procédé de séparation de phase entre les espèces réactives et non réactives, qui dépend fortement des conditions de polymérisation [36]. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées afin d'étudier l'organisation et la texturation du réseau polymère d'un gel de CL, tel que la microscopie électronique à balayage, la microscopie optique en lumière polarisée [38], la diffusion des neutrons aux petits angles [39], la microscopie confocale [40] ou encore la microscopie à force atomique [41]. Le MEB est particulièrement employé car il permet une observation directe du réseau polymère une fois l'extraction du CL réalisée [37, 42] : a ainsi pu être observée une structure de réseau fibrillaire, cf. figure 2.1 (a) dont la distribution spatiale est représenté schématiquement en figure 2.1 (b).

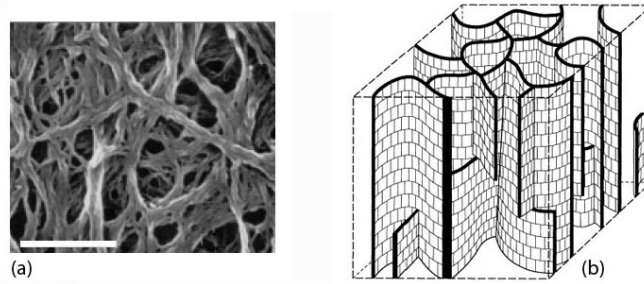


FIG. 2.1: gel de CL : (a) structure typique du réseau polymère fibrillaire observé par MEB, la barre vaut $2\mu\text{m}$ [42], (b) Représentation schématique couramment utilisée [43].

Ce type de modèle a permis d'expliquer la biréfringence des gels de CL persistante à hautes températures (supérieures à la température de clarification avant gélification T_{iso}), sous l'hypothèse de l'existence de deux populations de molécules : des molécules CL sont liées au réseau (proches des fibres) et des molécules CL libres sont situées dans les pores du réseau. La fraction libre devient isotrope à T_{iso} alors que la fraction liée ne le devient qu'à une température plus élevée, déterminée par son interaction avec le réseau polymère. La proportion de molécules liées augmente généralement avec le pourcentage de réseau polymère formé, comme par exemple pour des concentrations plus élevées en monomère réactif.

Dans un modèle développé par Yang [44], les fibres du réseau sont représentées par des cylindres de diamètre R (figure 2.2). Le paramètre d'ordre S des molécules CL, qui décrit le degré d'alignement des molécules CL par rapport au directeur \mathbf{n} , est dépendant de la distance qui sépare les molécules des fibres du réseau. Le paramètre d'ordre S_p du polymère est indépendant de la température.

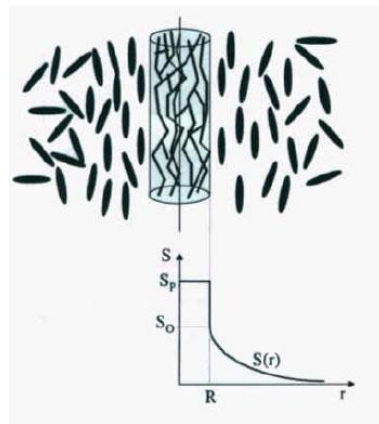


FIG. 2.2: Modèle prenant en compte l'interaction entre les molécules CL et les fibres du réseau [44]. Les molécules CL proches du réseau ont un paramètre d'ordre S_0 , dont la valeur décroît lorsque leur distance aux fibres augmente. Dans ce modèle, chaque fibre de rayon R contient environ 100 chaînes polymères.

Des modèles plus sophistiqués, développés par G.P. Crawford [45] et par R.Q. Ma [46], sont présentés dans les figures suivantes (figures 2.3 et 2.4). Ils permettent de prendre en compte des effets observés en pratique, telle que la dépendance des effets orientationnels dus à un champ

électrique à l'épaisseur de la cellule. Il s'avère que les caractéristiques clés des réseaux formés, telles que la taille moyenne des pores ou le diamètre moyen des fibres du réseau, dépendent des paramètres du mélange avant irradiation UV et des conditions de polymérisation et influent ensuite fortement sur les caractéristiques optiques et électro-optiques du gel.

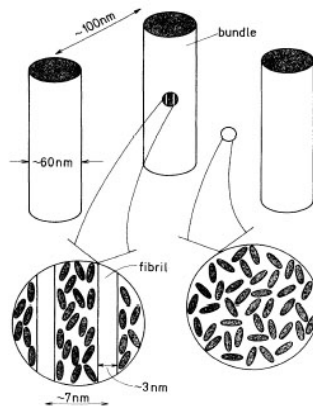


FIG. 2.3: Représentation schématique d'un gel de CL d'après un modèle où les agglomérats de fibres de polymère finement distribuées (échelle nanométrique) sont disposés les uns par rapport aux autres à l'échelle submicronique [45].

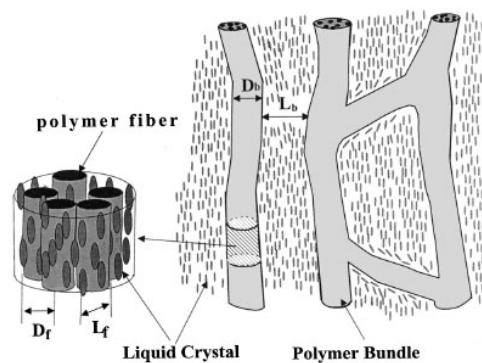


FIG. 2.4: Représentation schématique d'un gel de CL d'après un modèle d'agglomération de fibres de polymère [46].

Afin d'expliquer la morphologie en fibres du réseau polymère formé *in situ* dans un mélange CL, un « modèle cinétique », lié à des observations expérimentales, fait état de la compétition entre deux phénomènes, définis par les cinétiques suivantes :

- la vitesse, ou taux, de polymérisation,
- la vitesse de diffusion des molécules réactives.

Les dimensions des fibres du réseau vont dépendre du rapport entre ces deux phénomènes [47]. Des expériences ont montré que les réseaux dont les agrégats ont une croissance limitée par la réaction de polymérisation sont plus denses que ceux dont la croissance est limitée par la diffusion. Mais une réaction initialement limitée par le taux de polymérisation peut finalement être limitée par la diffusion après un certain temps, à cause de la viscosité accrue par la taille importante des agrégats. Ce modèle permet de cerner la dépendance de la morphologie d'un gel anisotrope à

certaines facteurs tel que la température (on peut par exemple observer que la vitesse de diffusion d'un système dépend de la température alors que le taux de réaction n'en dépend pas et en tirer des conclusions sur la morphologie du réseau) mais il reste non quantitatif : il faudrait pouvoir redéfinir les vitesses de polymérisation et de diffusion pour chaque nouveau système. De plus, les facteurs intrinsèques tels que l'absorption UV d'un des constituants ne sont pas pris en compte.

Plusieurs sujets de recherche ont déjà traités de la création de gels à distribution non homogène consécutivement à l'absorption de la lumière UV. L'influence de l'absorption UV du constituant nématique sur la distribution du gel réalisé *in situ* a été modélisée par N. Dessaud lors de sa thèse et les résultats obtenus sont résumés au paragraphe 2.2.1. De plus, certains sujets de recherche ont fait part de l'utilisation du caractère d'absorbance de la lumière dans l'intention de créer un gel de cholestérique à large bande de réflexion (cf. paragraphe 2.2.2).

La section 2.3 abordera les résultats obtenus au cours de la présente thèse dans le cadre de la création de gels à large bande de réflexion par absorption UV du constituant cholestérique.

2.2 Les gels de CL à gradient de structure consécutivement à l'absorption de la lumière UV

2.2.1 Gels nématiques

N. Dessaud a modélisé la formation d'un réseau polymère à distribution non uniforme due à l'absorption UV du constituant nématique utilisé [48, 49]. Le CL nématique absorbant les UV est un mélange de cyanobi- et triphényls. Dans l'étude réalisée, il est mélangé au monomère diacrylate RM257 et à un photoinitiateur, ce dernier formant des radicaux quand il est exposé à de la lumière dans sa région d'absorption, ce qui initie la réaction de polymérisation. Lorsque le constituant CL absorbe les UV aux longueurs d'onde utilisées pour initier la réaction, un profil d'intensité UV est créé, induisant un procédé de polymérisation non uniforme, où le réseau polymère se forme plus rapidement dans les régions de plus forte illumination.

Si α est le coefficient d'absorption du mélange avant exposition, le profil d'intensité UV est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 10^{-\alpha z} \quad (2.1)$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente et z est l'épaisseur de matériau traversé.

Ce profil d'intensité non uniforme dans l'épaisseur de la cellule induit un gradient de concentration des molécules qui n'ont pas réagi. Ces molécules encore à l'état de monomères vont donc diffuser vers les zones les moins concentrées en monomères (plus concentrées en oligo- et polymères), i.e. vers les régions illuminées.

La polymérisation des molécules réactives a pu être modélisée en prenant en compte la distribution de la lumière UV, le taux de polymérisation des molécules réactives et leur diffusion moléculaire par équation de diffusion unidimensionnelle standard. Le profil de distribution en réseau dans l'épaisseur de la cellule a ainsi pu être déterminée. Il dépend de l'épaisseur de la cellule, de la concentration en monomère et de l'absorption des molécules CL non réactives. La figure 2.5

2.2. Les gels de CL à gradient de structure consécutivement à l'absorption de la lumière UV 29

présente les résultats obtenus par N. Dessaud après modélisation. L'importance de l'absorption du CL utilisé sur le profil de distribution en réseau est clairement visualisable (CL absorbant : (a), non absorbant : (b)), la concentration en réseau devenant même quasiment nulle au-delà de $4\mu\text{m}$ d'épaisseur de cellule dans le cas absorbant (graphique 2.5 (2)(a)). Lorsque la matrice CL est absorbante, nous pouvons également remarquer une relativement forte influence de la concentration en monomère sur la distribution en réseau. Nous pouvons enfin voir que la distribution hétérogène du réseau peut s'exprimer dans des cellules de seulement $2\mu\text{m}$ d'épaisseur.

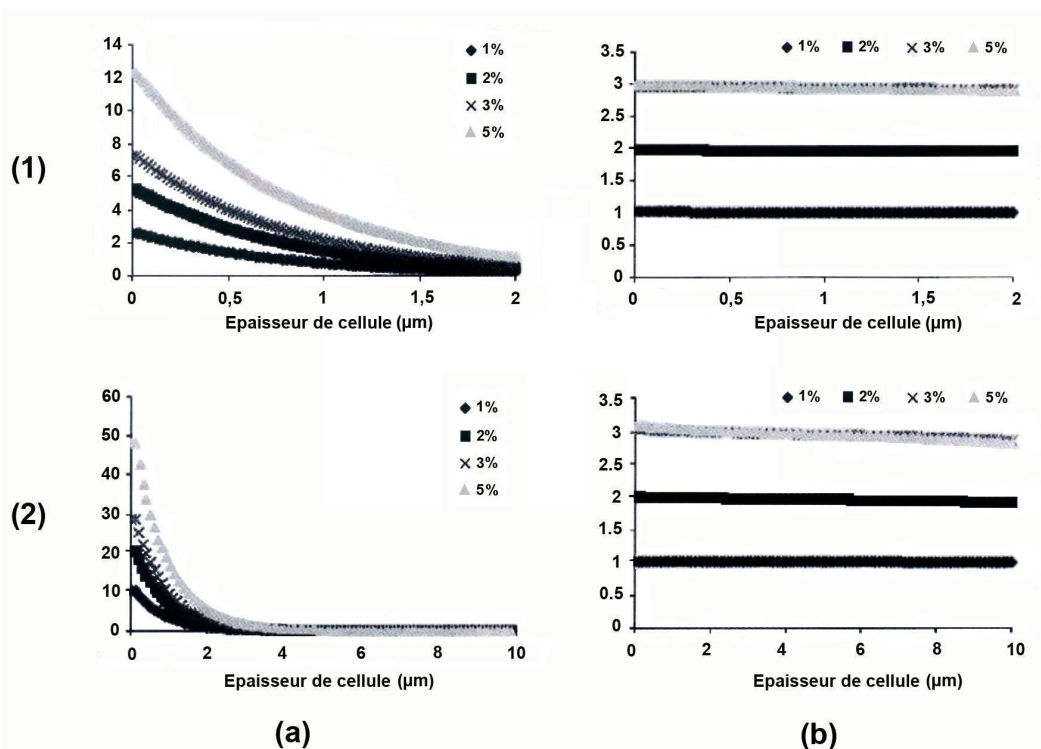


FIG. 2.5: Profil de distribution en réseau en fonction du pourcentage en monomère réactif, en fonction de l'épaisseur de cellule ((1) $2\mu\text{m}$ et (2) $10\mu\text{m}$) et pour un CL absorbant (a) ou non (b). La lumière UV entre dans les cellules par la face correspondant à l'épaisseur nulle. Tiré de [49].

Une comparaison avec les résultats obtenus par expérimentation montre quelques faibles divergences, principalement aux petites concentrations en monomère. Afin de raffiner le modèle, une dépendance du taux de diffusion à la concentration locale en réseau devrait être ajoutée. En effet, la réaction de polymérisation radicalaire de monomères bifonctionnels n'a pas un taux de diffusion constant dans le temps : l'augmentation de la viscosité aux temps longs a pour conséquence une diminution de ce taux [50]. De plus, le coefficient de diffusion est anisotrope localement (généralement $D_{\parallel} > D_{\perp}$ pour les nématiques, avec D_{\parallel} et D_{\perp} les coefficients de diffusion parallèle et perpendiculaire au grand axe des molécules [51]), ce qui devrait être pris en compte pour une description complète du système [52].

2.2.2 Matériaux cholestériques

Quelques travaux ont été réalisés concernant l'influence de l'absorption UV sur les caractéristiques des gels de cholestériques. Ils font état d'une absorption UV à l'origine d'un gradient de concentration en réseau, suivant le même phénomène que celui décrit au précédent paragraphe. Mais à cause de la chiralité de certains constituants du système (monomères ou mésogènes non réactifs), ce gradient de concentration en réseau est intimement lié à un gradient de pas hélicoïdal qui se traduit par l'élargissement de la bande de réflexion du système polymérisé. Le gradient d'intensité UV est dû à la présence d'un absorbeur UV [53] ou peut provenir de paramètres a priori intrinsèques au mélange [54, 55, 56].

Pour R.A.M. Hikmet, l'élargissement est réalisé en ajoutant un « désactiveur »¹ au mélange CL [53]. D'après l'auteur, ce désactiveur capture l'énergie des états d'excitation du photoinitiateur, empêchant ainsi la formation de radicaux. Il absorbe également les UV, ce qui crée une distribution non homogène de l'intensité UV, influençant ainsi la vitesse de polymérisation dans l'épaisseur de la cellule. La bande de réflexion du système (molécules achirales non réactives, monoacrylate cholestérique, très faible pourcentage de diacrylate nématique et le désactiveur) est ainsi élargie de 85 à 296nm après exposition UV, restant centrée à une longueur d'onde de 563nm. Il n'existe pas de précision concernant la disposition du gradient de concentration en réseau dans l'épaisseur.

H. Guillard et P. Sixou indiquent des voies pour créer des gels de CL à large bande de réflexion sans l'ajout d'absorbeur UV [54, 55]. Ils entendent utiliser la création d'un gradient de pas dans l'épaisseur de la cellule par un gradient de consommation en monomère, originaire d'une intensité UV plus forte du côté de la cellule proche de la source UV. Dans [54], ils indiquent qu'il est nécessaire d'utiliser un mélange CL-monomère dont le pas dépend fortement de la concentration en monomère afin de pouvoir créer un gradient de pas. Le mélange étudié est constitué de molécules achirales non réactives, de dopants chiraux et d'un monomère chiral de sens de rotation opposé aux dopants chiraux. Pour 10% en monomère, la bande de réflexion est élargie après polymérisation : $\Delta\lambda$ passe de 70 à 200nm après une exposition de $0,095 \text{ mW.cm}^{-2}$ pendant 6 heures. Après exposition UV, il n'existe pas de variation de la position de la bande de réflexion, ce qui est d'après eux signe de fortes interactions entre le réseau et les molécules CL non réactives. La longueur d'onde de réflexion pour le côté de la cellule le plus proche de la source UV pendant l'irradiation est plus grande que celle du second côté, ce qui implique que le pas hélicoïdal est plus grand dans la première zone que dans la seconde. Une expérience d'exposition UV réalisée avec un masque posé sur la cellule montre que les monomères chiraux migrent vers les zones où l'intensité UV est maximale. Ceci explique que là où le réseau est plus riche en monomère réticulé la longueur d'onde de réflexion est plus importante. Enfin, il est montré qu'il n'y a pas d'influence de l'épaisseur de la cellule d'étude (qui a été variée de 12 à $50\mu\text{m}$) sur les caractéristiques d'élargissement du système polymérisé.

Dans [55], est montré l'influence de la diffusion de monomères pendant l'exposition UV sur l'élargissement de la bande de réflexion pour des systèmes plus simples. Ainsi, pour un mélange

¹Définition trouvée sur Internet [57] : entité moléculaire ou composé chimique qui désactive l'état excité d'une molécule et lui fait retrouver son état normal plus stable et de moindre énergie.

2.2. Les gels de CL à gradient de structure consécutivement à l'absorption de la lumière UV 31

constitué de molécules achirales non réactives, de dopants chiraux et d'un monomère diacrylate achiral, il est obtenu un élargissement de la bande de réflexion accentué lorsque la puissance UV est faible ($0,06 \text{ mW.cm}^{-2}$) et pour des concentrations assez importantes en monomère (15%). Ici encore, la longueur d'onde de réflexion est différente suivant la face étudiée : plus grande pour le côté proche des UV lors de l'exposition. Ceci est expliqué par une diffusion des monomères achiraux vers la partie la plus illuminée lors de l'exposition UV qui, accompagné du processus de polymérisation, produit un pas plus grand. Il est également fait part de l'existence d'un déplacement de la bande de réflexion après polymérisation sans élargissement prononcé lorsque les forces d'interaction entre le polymère formé et les molécules CL non réactives sont faibles.

Dans ces deux publications, il n'est pas précisé le CL achiral non réactif utilisé. Etant donné les résultats obtenus par cette équipe, il serait possible que ce CL soit absorbant, toutefois aucune hypothèse de ce type n'est formulée.

Enfin, dans un brevet américain [56], est reporté un cas d'étude où ce sont les molécules CL non réactives qui diffusent plus rapidement que les monomères et, de plus, à des vitesses supérieures à celle de polymérisation des molécules réactives. Ceci est à l'origine d'un important élargissement de la bande de réflexion du système (jusqu'à 2000nm d'après les auteurs) lorsque certaines des molécules utilisées sont chirales. Ils indiquent que la distribution d'intensité UV dans l'épaisseur de la cellule n'est non pas linéaire mais exponentielle, dû à une « atténuation » de la lumière, par absorption ou diffusion par exemple (mais sans l'ajout d'un absorbeur UV précèdent-ils), ce qui permet d'obtenir de si importantes valeurs de $\Delta\lambda$. Cette distribution exponentielle de l'intensité UV engendre en effet une distribution exponentielle des pas hélicoïdaux dans l'épaisseur de la cellule d'après les auteurs.

Sont donnés dans ce brevet les exemples suivants :

Un mélange de molécules CL non réactives achirales et de molécules CL réactives chirales dans ces conditions d'exposition « exponentielle » est à l'origine d'un gradient de pas : les molécules non réactives, plus rapides, vont diffuser là où l'intensité UV est la plus grande (face supérieure) tandis que la partie la moins illuminée (face inférieure) va être plus riche en matériau polymérisé, avec un pas plus faible que la partie plus illuminée. Les molécules réactives chirales citées sont souvent des polysiloxanes, oligomères de forte masse molaire comparativement aux molécules non réactives, qui diffusent peu rapidement par rapport à celles-ci.

Un exemple où les molécules non réactives sont chirales et les molécules réactives sont achirales (polysiloxanes) est également donné. Pour des cellules de $20\mu\text{m}$ d'épaisseur, la largeur de la bande de réflexion après polymérisation est comprise entre 360 et 750nm. Il n'y a pas de détails concernant la diffusion des molécules mais il semble que le principe est le même que pour le cas inverse (molécules réactives achirales), ce qui permet d'obtenir une zone peu polymérisée à petit pas dans la partie supérieure de la cellule (proche des UV) et une zone fortement polymérisée à grand pas dans sa partie inférieure. Il est également indiqué que pour les trois additifs chiraux utilisés dans cette expérience, seulement deux subissent une séparation de phase, le troisième ne subissant a priori ni diffusion ni séparation de phase.

Il est également fait état d'une dépendance de la largeur $\Delta\lambda$ après polymérisation à la puissance UV : par exemple, à une puissance UV de $0,047 \text{ mW.cm}^{-2}$, un système possède une largeur $\Delta\lambda$ de 980nm, qui baisse à 700nm après une irradiation à $0,97 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour finalement décroître à 280 nm pour une puissance UV de $7,1 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Aucune explication précise n'est donnée concernant l'atténuation de la lumière à l'origine de la distribution d'intensité UV exponentielle dans ce brevet ni dans d'autres publications de l'équipe de recherche en question (Reveo Inc. NY, [58]). L'article [58] précise toutefois que le mélange permettant d'atteindre de telles performances est seulement constitué de molécules cyanobiphényles achirales, de polysiloxanes chiraux et d'une certaine quantité de photoinitiateur.

Comme cela est présenté dans le prochain paragraphe, les cyanobiphényles ainsi que le photoinitiateur absorbent les UV, ce qui implique sans doute cette distribution originale de l'intensité UV et du pas cholestérique.

2.3 Résultats

2.3.1 Contexte expérimental

Les résultats présentés dans cette section s'inscrivent dans les thèmes de recherche développés précédemment. Nous allons en effet aborder l'influence de la présence d'un constituant absorbant la lumière UV sur les caractéristiques spectrales d'un gel de cholestérique. Les études réalisées sur des gels nématiques [48] laissent supposer que les propriétés d'absorption naturelles du constituant utilisé vont être à l'origine d'un gradient de concentration en réseau dans l'épaisseur de cette cellule. L'investigation de sections transverses par MET va permettre de vérifier expérimentalement ces modélisations (paragraphe 2.3.5). Le cas d'étude présent apporte de plus une complexité liée à la chiralité du constituant. Quelles répercussions cette propriété d'absorption va-t-elle avoir sur les caractéristiques de réflexion du gel de cholestérique ? Comment le système va-t-il réagir à différentes situations de gélification ? Ces points vont être abordés dans les paragraphes 2.3.2 et 2.3.3.

Le mélange étudié est constitué de trois composés :

- Le mélange cholestérique BL094, fourni par Merck Ltd., dont la longueur d'onde de réflexion est $549 \pm 5 \text{ nm}$ d'après nos résultats expérimentaux obtenus par spectrophotométrie. Il se présente à température ambiante comme un cholestérique d'hélicité droite, à forte biréfringence et d'anisotropie diélectrique positive ($\Delta n=0,206$ et $\Delta\epsilon=16,5$ d'après le fabricant). Ce cholestérique est un mélange de cyanobiphényles mais sa formule exacte n'est malheureusement pas du domaine public. Ce composé absorbe la lumière proche-UV ainsi que des investigations par spectrophotométrie UV l'ont confirmé. Son absorption² est centrée sur 340nm (voir figure 2.28 en paragraphe 2.3.4.). Cette absorption est inhérente aux molécules conjuguées (ici les groupements biphényles où les électrons π sont fortement conjugués) [59]. Il s'avère de plus que les groupements cyano CN augmentent la longueur de délocalisation électronique des

²L'absorption du BL094 est moléculaire : les spectres d'absorption du mélange pur en phase isotrope sont superposables à ceux réalisés en phase cholestérique.

molécules. Or, plus la conjugaison de molécules est importante, plus leur absorption est importante et de longueur d'onde déplacée vers le visible. La figure 2.6 montre les spectres d'absorption de molécules plus ou moins conjuguées. Cette forte conjugaison et la présence du groupement électrophile influent également sur l'anisotropie diélectrique, la biréfringence et la viscosité du constituant CL : les cyanobiphényles ont des valeurs élevées de Δn et $\Delta \epsilon$ et une forte viscosité, ce dernier point étant souvent lié à des associations intermoléculaires et à la formation de dimères (les molécules minimisent l'énergie libre en se positionnant « têtes bêtes ») [60]. Des études par diffraction des rayons X ont par ailleurs effectivement montré que la structure locale des cyanobiphényles est un empilement anti-parallèle des molécules [61].

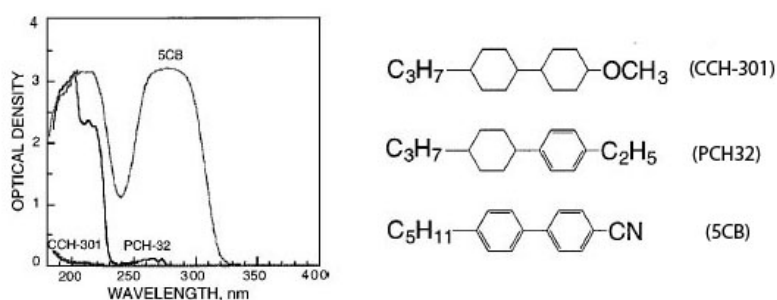


FIG. 2.6: Absorption de molécules conjuguées ou non (la densité optique DO est reliée au coefficient d'absorption α par $DO = \alpha d / 2,3$, avec $d = 0,3 \mu\text{m}$ l'épaisseur de la cellule étudiée). Formules chimiques des molécules correspondantes. Tiré de [59].

- Le mésogène diacrylate RM257, fourni par Merck Ltd., dont la formule est présentée en figure 2.7. Ce monomère, d'anisotropie diélectrique négative, est une molécule bi-fonctionnelle de par la présence de ses deux groupements acrylate, ce qui permet de former un réseau polymère anisotrope tridimensionnel après exposition UV. Ce mésogène est cristallin à l'ambiante et présente une phase nématique entre 70 et 126°C. Sa biréfringence Δn est proche de 0,1 [48]. Dans le cas de gels de CL, le caractère mésogène de cette molécule permet généralement de créer un réseau polymère constitué de fibres finement entrelacées de par une bonne solubilité entre espèces mésogènes.

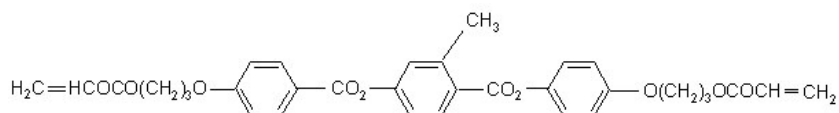


FIG. 2.7: Formule chimique du diacrylate RM257.

- Le photoinitiateur IRG907, fourni par Ciba, dont la formule est présentée en figure 2.8. Sa présence permet d'amorcer la réaction de polymérisation des monomères de façon homogène et contrôlée. La réaction de polymérisation est réalisée en trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison. Dans l'étape d'initiation, le photoinitiateur est excité par de la lumière UV et produit ainsi des radicaux. Ces radicaux réagissent avec des monomères, ce qui produit de nouveaux radicaux, qui réagissent eux-mêmes jusqu'à former des chaînes de grandes masses molaires. Lorsque la masse molaire des chaînes formées est trop importante

par rapport à celle des molécules CL non réactives de faible masse molaire, une séparation de phase de type spinodale a lieu entre les deux espèces [62]. Les propriétés principales d'un photoinitiateur sont son absorption (coefficient d'extinction, position en longueur d'onde) et ses caractéristiques photophysiques (rendement quantique, durée de vie de l'état excité, cinétiques de réaction) [48]. On recherche un photoinitiateur qui soit le plus réactif possible, afin de pouvoir en ajouter le moins possible au mélange, car les formes généralement rondes des molécules de photoinitiateur sont peu compatibles avec les mésogènes calamitiques, induisant, à trop fort pourcentage, des variations dans les températures de transition [48]. De plus, si le photoinitiateur est à trop forte concentration, sa forte absorption UV est à l'origine d'un profil d'intensité UV [63]. Le spectre d'absorption de IRG907 est centré sur 310nm (cf. paragraphe 4.1). Les résultats présentés dans cette section correspondent à des conditions de mélange où le pourcentage en photoinitiateur est d'environ 2% en masse du monomère utilisé.

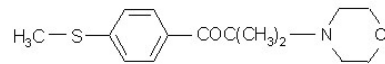


FIG. 2.8: Formule chimique du photoinitiateur IRG907.

Nous allons étudier dans cette section les différents paramètres étudiés et leur influence sur les caractéristiques spectrales du mélange après exposition UV.

Dans un premier temps, vont être présentées les expériences réalisées dans un contexte de gélification asymétrique, i.e. avec la source UV illuminant la cellule d'un côté. Le côté par lequel la lumière UV pénètre dans la cellule sera nommé « face supérieure » par la suite, tandis que le second côté sera désigné par « face inférieure ».

Seront ensuite présentés les résultats obtenus lors d'une gélification symétrique de la cellule (utilisation de deux sources UV). Puis nous détaillerons les résultats obtenus lorsque la lumière UV incidente est filtrée par une cellule remplie du constituant CL absorbant, positionnée sur l'échantillon en situation asymétrique.

2.3.2 Gélification asymétrique

2.3.2.1 Influence de paramètres intrinsèques

Concentration en monomère RM257. Les mélanges BL094+RM257+IRG907 (réalisés à 83°C, i.e. en phase isotrope du mélange) sont introduit par capillarité dans des cellules ehc³ de $8 \pm 0,7 \mu\text{m}$ à 70°C (en phase cholestérique) et sont ensuite soumis à température ambiante à un rayonnement UV d'une puissance de $0,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 30 minutes.

Les graphiques suivants montrent les variations de la position λ_{Bragg} et de la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ de la bande de réflexion du mélange avant et après exposition UV - ces deux paramètres étant déterminés après dépouillement des spectres en transmission obtenus (spectro-

³Les cellules ehc sont des cellules commerciales, délivrées par EHC Co Ltd, dont la couche de polymère déposée sur les substrats de verre conducteur (ITO) a été broyée afin d'induire l'alignement planaire des CL (directions de broyage disposées de façon anti-parallèle au montage).

photomètre utilisé : Shimadzu UV-Visible-IR) - en fonction du pourcentage en monomère RM257 (respectivement figures 2.9 et 2.10)⁴.

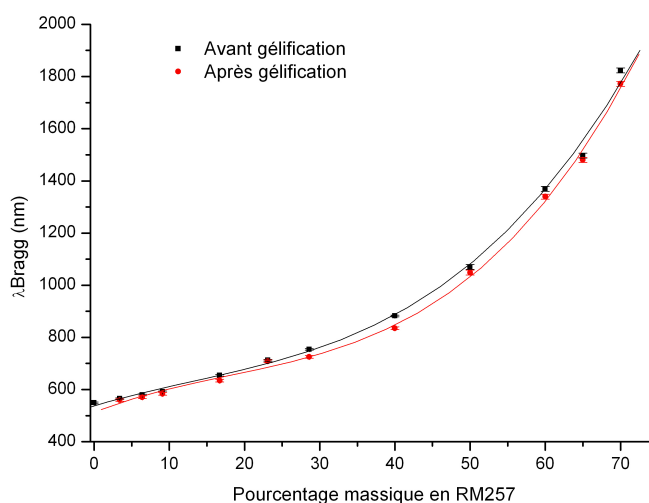


FIG. 2.9: Influence de la concentration en RM257 sur la position centrale de la bande de réflexion du mélange BL094+RM257+IRG907 (en pourcentage massique). Lissage polynomial de puissance 3 pour les deux courbes. Chaque valeur présentée est la moyenne de plusieurs zones d'analyse pour un minimum de deux cellules d'étude ; les spectres à l'origine de ces valeurs ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis-IR Shimadzu.

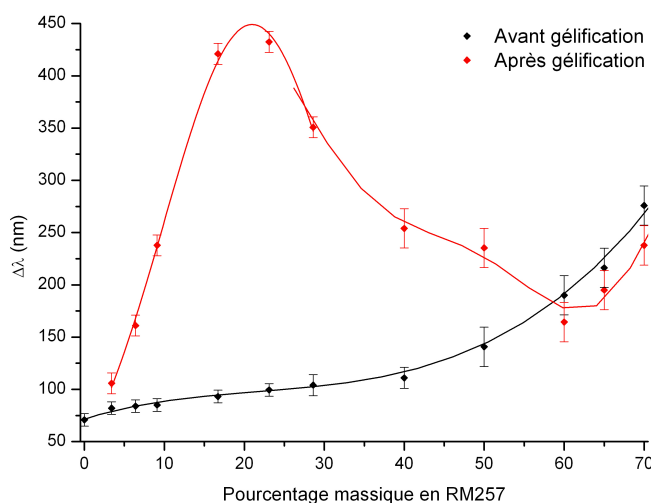


FIG. 2.10: Influence de la concentration en RM257 sur la largeur à mi-hauteur de la bande de réflexion du mélange BL094+RM257+IRG907 (en pourcentage massique). Epaisseur $8\mu\text{m}$. Profil gaussien jusqu'à un pourcentage massique de 30% puis lissage polynomial de puissance 7 pour la courbe après gélification ; lissage polynomial de puissance 3 pour la courbe avant gélification.

La mise en parallèle de ces deux graphiques permet d'observer des profils forts différents. Le second graphique montre une dépendance marquée de $\Delta\lambda$ à la concentration en diacrylate après

⁴Rq : Les incertitudes sur les mesures des graphiques présentés dans ce chapitre sont explicitées en annexe A.

exposition UV tandis que le graphique 2.9 montre que la longueur d'onde de réflexion après exposition UV suit de très près sa variation avant réticulation, quelle que soit la part de matériau photoréticulable dans le mélange cholestérique. La très faible diminution de la position moyenne de la bande de réflexion après exposition pourrait être liée à la légère réduction du pas cholestérique dans la direction perpendiculaire à l'orientation moléculaire - parallèle à l'hélice - observée après polymérisation par certains auteurs (diminution d'environ 3% d'après [64]).

Avant de nous pencher plus en avant sur le graphique 2.10, regardons d'abord ce qu'implique cette large étude de miscibilité entre le mélange cholestérique BL094 et le diacrylate RM257, en termes de comportement et de morphologie de réseau. Le système étudié est typiquement un gel anisotrope, généralement constitué de deux types de molécules non réactives (liées au réseau ou libres). A des concentrations en réseau d'environ 30% en masse, il est estimé que la plupart des molécules CL ($\approx 80\%$ en masse) sont liées au réseau [65]. A fortes concentrations en monomères réactifs (au delà de 60%), les caractéristiques du système sont plus proches de celles d'un réseau anisotrope où toutes les molécules sont liées entre elles. En effet, à fort pourcentage en monomère les réseaux constitués sont plus denses, avec des pores de très petites tailles [42], ce qui implique que les molécules non réactives, en faible pourcentage, sont fortement liées au réseau et sont donc dans un environnement totalement différent de celui des faibles concentrations en réseau.

Le passage à de fortes concentrations en réseau peut avoir une influence sur les caractéristiques électro-optiques du système lorsque la morphologie du réseau change. Lorsque la concentration en monomère augmente, le réseau polymère est plus enclin à former un réseau grossier, composé de particules de forme oblongue (« grains de riz ») [66]. Cet effet est largement gouverné par la solubilité du monomère dans l'hôte CL ainsi qu'à moindre échelle à sa constitution chimique (flexibilité moléculaire, nature des groupes photoréactifs) [66]. La figure 2.11 montre l'importance d'une bonne solubilité des monomères dans l'hôte CL : le réseau polymère est alors finement distribué dans le volume (a), ce qui n'est pas le cas lors d'une mauvaise solubilité entre les deux espèces (b).

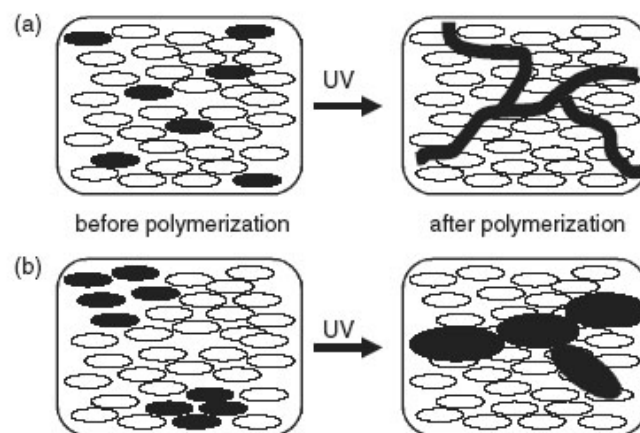


FIG. 2.11: Formation d'un réseau polymère *in situ* pour une bonne (a) ou mauvaise (b) solubilité des monomères réactifs avec l'hôte CL [66].

La faible et constante différence entre les positions moyennes de la bande de réflexion avant et après réticulation met également en avant cette grande solubilité entre le RM257 et le mélange non réactif. Il est en effet souvent fait référence dans la littérature à des déplacements de la bande de réflexion après polymérisation (effet de contraction de volume ou « shrinkage » de l'hélice cholestérique à cause de la création du réseau polymère), voire à une séparation en deux populations réfléchissantes à cause d'une dissociation de comportement entre les molécules non réactives fortement liées au réseau et celles détachées de son influence, se situant dans les pores [67]. Dans la référence [67], on assiste par exemple à un comportement différent suivant le pourcentage en monomère : à des concentrations de l'ordre de 20% en monomère diacrylate, deux bandes de réflexion sont obtenues après polymérisation, ce qui n'est plus le cas lorsque la concentration en monomère atteint 40% (présence d'une seule bande). Les auteurs ont réussi à déterminer par calcul que la fraction de molécules CL liées devait être confinée dans des couches de réseau de taille inférieure à $d/4p$, où d est l'épaisseur de la cellule et p le pas cholestérique, afin d'obtenir la suppression de la rotation libre des molécules (ceci pour un modèle de réseau semblable à celui représenté sur la figure 2.1 (b)).

Ainsi donc, le fait que nous n'observons aucun de ces effets dans le cas d'étude présent invite à penser que le monomère RM257 utilisé est fortement soluble dans l'hôte CL.

Etudions maintenant le graphique 2.10. Il est possible de mieux comprendre le système en suivant pas à pas l'évolution de $\Delta\lambda$ en fonction de la concentration en réseau :

- Aux très faibles concentrations en monomère (moins de 4% en masse), l'élargissement est peu différent de celui avant polymérisation car il y n'a pas assez de molécules réactives pour qu'un gradient de concentration soit à l'origine d'un gradient de pas important.
- De 4 à 21% en monomère, la valeur de $\Delta\lambda$ subit une forte croissance : le profil d'intensité UV accompagné de la concentration réduite en monomère réticulable est à l'origine d'une belle distribution de pas dans l'épaisseur de la cellule.
- Pour les concentrations de 21 à 58% en monomère, $\Delta\lambda$ décroît. On peut ainsi dire qu'à partir d'environ 21% en monomère, on est confronté à une limite du système : la diffusion des molécules réactives ajoutées à partir de cette concentration ne permet pas d'accroître la distribution de pas et en est même un frein. En s'inspirant du modèle de la compétition entre taux de polymérisation et diffusion des monomères : lorsque la concentration en monomère est importante, les monomères commencent rapidement la réaction de polymérisation car il y a statistiquement plus de molécules réactives dans leur entourage qu'à plus faible concentration. Cela forme donc des agrégats (oligomères) de taille importante qui diffusent plus difficilement comparativement aux monomères à cause de leur taille conséquente. Le gradient de concentration en réseau est donc moins étalé, et il en va de même pour le gradient de pas. On pourra faire la remarque que ce point d'inflexion, intersection entre un comportement régi par la diffusion et celui régi par la réaction de polymérisation, apparaît à des concentrations relativement faibles ($\approx 21\%$) mais cela est peut être lié à l'épaisseur réduite de cellule de $8\mu\text{m}$. Il serait ainsi possible que cette limite soit décalée vers les plus grandes concentrations à des épaisseurs plus importantes.

- Enfin, pour les concentrations en polymère supérieures à 58%, la largeur à mi-hauteur de la bande de réflexion est plus faible après polymérisation qu'avant. Ceci pourrait être expliqué par un mécanisme lié à la réduction de la biréfringence après polymérisation due aux variations du paramètre d'ordre [64]. Ce paramètre d'ordre, dont dépendent les indices de réfraction par la relation (2.2), diminue en effet légèrement après polymérisation.

$$S = \left(\frac{\bar{\alpha}}{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}} \right) \left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{\bar{n}^2 - 1} \right) \quad (2.2)$$

où α_{\parallel} et α_{\perp} sont les polarisabilités moléculaires dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur des molécules, $\bar{\alpha}$ étant la polarisabilité moyenne. \bar{n} est l'indice de réfraction moyen, donné par $\sqrt{(2n_e^2 - n_o^2)/3}$ [64].

Cette diminution de la biréfringence pourrait être accentuée aux fortes concentrations en polymère mais est sans doute également accompagnée d'autres effets, tels qu'une légère contraction de volume.

Penchons-nous maintenant plus attentivement sur un cas particulier de la gamme des concentrations en mésogène réactif : la figure 2.12 montre les spectres en transmission du mélange à 9% en monomère RM257 avant et après gélification (exposition UV 0,1 mW.cm⁻², 30min, cellule de 8μm d'épaisseur). La figure 2.13 montre quant à elle les spectres en réflexion obtenus pour chacune des faces du système gélifié. Les photographies des deux faces après gélification, prises au microscope optique, sont présentées en figure 2.14.

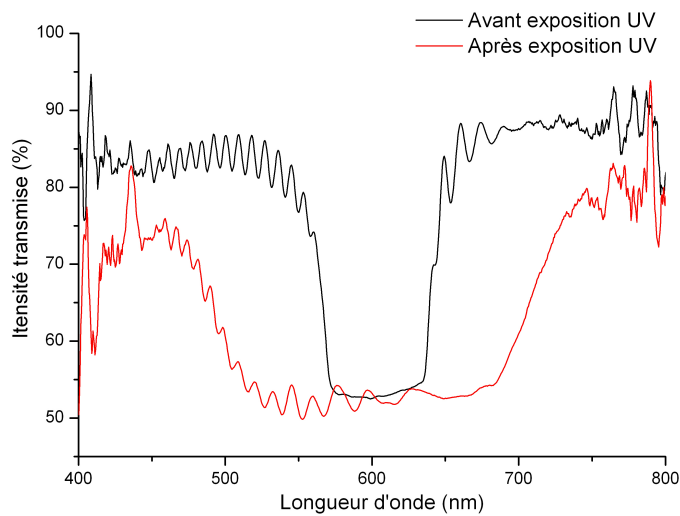


FIG. 2.12: Spectres en transmission du mélange BL094+RM257+IRG907 à 9% en réseau avant et après exposition UV.

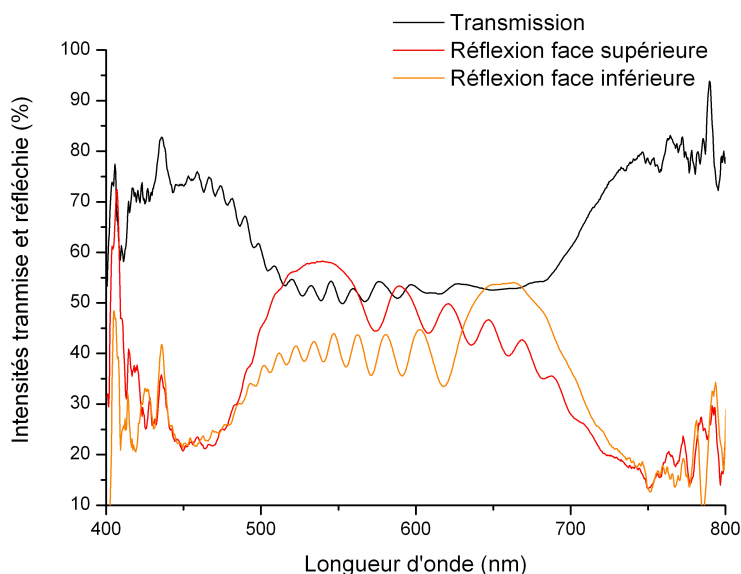


FIG. 2.13: Spectres en réflexion du mélange BL094+RM257+IRG907 à 9% en réseau après exposition UV. Le spectre en transmission du mélange après exposition UV est également représenté pour comparaison.

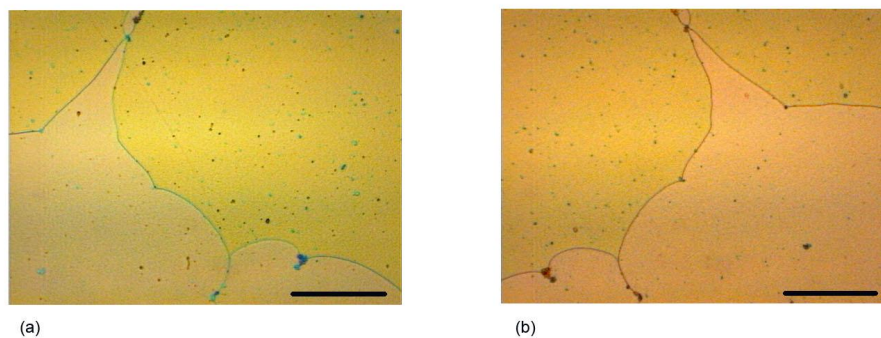


FIG. 2.14: Mélange à 9% en réseau, cellule $8\mu\text{m}$, après gélification. Photographies prises en mode réflexion (a) face supérieure (b) face inférieure. Le trait indique $100\mu\text{m}$.

Le spectre en transmission après gélification montre un bel élargissement de la bande de réflexion, qui permet à celle-ci de couvrir quasiment tout le spectre visible (réflexion du gel de 470 à 720nm *versus* le spectre visible qui s'étale de 400 à 800nm environ). Ce type de spectre correspond à celui d'un « réflecteur blanc » [21]. Les spectres en réflexion sont à première vue fortement superposés, ce qui découle a priori de l'importante longueur de pénétration de la lumière incidente dans la cellule. Il est même probable que cette longueur de pénétration dépasse assez fortement la moitié de l'épaisseur de la cellule. Chaque spectre en réflexion possède néanmoins une région en longueurs d'onde où l'intensité réfléchie est maximale qui correspond à l'organisation cholestérique proche du substrat, représentant ainsi la teinte de réflexion de chaque face à proprement parlé i.e. en ne prenant en compte que la surface sans le volume sous-jacent. Ceci est cohérent

avec des travaux présentés par une équipe de l'Université de Rochester [26], dont une illustration est proposée en figure 2.15. Dans le cas d'un film CL réticulé à gradient de pas, sont observées des quantités de lumière réfléchie distinctes suivant l'orientation du film par rapport à la lumière incidente. Ainsi, dans la partie de la bande de réflexion proche de 550nm, la quantité de lumière réfléchie est plus importante dans la configuration $dp/dz < 0$, où la lumière incidente pénètre la cellule par la face où le pas cholestérique est tel que la longueur d'onde de réflexion associée est d'environ 550nm. Dans la configuration $dp/dz > 0$, la portion du spectre lumineux correspondant à ces longueurs d'onde traverse quant à elle une plus grande épaisseur du film cholestérique avant d'être réfléchi comparativement à la première configuration, ce qui implique de plus importantes pertes optiques. Au contraire, on remarquera que la région d'intensité réfléchie maximale de cette seconde configuration est aux alentours de 400nm, longueur d'onde de réflexion liée aux petits pas cholestériques immédiatement accessibles à la lumière incidente.

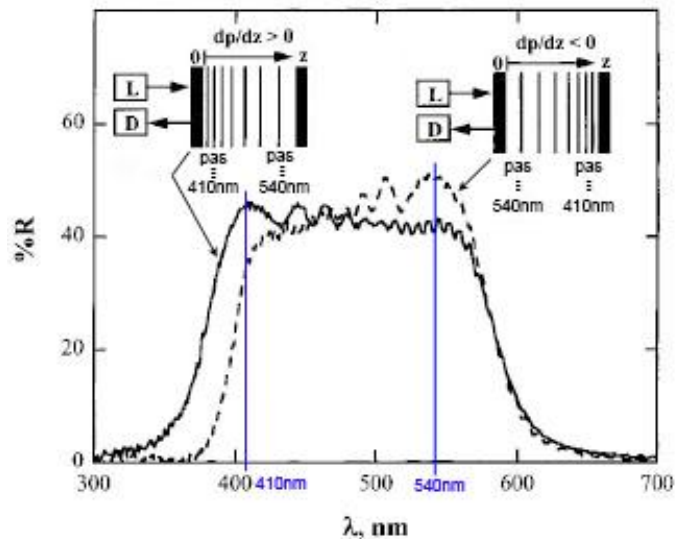


FIG. 2.15: Spectres de réflexion sélective du film à gradient de pas étudié, pour deux différentes orientation du film par rapport à la lumière incidente. L indique la source lumineuse et D le détecteur. D'après [26].

Dans notre cas d'étude, on peut ainsi dire que la face supérieure réfléchit les longueurs d'onde centrées sur $\approx 540\text{nm}$ et la face inférieure celles centrées sur $\approx 660\text{nm}$. Les photographies de la figure 2.14 illustrent bien ces propos : la face inférieure a une teinte rosée alors que la face supérieure a une teinte verdâtre. Ces résultats sont particulièrement troublants car ces teintes de réflexion sont inversées par rapport aux résultats de la littérature : les petites longueurs d'onde de réflexion sont dans la zone fortement polymérisée, pour des espèces réactives initialement achirales, et les grandes dans la zone peu polymérisée (cf. sections transverses MET au paragraphe 2.2.2 et les études en température ci-après).

Il s'avère de plus que les longueurs d'onde de réflexion de la face supérieure après polymérisation et du mélange cholestérique BL094 sont comparables. La zone la plus riche en réseau achiral aurait donc des propriétés de réflexion comparables à celles du mélange CL non réactif, alors que la zone peu pourvue en réseau achiral serait, elle, à grands pas. La figure 2.16 montre que le phé-

nomène précédemment décrit n'est pas unique mais se répète pour une gamme de concentration en diacrylate assez large⁵.

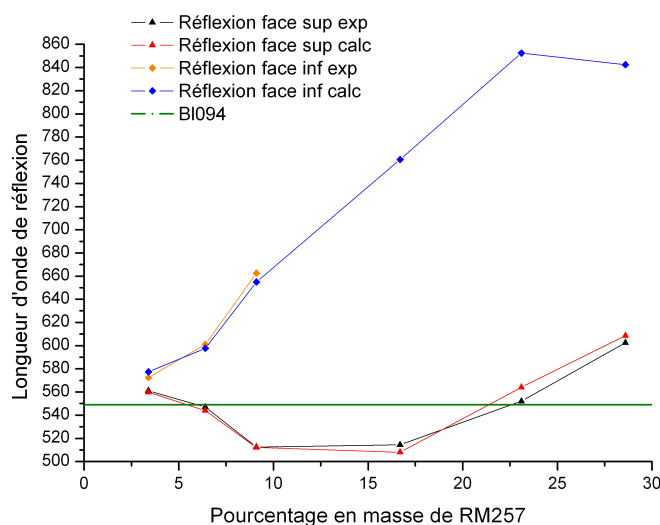


FIG. 2.16: Position des longueurs d'onde de réflexion des deux faces de cellules du mélange étudié après polymérisation en fonction du pourcentage massique en RM257 ; exp = valeur expérimentale ; calc = valeur calculée. Chaque valeur présentée est la moyenne de plusieurs zones d'analyse pour un minimum de deux cellules d'étude. Les spectres en réflexion sont réalisés à partir du spectrophotomètre Visible IDIL, ce qui ne permet pas de déterminer les longueurs d'onde de réflexion de la face inférieure au delà de 9% en monomère. La longueur d'onde de réflexion du mélange BL094 seul est également reportée pour repère.

Enfin, la dépendance en température des longueurs d'onde de réflexion a été examinée, afin d'éventuellement déterminer le sens du gradient de concentration soupçonné après observation des spectres de réflexion. La figure 2.17 présente les résultats obtenus suivant la face de la cellule présentée au faisceau de lumière incident. Les valeurs indiquées sont relevées tant que le système étudié est réflecteur. Dès que l'intensité de réflexion ne permet plus le dépouillement, lorsque le système devient biphasique par exemple, les mesures sont stoppées.

Ce graphique permet de noter d'une part que les variations en température des longueurs d'onde de réflexion de la face inférieure après gélification et du mélange avant gélification sont positives (λ_{Bragg} augmente avec la température), ce qui est le cas opposé de celle de la face supérieure après gélification. Il semble donc que le gel dans la zone inférieure soit de composition plus proche du mélange avant réticulation que ne l'est le gel dans la zone supérieure. Ceci est cohérent avec le fait que la zone inférieure soit pauvre en réseau. La diminution de λ_{Bragg} de la zone supérieure en température pourrait être la signature de la diminution de la biréfringence Δn avec la température, l'augmentation du pas du mélange non réactif n'étant plus possible à cause de la forte densité en réseau (molécules fortement liées).

D'autre part, il apparaît que les molécules libres à l'origine de la réflexion de la face inférieure subissent une transition de phase à des températures plus basses que celles du mélange avant

⁵Remarque concernant la figure 2.16 : les valeurs de réflexion calculées sont déterminées à partir des spectres en transmission : $\lambda_{refl} = \lambda_{transm} \pm \Delta\lambda/4$. Cette relation provient de l'observation des spectres aux faibles concentrations en monomère et est validée jusqu'à un pourcentage de 28% en RM257 par les spectres en réflexion de la face supérieure.

exposition et de la face supérieure. Il faut d'ailleurs noter que ces transitions de phase ne sont valables que pour les molécules CL peu liées au réseau polymère. Les molécules CL fortement liées au réseau conservent leur alignement anisotrope jusqu'à des températures de plusieurs dizaines de degrés au-delà [68]. Ce point a été vérifié sur notre système : l'observation en réflexion du gel permet d'apercevoir des structures biréfringentes jusqu'à au moins 140°C. Le fait que cette température de transition soit plus faible pour la face inférieure que pour le mélange indique que ces deux éléments sont distincts, ce qui reste consistant avec l'idée que nous nous faisons du réseau dans sa partie inférieure : doivent être présents dans cette zone quelques oligomères et/ou des fragments de réseau polymère. De plus, la distinction de longueur d'onde de réflexion entre les deux zones est déjà un indice montrant que ces éléments sont différents. Enfin, le fait que la température de transition de la face inférieure soit plus faible que celle de la face supérieure indique que le réseau est plus présent dans cette dernière zone que dans la première. Ce point est donc cohérent avec la diffusion des monomères réticulables vers la zone de plus forte illumination UV ainsi que proposé par N. Dessaud [49].

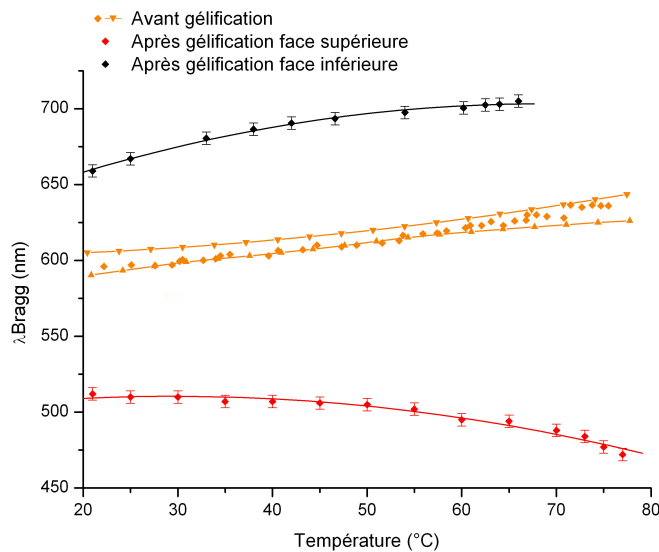


FIG. 2.17: Variation en température des longueurs d'onde de réflexion du mélange à 9% en monomère après gélification (épaisseur de cellules : $8\mu\text{m}$) ainsi qu'avant gélification. Pour les cellules de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur, la variation en température de la position de la bande de réflexion avant gélification dépend de la zone d'analyse (le confinement étant assez important - $d/p \approx 20$ - les variations de pas sont brutales et non pas continues) : des essais sur 4 cellules ont permis de définir deux variations extrêmes (lignes oranges et triangles). Les losanges oranges sont obtenus à partir de l'analyse d'une cellule de $25\mu\text{m}$ où les variations de pas sont continues. Les lissages des courbes après gélification sont des fonctions polynomiales de puissance 2. Les valeurs présentées pour les mélanges après polymérisation ont été déterminées sur deux cellules d'étude (moyenne) ; les spectres à l'origine de ces valeurs ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre Visible IDIL, la platine chauffante pouvant être disposée sur le trajet optique.

Après ces premières descriptions du système, l'influence de différents paramètres clés sur les propriétés de réflexion et de transmission du système après gélification est détaillée dans les paragraphes suivants.

Épaisseur de la cellule étudiée. L'influence de l'épaisseur de la cellule sur les caractéristiques spectrales du système après gélification a été étudiée. Le système semble être complexe, ainsi que cela a été souligné lors de l'étude de la concentration en monomère. Il y a en effet une épaisseur critique à partir de laquelle il y a rupture dans le processus d'élargissement (après exposition UV de $0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$, 30min, pourcentage massique en monomère de 9%). Pour des épaisseurs de cellule comprises entre 4 et $15 \mu\text{m}$, la largeur de la bande de réflexion est de plus en plus importante ainsi que le montre la figure 2.18, ce qui semble logiquement suivre la voie attendue (plus la cellule est épaisse, plus le gradient de concentration/de pas peut s'étaler donc plus la bande de réflexion est élargie).

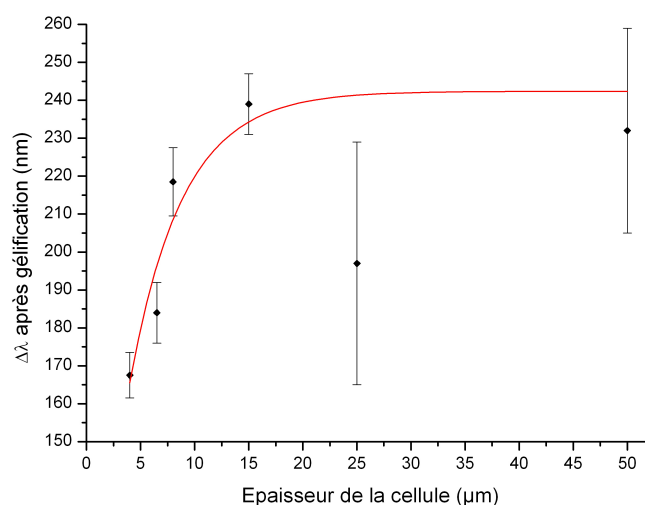


FIG. 2.18: Largeur de la bande de réflexion après exposition UV en fonction de l'épaisseur de la cellule étudiée. Le lissage est une exponentielle décroissante. La largeur de la bande de réflexion avant exposition est comprise entre 79 et 85 nm pour toutes les épaisseurs étudiées, sa valeur dépendant seulement du nombre de polydomaines. Chaque valeur présentée est la moyenne de plusieurs zones d'analyse pour un minimum de deux cellules d'étude ; les spectres à l'origine de ces valeurs ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre Visible IDIL.

En revanche, pour des épaisseurs de plus de $15 \mu\text{m}$, l'élargissement de la bande de réflexion ne croît plus de façon similaire aux petites épaisseurs⁶. Il s'avère même que la forme de la bande de réflexion (spectres en figure 2.19) et la texture du gel (photographies en figure 2.20) ne sont pas semblables à celles des cellules moins épaisses. Enfin, on peut constater qu'il existe un écart plus fort entre les longueurs d'onde de réflexion avant et après gélification pour les épaisseurs supérieures ou égales à $15 \mu\text{m}$ (figure 2.21).

⁶Remarque concernant les importantes barres d'incertitudes aux épaisseurs supérieures à $15 \mu\text{m}$: cela est dû, d'une part, à une non uniformité des teintes de réflexion dans le plan de la cellule ce qui induit des variations assez conséquentes de la valeur de $\Delta\lambda$ en fonction de la zone analysée. D'autre part, il existe une incertitude relativement élevée liée à la forme du spectre en transmission après exposition qui est sensible à la diffusion : les pentes de la bande de réflexion sont ainsi plus distinctes entre elles que celles des cellules moins épaisses. Il existe plus de diffusion dans ces épaisses cellules à cause de la présence d'un nombre important de défauts d'orientation et de polydomaines ; aux petites épaisseurs, il y a peu de défauts et la texture est plutôt constituée de monodomaines.

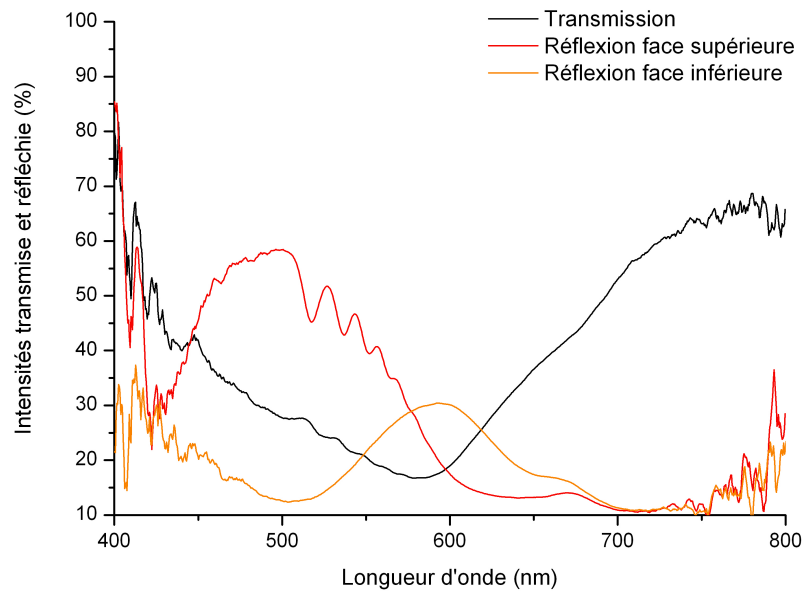


FIG. 2.19: Spectres en transmission et en réflexion du mélange BL094+RM257+IRG907 à 9% en réseau après exposition UV, épaisseur de cellule = $25 \pm 2 \mu\text{m}$.

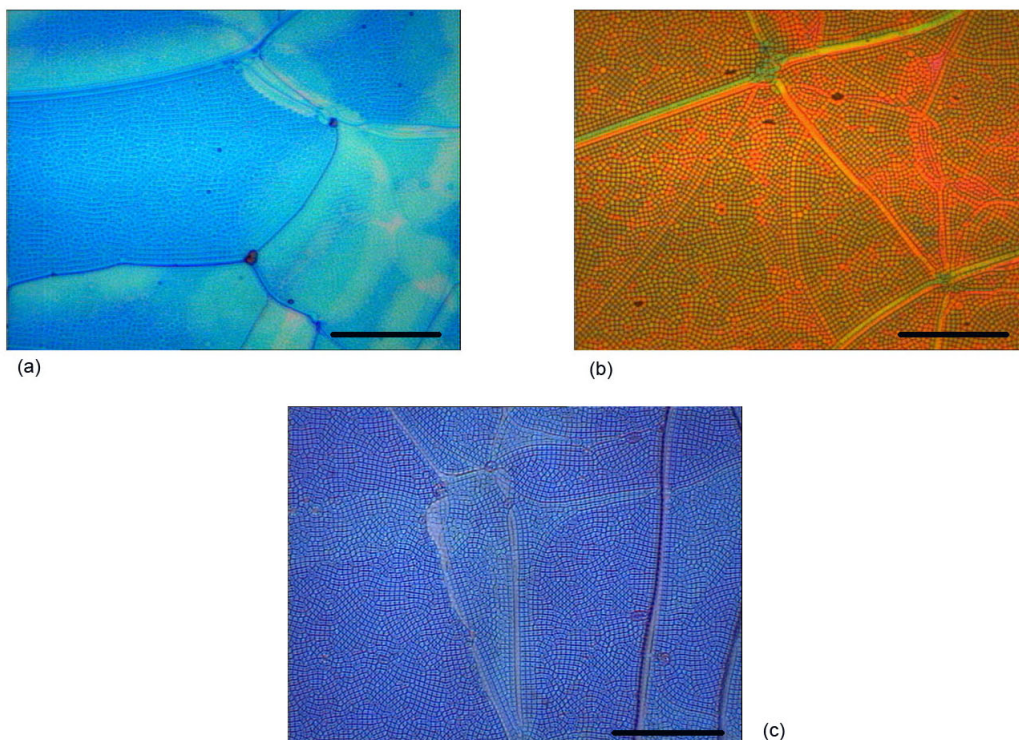


FIG. 2.20: Mélange à 9% en réseau, cellule $25 \mu\text{m}$, après gélification. Photographies prises en mode réflexion (a) face supérieure (b) face inférieure ; en mode transmission (c). Le trait indique $100 \mu\text{m}$.

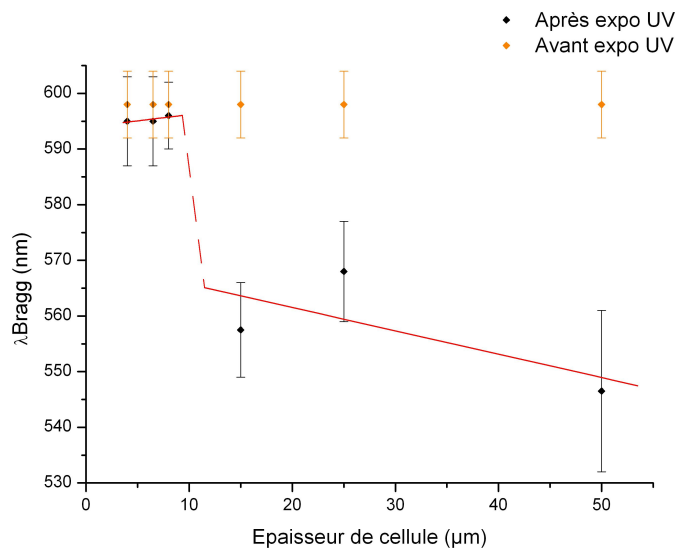


FIG. 2.21: Position centrale de la bande de réflexion après exposition UV en fonction de l'épaisseur de la cellule étudiée. Sont également reportées les valeurs obtenues avant exposition UV. Chaque valeur présentée est la moyenne de plusieurs zones d'analyse pour un minimum de trois cellules d'étude. Lissages linéaires petites épaisseurs : $y = 0,2245x + 593,95$, $R^2 = 0,6173$; grandes épaisseurs : $y = -0,4192x + 569,91$, $R^2 = 0,4942$.

Le spectre en transmission de la figure 2.19 est élargi mais montre une forme singulière. Les spectres en réflexion et les photographies indiquent des couleurs tranchées : la face supérieure a une teinte de réflexion fortement décalée vers le bleu ($\approx 480 \pm 10\text{nm}$), ce qui correspond à des longueurs d'onde nettement plus petites que celles caractéristiques du mélange BL094 ($\approx 549 \pm 5\text{nm}$) ; la face inférieure a une teinte de réflexion rouge, dont la valeur de λ_{Bragg} est très proche de celle du mélange avant exposition (légèrement décalée vers les petites longueurs d'onde : passage de $600 \pm 5\text{nm}$ avant exposition à $585 \pm 5\text{nm}$ après). Ce ne sont plus des teintes de réflexion déplacées de façon bien symétrique autour de la teinte de réflexion avant exposition UV comme pour les cellules moins épaisses. On remarque de plus une différence importante entre la quantité de lumière réfléchiée par chacune des faces, ce qui n'était pas le cas pour les cellules moins épaisses (cf. figure 2.13). Au vu de la forme du spectre en transmission, on aurait d'ailleurs pu s'attendre à une situation inverse concernant les quantités de lumière réfléchiée. En effet, une plus forte perte en transmission devrait être liée à un plus fort gain en réflexion, on se serait donc attendu à ce que la bande de réflexion de la face inférieure ait une profondeur plus importante que celle de la face supérieure car le spectre en transmission est plus creusé aux longueurs d'onde liées à la première bande de réflexion qu'à celles correspondant à la seconde.

Enfin, notons que les spectres de réflexion ne sont pas superposés comme pour le cas d'une épaisseur de cellule de $\approx 8\mu\text{m}$, nous sommes maintenant dans un cas d'étude où la longueur de pénétration de la lumière incidente est faible comparativement à l'épaisseur de la cellule.

Les damiers visibles sur les photographies de la figure 2.20 sont présents pour les épaisseurs supérieures ou égales à $15\mu\text{m}$ (pour les cellules de $15\mu\text{m}$ d'épaisseur, il n'y a présence de damiers que dans certaines zones des cellules, a priori les plus épaisses). Des études par MEB (figure 2.22)

montre que ce maillage à base carré est imprimé dans la morphologie du réseau polymère. Il a été vérifié que ce maillage est présent aussi bien dans les zones proches du substrat supérieur que du substrat inférieur.

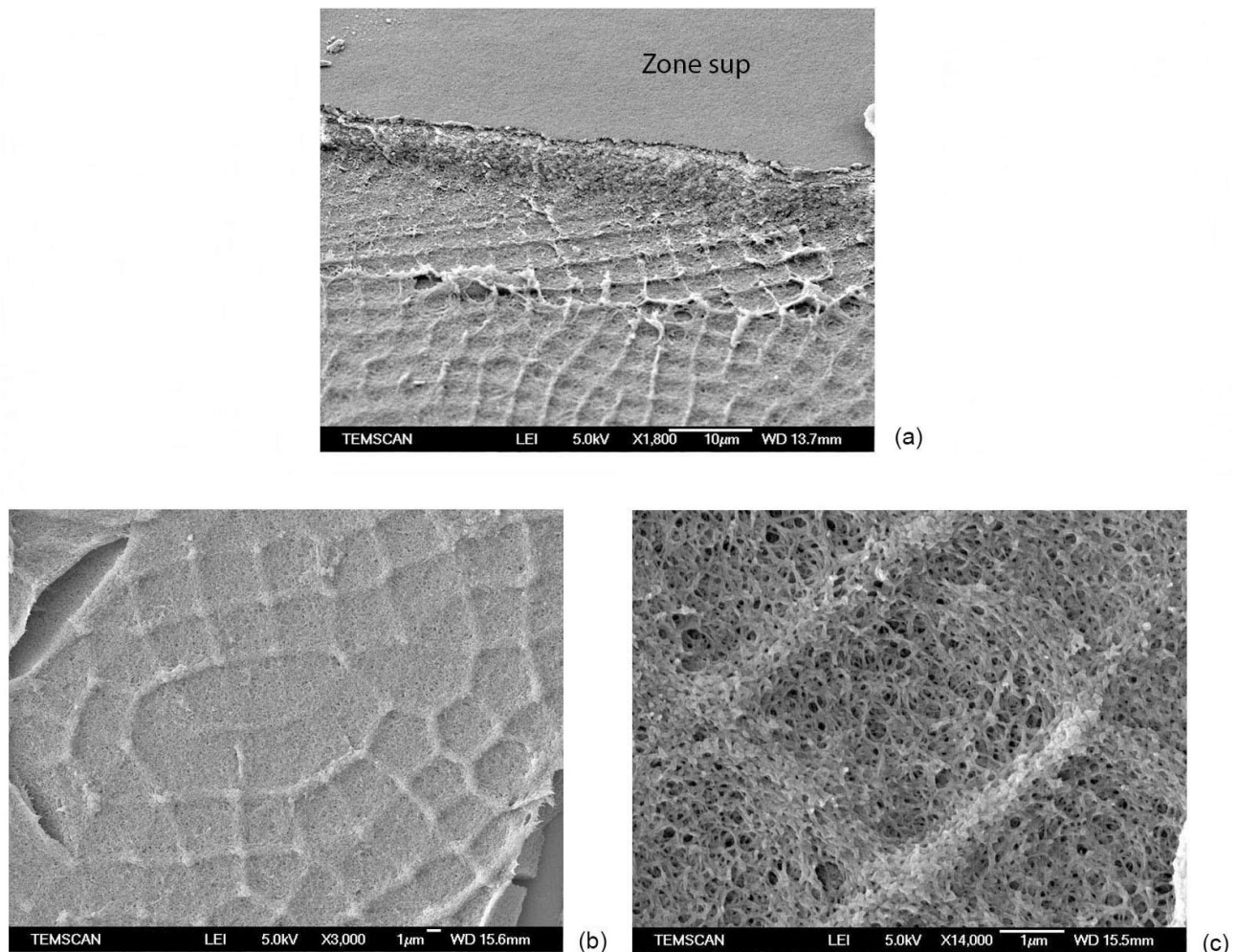


FIG. 2.22: Images du système à 9% en réseau dans des cellules de $25\mu\text{m}$ après gélification réalisées par MEB (a) Visualisation à 45° , « Zone sup » indique une partie proche du substrat supérieur avant ouverture de la cellule, son aspect uni est dû au dépôt d'un élément non identifié (n'appartient pas au réseau en tant que tel) ; une visualisation à 45° indique qu'il existe 45° entre la normale à l'échantillon et le canon à électrons, le détecteur d'électrons secondaires étant disposé latéralement à ces deux objets. (b) Visualisation normale à la cellule (il n'y a pas d'angle entre la normale à l'échantillon et le canon à électrons). (c) Visualisation agrandie d'un motif carré dans la même configuration que (b).

Des instabilités de ce type sont bien connues dans les systèmes à structure périodique unidimensionnelle tels que les CL cholestériques. A cause de son caractère unidimensionnel, la structuration cholestérique peut en effet facilement se courber en réponse à des champs extérieurs ou à des conditions aux limites particulières. Il en résulte des instabilités, dont l'organisation spatiale est parfois complexe, issues de la compétition entre plusieurs forces qui favorisent chacune des états de stabilité incompatibles. Les ondulations à une ou deux dimensions des plans cholestériques peuvent apparaître sous des actions mécaniques [69, 70], sous l'influence d'un champ électrique ou magnétique (instabilités électrohydrodynamiques) [71, 72, 73] ou encore sous l'ef-

fet de la température (ondulations thermiques et instabilités de convection) [74]. C.J. Gerritsma et P. Van Zanten rapportent même que des perturbations périodiques identiques peuvent être induites sur un même échantillon par un champ électrique, un gradient de température ou des déformations mécaniques [75]. Une condition d'apparition de ces instabilités est un pas hélicoïdal suffisamment faible : le système doit économiser plus d'énergie libre à créer les oscillations des plans cholestériques qu'à perdre complètement son caractère de torsion macroscopique.

Prenons en exemple le cas fortement étudié de l'application d'un champ électrique aux bornes d'une cellule contenant un CL à anisotropie diélectrique positive, dont les « plans » cholestériques sont parallèles aux substrats (texture planaire réfléchissante). L'application d'un champ électrique tend à aligner les molécules CL parallèlement au champ ($\Delta\epsilon > 0$), mouvement gêné par les forces d'ancrage aux surfaces. Dans l'hypothèse de forces d'ancrage infiniment grandes, W. Helfrich a montré que la structure cholestérique planaire se courbait suivant des oscillations sinusoïdales périodiques, d'amplitude maximale au centre de la cellule [71, 72]. B.I. Senyuk et al. ont montré que ces oscillations, qui peuvent être à une ou deux dimensions, étaient également observées dans des cellules à force d'ancrage finie, et à des tensions plus faibles que dans le cas proposé par W. Helfrich [76]. La dimension des oscillations dépend de plusieurs paramètres, dont l'épaisseur de la cellule. Ainsi que montré en figure 2.23 (a), à pas constant les instabilités bidimensionnelles apparaissent à plus forte épaisseur de cellule.

Il est possible de remarquer que les oscillations bidimensionnelles observées au microscope optique en transmission de la figure 2.23 (a), et représentées en coupe en (b), ressemblent fortement aux oscillations observées en transmission pour des cellules de $25\mu\text{m}$ présentées en figure 2.20 (c). Nous pouvons ainsi supposer que l'arrangement des mailles carrées de notre système correspond à celui présenté en figure 2.23 (b), c'est-à-dire que les coins des carrés d'une face sont situés aux centres des carrés de l'autre face.

On peut enfin reporté que les ondulations peuvent être gardées en mémoire par photopolymérisation [77].

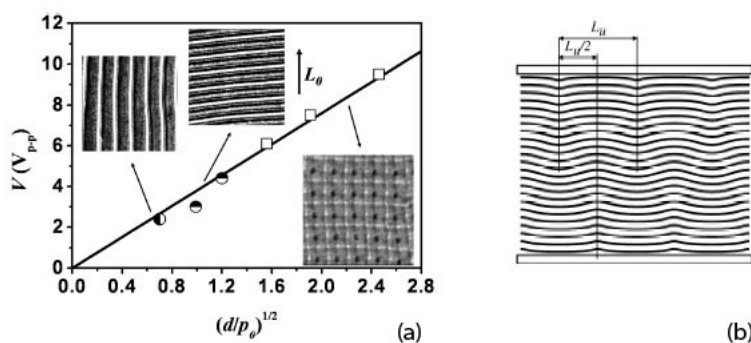


FIG. 2.23: Instabilités diélectriques de mélanges cholestériques à anisotropie diélectrique positive. (a) Tension seuil en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et de l'inverse du pas, issu de [77]. Le vecteur L_0 correspond à la direction d'alignement des cellules. (b) Reconstruction schématique des ondulations bidimensionnelles du maillage carré vu en coupe, issu de [78]. Les lignes horizontales sont séparées d'un demi-pas cholestérique.

La figure 2.24 présente des instabilités pouvant subvenir dans les cholestériques, d'après un article de revue de R.D. Kamien [79].

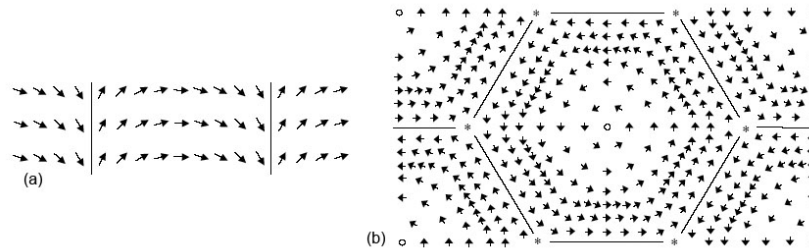


FIG. 2.24: Instabilités pouvant subvenir dans les cholestériques (a) maillage à bande (b) maillage hexagonal, tirés de [79].

Le graphique 2.25 montre l'évolution de la valeur de la périodicité spatiale des ondulations à maille carrée obtenues dans notre système en fonction de l'épaisseur de la cellule étudiée. Une dépendance linéaire peut être observée. Ces valeurs proviennent de mesures réalisées sur des photographies, prises par microscope optique, et sur des images MEB à l'aide du logiciel Digital Micrograph, Gatan. Les auteurs présentant des résultats sur des oscillations bidimensionnels dans des CL cholestériques font parfois état de la dépendance de la périodicité spatiale des instabilités à l'épaisseur de la cellule, souvent dans le cadre des études sous champ électrique ou magnétique. L'équipe de J.P. Hurault indique une dépendance à l'épaisseur de la cellule en $d^{1/2}$ ainsi qu'une dépendance au pas cholestérique en $p^{1/2}$ [80]. Cette dépendance en puissance 1/2 est retrouvée chez d'autres auteurs [77, 78]. La dépendance à l'épaisseur de cellule est ici en $d^{1/6}$.

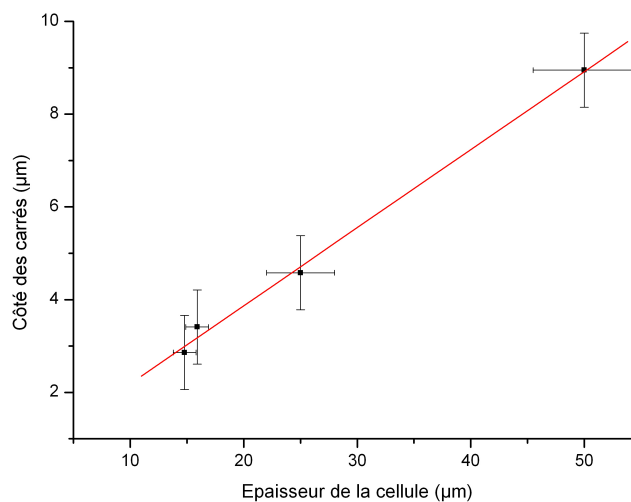


FIG. 2.25: Côté des instabilités à maille carré en fonction de l'épaisseur de la cellule. Chaque point correspond à la moyenne d'une quinzaine d'analyses effectuées sur chacune des deux à trois cellules examinées. La droite tracée a pour équation $y=0,17x+0,53$, avec un coefficient de détermination égal à $R^2=0,997$.

Après ce bref exposé concernant l'apparition de frustrations dans des systèmes cholestériques induites par diverses forces extérieures, il est possible d'avancer que les instabilités observées dans notre système à des épaisseurs supérieures à $15\mu\text{m}$ sont dues à une compétition entre l'alignement planaire des plans cholestériques et un mécanisme visant à une orientation contradictoire. Or il n'est appliqué aucune action extérieure au système sauf l'exposition UV, dont nous nous sommes assurés qu'elle ne générerait pas d'élévation significative de température. Cette exposition UV n'engendre finalement que deux actions internes au mélange, à savoir une diffusion des espèces (dû à l'absorption UV du BL094) et une polymérisation d'espèces réactives. Une seule de ces réactions apporte réellement un mouvement au sein du mélange : la diffusion des espèces. La force contradictoire à l'alignement planaire pourrait donc être cette diffusion, qui doit apporter un effet particulier - par exemple un phénomène de contraction / dilatation de l'organisation dans l'épaisseur de la cellule [81] - car la production d'instabilités dans ces conditions est à notre connaissance un cas sans précédent dans la littérature.

2.3.2.2 Influence de paramètres extrinsèques

Nature de la surface sous l'échantillon pendant l'exposition UV. Des expériences ont été réalisées avec une surface réfléchissante (miroir) ou bien absorbante (carton noir) sous la cellule étudiée lors de l'exposition UV. Ainsi que le fait justement remarquer N. Stephenson et collaborateurs [82] après modélisation de la photopolymérisation de systèmes monomériques, il existe un avantage significatif à utiliser une surface réfléchissante sous la cellule lors de l'illumination UV : le taux d'initiation du photoinitiateur du côté opposé à l'entrée des UV est augmenté et le temps pour qu'il y ait consommation de 99% en photoinitiateur est diminué. Cet avantage est pourtant réduit si un des constituants absorbe la lumière utile pour la photopolymérisation. Cela a en effet pour conséquence de retarder les temps d'initiation et de consommation des photoinitiateurs. Il est même fait état qu'à de forts taux d'absorption, les fronts d'initiation⁷ n'atteignent pas la partie inférieure de la cellule (cette théorie étant bien sûr un cas extrême d'absorption, valide de plus pour des échantillons épais).

Les expériences réalisées pour des cellules ehc de 4 et $8\mu\text{m}$ d'épaisseur et une concentration en diacrylate de 9% en masse indiquent qu'il existe effectivement une dépendance des phénomènes à la réflectance de la surface sous l'échantillon, bien que sensible. Nous obtenons en effet une bande de réflexion plus large et moins profonde ainsi que des pertes par diffusion de la lumière incidente plus prononcée dans le cas d'un matériau absorbant sous la cellule, par rapport à un matériau réflecteur, comme nous pouvons le constater d'après les données du tableau 2.1.

⁷Dans l'hypothèse que les surfaces d'onde de la lumière UV incidente soit planes, les photoinitiateurs de la surface supérieure sont tous excités au même instant. Il est alors possible de définir des « fronts d'initiation » qui se propagent dans l'épaisseur de la cellule de diverses façons suivant les caractéristiques du mélange.

<i>Matériau utilisé</i>	<i>Profondeur de bande (%)</i>	<i>Largeur à mi-hauteur (nm)</i>	<i>Pertes par diffusion (%)</i>
Réflecteur	25±2	210±9	7±2
Absorbant	21±2	220±9	11±2

TAB. 2.1: Caractéristiques spectrales après gélification du mélange étudié à 9% en masse de monomère suivant la nature de la surface sous l'échantillon lors de l'exposition UV. Epaisseur de cellule : $8\mu\text{m}$.

Ces résultats indiquent qu'une partie de la lumière UV traverse l'épaisseur de la cellule et est réfléchiée par un matériau réflecteur. Dans ce cas d'étude, cette source UV secondaire doit atténuer la diffusion des monomères vers la partie supérieure de la cellule et est donc à l'origine d'un gradient de concentration en réseau moins tranché, i.e. d'une distribution de pas moins étalée dans l'épaisseur. La relation qui lie un plus grand élargissement à une profondeur de bande moins importante semble naturellement provenir de la distribution de pas : pour un nombre de pas plus important à même épaisseur de cellule, il existe moins de tours d'hélice associés à chaque pas, ce qui implique une profondeur moins importante. Il est en effet connu que pour des films cholestériques tels que le rapport entre l'épaisseur de la cellule et la pas d/p est inférieur ou égal à 10 la profondeur de la bande de réflexion est réduite (comparativement à ceux où $d/p > 10$ pour lesquels la limite théorique de ΔI est 50%) [83].

Concernant les pertes par diffusion plus prononcées dans le cas d'un matériau absorbant, cela est peut-être lié à la morphologie intrinsèque des fibres du réseau. Peut-être que les fibres du réseau ont des dimensions plus proches des longueurs d'onde du visible lorsque le matériau sous la cellule lors de l'exposition UV est absorbant que lorsqu'il y a un retour de la lumière UV par la face inférieure de l'échantillon. En effet, lorsque les dimensions de fibrilles sont proches des longueurs d'onde d'observation, un phénomène de diffusion apparaît [45].

Pour toutes les autres expériences présentées dans ce chapitre, la gélification asymétrique des systèmes étudiés est toujours réalisée avec un matériau absorbant sous la cellule, ce qui permet de bien séparer les cas de gélification symétrique et asymétrique.

Puissance UV. Les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de la puissance UV sur les caractéristiques spectrales du gel pour un pourcentage de 9% en monomère et une épaisseur de cellule de $8\mu\text{m}$ sont les suivants :

Les caractéristiques spectrales des systèmes sont similaires pour une exposition UV à 0,01 ou à 0,1 mW.cm^{-2} (cf. figure 2.12 pour le spectre en transmission du cas 0,1 mW.cm^{-2}). Pour une exposition UV à 0,77 mW.cm^{-2} , la bande de réflexion est plus élargie qu'à plus faible puissance UV, avec une plus faible profondeur (ce qui va de pair comme nous l'avons déjà signalé). Ces résultats sont résumés dans le tableau 2.2.

<i>Puissance UV ($mW.cm^{-2}$)</i>	<i>Profondeur de bande (%)</i>	<i>Largeur à mi-hauteur (nm)</i>
0,01	20±2	223±9
0,1	21±2	220±9
0,77	18±2	231±9

TAB. 2.2: Caractéristiques spectrales après gélification du mélange étudié à 9% en masse de monomère suivant la puissance UV utilisée. Epaisseur de cellule : $8\mu m$.

Les avis sont assez partagés sur l'influence de la puissance UV sur la morphologie du réseau. Suivant les cas, une faible puissance UV produit des réseaux plus denses, à faible taille moyenne de pores [67], ou moins denses, à importante taille moyenne de pores [37, 44]. Dans l'hypothèse d'une morphologie de réseau dépendante de la compétition entre réaction et diffusion, plus la puissance UV est forte, plus le taux de polymérisation est important (le nombre de chaînes polymère initiées et donc le nombre de chaînes polymère terminées sont augmentés [37]), donc l'importance de la diffusion des monomères est moindre [55]. Les bandes de réflexion après exposition à plus fortes puissances UV devraient donc être moins élargies qu'à plus faibles puissances UV, ce qui n'est pas visualisé dans notre cas d'étude. Rappelons-nous toutefois que les expériences réalisées ici ont été limitées à $0,77 mW.cm^{-2}$ en puissance UV. Une perspective serait de polymériser notre système à des puissances UV plus importantes, afin de voir son influence sur l'élargissement de la bande de réflexion, tout en contrôlant la montée de température de l'échantillon induite par l'illumination.

Nous pouvons néanmoins déduire de ces expériences préliminaires que la diffusion des monomères doit être rapide, de par le constat de faible influence de la puissance UV sur l'élargissement pour des puissances UV aussi différentes (facteur de 77 entre les puissances extrêmes). On pourra par exemple s'en convaincre grâce à l'article de H. Guillard et coll. [55] où, pour un système comparable au nôtre, l'élargissement de la bande de réflexion est sensible au passage d'une puissance UV de $0,06$ à $0,6 mW.cm^{-2}$ (facteur 10).

ITO, polyimide et brossage. Afin de s'assurer que les comportements du système étudié n'étaient pas dépendants d'une interaction cachée avec les cellules ehc (avec le polyimide utilisé par exemple), des manipulations ont été réalisées avec des cellules « maison ». Ont été utilisés des substrats de verre ITO, recouverts d'une solution diluée de polyimide PI2555 (5% dans le solvant N-Méthyl Pyrrolidone-2) par spin-coating. Ces substrats ont ensuite été brossés, puis assemblés en montage anti-parallèle (directions de brossage à 180°) avec des cales de différentes épaisseurs (6, 15 ou $40\mu m$).

Différentes conditions de polymérisation ont été réalisées, et les résultats sont comparables à ceux obtenus avec les cellules ehc ainsi que cela est présenté en annexe B.

2.3.3 Gélification symétrique

Ce cas a été traité dans l'objectif de voir l'influence d'une double exposition sur les caractéristiques spectrales des gels - notamment sur l'élargissement des bandes de réflexion, ceci sous

l'hypothèse *ab initio* d'un gradient de structure provenant d'un gradient d'illumination. Ce type d'exposition a été réalisé en utilisant deux bancs UV similaires, positionnés de façon à ce que la cellule irradiée reçoive $0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$ sur chaque face.

Influence de la concentration en monomère. Dans un objectif de comparaison avec les résultats présentés en figures 2.9 et 2.10, une exposition symétrique a été réalisée pour des concentrations en monomère de 3,8 à 70% en masse, pour des épaisseurs de cellule d'environ $8 \mu\text{m}$. La figure 2.26 présente la variation de la largeur de la bande de réflexion suivant le pourcentage massique en monomère.

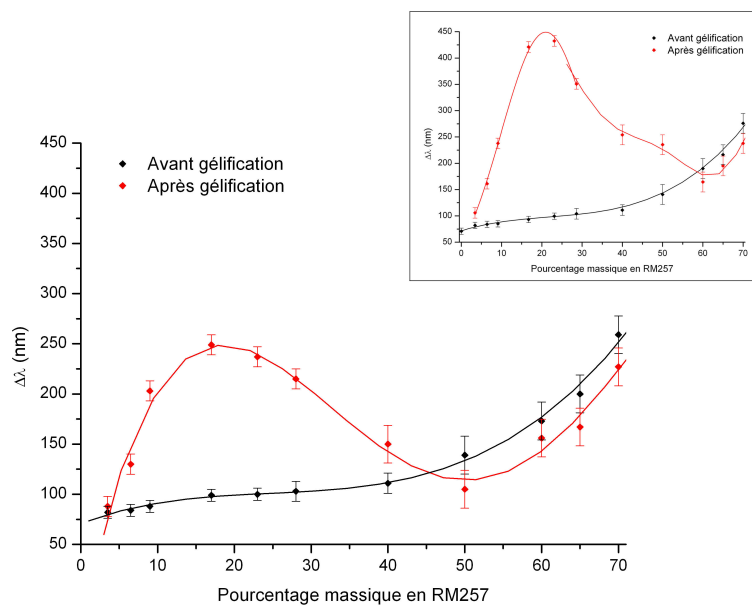


FIG. 2.26: Influence de la concentration en RM257 sur la largeur à mi-hauteur de la bande de réflexion du mélange BL094+RM257+IRG907 dans le cas d'une exposition UV symétrique. Epaisseur des cellules : $8 \mu\text{m}$. Lissage polynomial de puissance 5 pour la courbe après gélification ; de puissance 3 pour la courbe avant gélification.

Ce graphique permet de mettre en avant le fait que l'exposition symétrique du système d'étude a une forte influence sur les valeurs d'élargissement, qui sont nettement moins prononcées que pour une exposition asymétrique. Il est de plus possible de remarquer que pour les concentrations moyennes (40 à 50% en masse) l'élargissement est très proche de sa valeur avant gélification, et même inférieur pour les concentrations supérieures à 45% en monomère, ce qui est différent de ce que l'on obtenait dans le cas d'une exposition asymétrique (valeur de $\approx 58\%$).

Ces faibles valeurs d'élargissement indiquent que le gradient de réseau pour une exposition symétrique n'est pas comparable à celui obtenu après exposition asymétrique. Deux gradients doivent être présents ici, partant de l'extérieur de la cellule pour se rejoindre au centre, ce qui implique que l'élargissement à une concentration en monomère donnée est nécessairement plus faible que celui du cas asymétrique, où le gradient de pas peut s'exprimer dans toute l'épaisseur de la cellule. Nous nous sommes intéressés aux valeurs d'élargissement obtenus dans le cas symétrique par rapport à ceux obtenus dans le cas asymétrique : il s'avère que les premiers sont

supérieurs à ceux du cas asymétrique divisés par 2 pour toutes concentrations (supérieurs de 10 à 40%). Les gradients de réseau s'expriment donc différemment dans les deux cas d'exposition et celui du cas symétrique ne peut être déduit trivialement du cas asymétrique.

Il est de surcroît intéressant de comparer les caractéristiques spectrales après gélification symétrique d'une cellule de $8\mu\text{m}$ et après gélification asymétrique d'une cellule de $4\mu\text{m}$ (9% en monomère). Des résultats proches sont en effet obtenus ainsi que le montre le tableau 2.3.

<i>Cas d'étude</i>	$\Delta\lambda$	ΔI
$4\mu\text{m}$ asymétrique	$162 \pm 10\text{nm}$	24%
$8\mu\text{m}$ asymétrique	$220 \pm 9\text{nm}$	23%
$8\mu\text{m}$ symétrique	$159 \pm 9\text{nm}$	24,5%

TAB. 2.3: Largeur à mi-hauteur et profondeur de la bande de réflexion des cas d'étude présentés, après une exposition UV à $0,1\text{ mW.cm}^{-2}$ pendant 30 minutes.

Cette double exposition pourrait ainsi plus ou moins s'apparenter à une exposition simple de cellules de $4\mu\text{m}$ d'épaisseur. Or, le point d'inflexion de la courbe est atteint pour environ 18%, ce qui est proche mais néanmoins différent du cas de gélification asymétrique (où cette valeur est 21%). Il est donc possible que ce point d'inflexion soit effectivement lié à l'épaisseur de la cellule, comme cela est suggéré au paragraphe 2.3.2.1.

Il est intéressant de remarquer que le fait que la concentration en monomère pour laquelle $\Delta\lambda$ est égale à sa valeur avant exposition UV soit inférieure dans le cas symétrique par rapport au cas asymétrique semble également dépendre de l'épaisseur de la cellule étudiée. En gardant l'analogie « $8\mu\text{m}$ symétrique » / « $4\mu\text{m}$ asymétrique », il paraît en effet cohérent que la concentration en une espèce nécessaire à atteindre une saturation soit plus faible lorsque l'épaisseur de cellule est réduite.

Le graphique comparant la position centrale de la bande de réflexion avant et après gélification symétrique n'est pas reporté car il est tout à fait comparable à celui obtenu pour une gélification asymétrique (courbe après exposition légèrement en dessous de celle avant exposition).

Enfin, comme cela a été réalisé dans le cas d'exposition asymétrique, la dépendance des longueurs d'onde de réflexion en température a été examinée, cf. figure 2.27. L'échelle est différente de celle du cas asymétrique car les variations en longueurs d'onde sont nettement plus resserrées dans le cas présent. Le fait que les deux courbes après gélification soient distinctes est a priori lié aux variations inévitables et attendues dans le spectre d'émission des deux bancs.

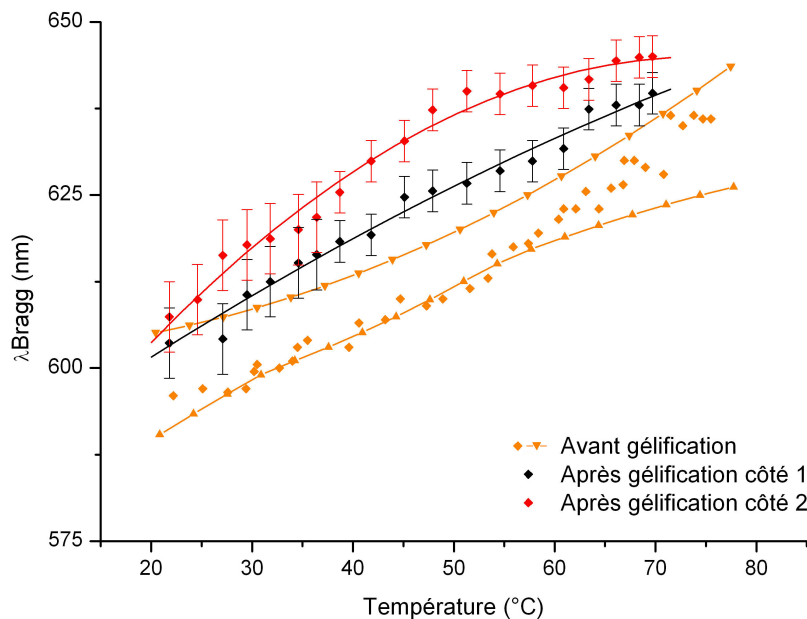


FIG. 2.27: Variation en température des longueurs d'onde de réflexion du mélange à 9% en monomère après gélification symétrique ainsi qu'avant gélification. Les lissages des courbes après gélification sont des fonctions polynomiales de puissance 2. Voir les commentaires de la figure 2.17 concernant les données liées au mélange avant gélification pour l'explication des trois différentes séries de points oranges.

Ce graphique présente des comportements en température différents de ceux du cas asymétrique (fig 2.17). En effet, les variations de λ_{Bragg} sont ici toutes effectuées vers les longueurs d'onde croissantes, contrairement à la variation de la zone la plus riche en réseau du précédent cas. Ceci semble indiquer que la morphologie du gel symétrique est différente de celle de la partie supérieure du gel asymétrique. La distribution locale entre les molécules CL non réactives et le réseau est sans doute différente à cause de densités en réseau distinctes dans les deux cas. Les températures de transition de phase des deux courbes du mélange gélifié sont proches l'une de l'autre et sont légèrement inférieures à celle du mélange avant réticulation et de la partie supérieure du gel après exposition asymétrique. Ceci est un indice de plus pour affirmer que la densité en réseau est plus faible en situation symétrique que celle de la partie supérieure du gel asymétrique.

Ces considérations sur les densités respectives du gel après exposition symétrique ou asymétrique correspondent aux conclusions tirées après visualisation des images MET de sections transverses des gels, présentées au paragraphe 2.3.5.

2.3.4 Filtrage de la lumière UV provoqué par le constituant CL

Etant donné le caractère d'absorption UV du mélange BL094, nous avons réalisé des expériences de filtrage de la lumière par ce constituant dans le but de contrôler l'élargissement de la bande de réflexion tout en réalisant une gélification de notre système. Les longueurs d'onde dans l'UV non absorbées par le constituant pourront en effet toujours exciter les molécules de photoinitiateur ainsi que l'on peut le voir sur la figure 2.28 où sont reportés les spectres d'absorption

du photoinitiateur et du mélange BL094 et le spectre d'émission du banc UV (ne pas prendre en compte les échelles, en unités arbitraires, mais seulement la position des pics en longueur d'onde).

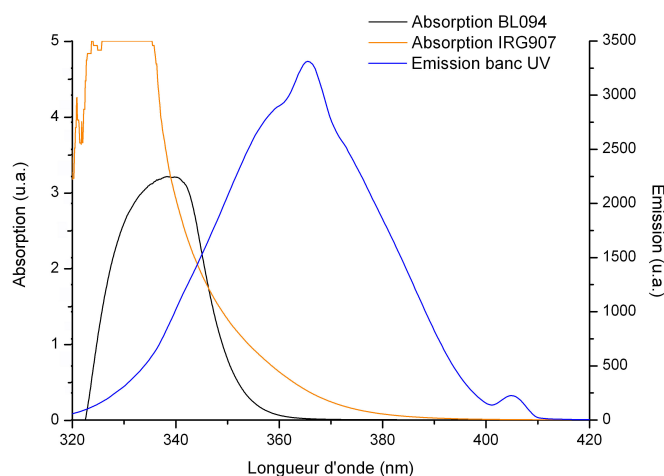


FIG. 2.28: Absorption du mélange non réactif BL094 et du photoinitiateur IRG907. Ces mesures d'absorption ont été réalisées en utilisant des tubes de quartz, chaque espèce étant diluée dans de l'acétone (le quartz et le solvant utilisé ne sont pas absorbants aux longueurs d'onde pertinentes). La concentration en IRG907 est trop importante vis-à-vis de l'efficacité d'absorption de ce constituant, ce qui induit une saturation du spectrophotomètre entre 325 et 335nm. Emission du banc UV utilisé pour les réactions de polymérisation. Notez le pic d'émission maximale centré sur 365nm.

Les cellules d'étude (9% en monomère) ont été irradiées avec une cellule remplie du mélange CL BL094 (« cellule filtre ») plaquée sur celles-ci, côté UV bien entendu. Il a été vérifié que le système se transformait en gel, tout en montrant un élargissement de la bande de réflexion fortement réduit (par rapport au cas sans filtre). Le gel présente toujours une distinction de réflexion entre les deux faces, et ceci de façon similaire au cas de gélification sans filtre (petites longueurs d'onde de réflexion en face supérieure). Pour différentes épaisseurs de cellule filtre, il s'avère que l'élargissement du système après gélification varie. Il existe en fait une décroissance linéaire de $\Delta\lambda$ avec l'épaisseur de la cellule filtre, avec $\Delta\lambda$ qui varie de 180 à 100nm lorsque l'épaisseur du filtre change de 4 à 44 μm [84]. Pour une épaisseur de cellule filtre de 54 μm , la bande de réflexion du système après gélification est non élargie après exposition UV (voir figure 2.29). Cette dépendance de $\Delta\lambda$ du gel à l'épaisseur de la cellule filtre est sans nul doute en partie due à l'influence de l'épaisseur de matériau absorbant traversée sur l'absorption de celui-ci ainsi que le montre la loi de Beer-Lambert, où l'absorbance A d'une espèce est définie par :

$$A = \epsilon lc \quad (2.3)$$

ϵ étant le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l l'épaisseur de matériau traversé (en cm) et c la concentration molaire en matériau absorbant (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

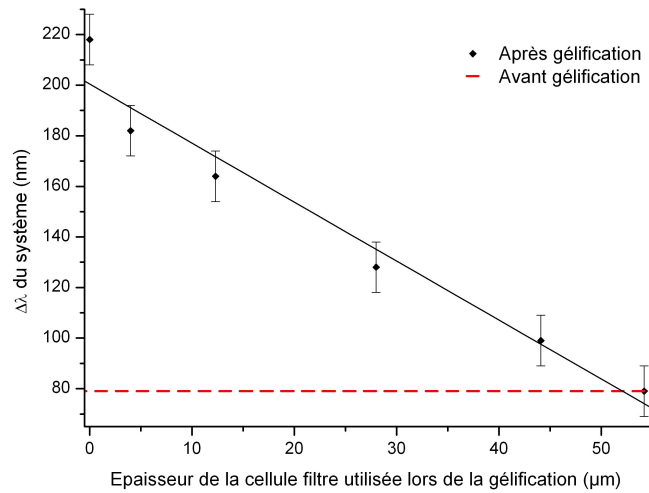


FIG. 2.29: Variation de la largeur $\Delta\lambda$ du système à 9% en monomère après gélification en fonction de l'épaisseur de la cellule filtre de BL094 positionnée dessus lors de l'exposition UV. La valeur de $\Delta\lambda$ avant gélification est indiquée pour mémoire. Chaque valeur présentée est la moyenne de plusieurs zones d'analyse pour un minimum de deux cellules d'étude ; les spectres à l'origine de ces valeurs ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre Visible IDIL.

Une illustration macroscopique du phénomène est présentée en figure 2.30 : un filtre-escalier, constitué de plusieurs épaisseurs du cholestérique filtrant (2.30 (a)), est positionné sur une cellule de grandes dimensions, que nous pouvons visualiser après polymérisation en 2.30 (b). Les différentes teintes de vert réfléchies par la cellule d'étude montrent bien que le gel réalisé ne possède pas la même signature spectrale (le même élargissement de la bande de réflexion) suivant l'épaisseur du filtre UV traversée [85].

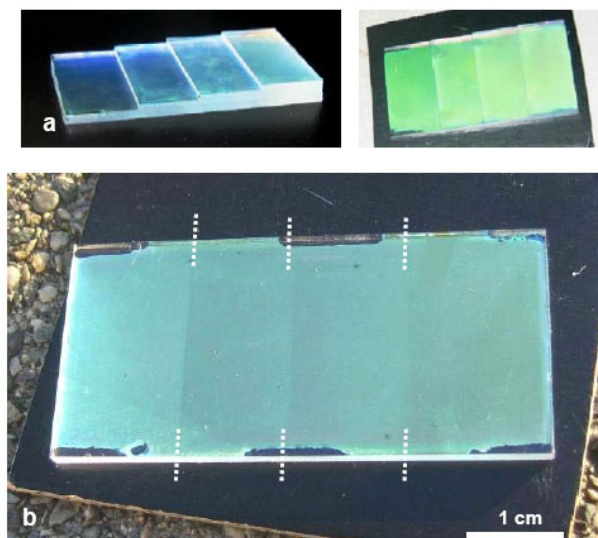


FIG. 2.30: (a) Filtre-escalier de BL094 (cellule à gradient d'épaisseur) : vue latérale (gauche) et du dessus (droite). (b) Cellule maison de grandes dimensions (2,6 x 5,2 cm) du mélange à 9% en monomère, après gélification asymétrique avec le filtre-escalier positionné dessus. Les lignes de séparation correspondant aux interfaces entre deux marches consécutives de l'escalier sont visibles, elles sont partiellement soulignées par des lignes pointillées sur la photographie.

2.3.5 Etude structurale par Microscopie Electronique en Transmission

L'étude par Microscopie Electronique à Transmission (MET) de sections transverses de systèmes gélifiés après extraction des molécules CL non réactives permet de visualiser la distribution du réseau polymère dans l'épaisseur du film.

Plusieurs protocoles expérimentaux ont été utilisés, avant de déterminer la meilleure façon de procéder avec le présent système :

- Une cellule est tout d'abord plongée dans de la vapeur d'azote liquide afin de pouvoir la fractionner facilement avec une pointe diamant en deux parties de dimensions voisines.
- Une demi-cellule est ensuite immergée dans un mélange de résine LR White, assez fluide, et de cyclohexane (50 : 50) afin d'éliminer les molécules CL non réactives et de les remplacer par de la résine. Puis la demi-cellule est immergée dans la résine LR White pure, afin de continuer et finir la première étape. La demi-cellule imbibée de résine est ensuite portée à 80°C dans une étuve, afin de polymériser la résine utilisée.
- La demi-cellule est ouverte délicatement, à température ambiante. Il convient alors de différencier les deux substrats : le « supérieur », celui qui était le plus proche des UV lors d'une exposition asymétrique, de l'« inférieur ». Après séparation des deux substrats, le réseau polymère renforcé par de la résine peut en effet être attaché à un seul des substrats ou bien aux deux.
- La matière présente sur un des substrats est prélevée et est enrobée dans une seconde résine, qui est alors polymérisée en température. Ce volume de matière peut finalement être coupé en fines sections transverses par ultramicrotome. Ces fines tranches ont généralement 80nm d'épaisseur et sont ensuite directement visualisables au MET.

Ces études sont originales car elles proposent de conserver une distribution non homogène de réseau polymère en transférant ce dernier dans un système solide après polymérisation. La distribution en réseau est certainement affectée par ce procédé de fabrication mais deux considérations nous indiquent qu'elle reste tout de même bien conservée après transfert dans un système fort différent : les images de la figure 2.31 montrent en effet que la distribution observée correspond à ce qui était déduit des expériences présentées aux paragraphes antérieurs, et les sections transverses obtenues ont des épaisseurs proches de celles des gels avant manipulation (est observé une légère contraction de volume dans l'épaisseur). En comparaison avec le peu d'études préalablement réalisées sur des gels de CL par MET [86, 87], ces résultats sont novateurs car ils montrent qu'il est possible de figer une structure molle - le gel - en la privant de sa composant fluide - le CL - tout en maintenant sa distribution complexe.

La figure 2.31 montre les sections transverses obtenues dans divers cas présentés aux paragraphes précédents (concentration en monomère : 9%) : (a) et (b) cellules de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur, (a) gélification asymétrique (b) gélification symétrique ; (c) cellule de $4\mu\text{m}$ d'épaisseur, gélification asymétrique.

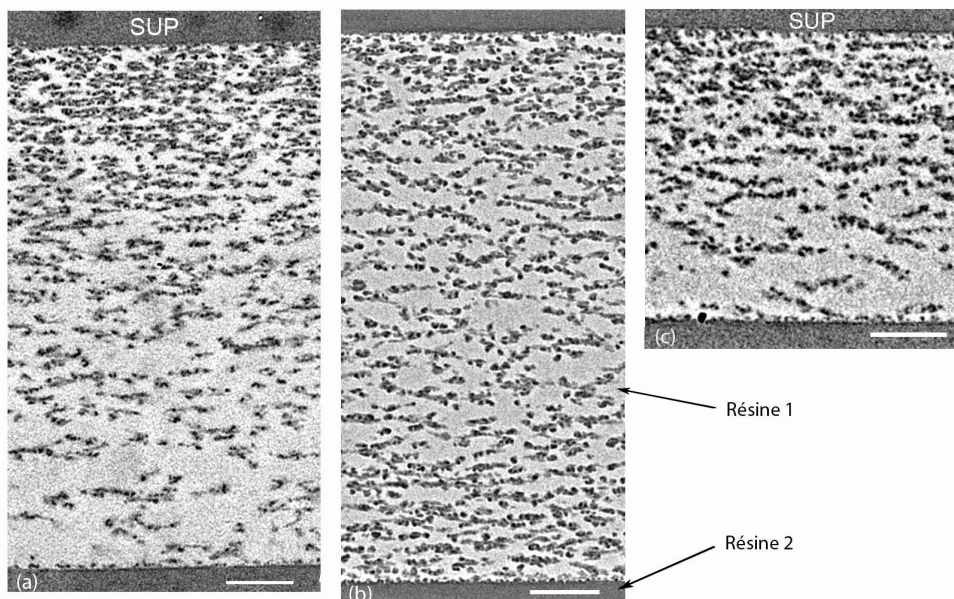


FIG. 2.31: Sections transverses du réseau polymère de systèmes à 9% en monomère. (a) cellule de $8\mu\text{m}$, après gélification asymétrique, (b) cellule de $8\mu\text{m}$, après gélification symétrique, (c) cellule de $4\mu\text{m}$, après gélification asymétrique. La barre indique $1\mu\text{m}$. SUP indique la face supérieure, par laquelle la lumière UV a pénétré la cellule dans les cas d'irradiation asymétrique. Résine 1 : résine LR White, résine 2 : seconde résine utilisée, permettant le maniement du réseau renforcé de la première résine.

L'image (a) permet de visualiser le gradient de concentration dans l'épaisseur de la cellule : le réseau est nettement plus dense dans la partie supérieure de la cellule que dans la partie inférieure. L'image (b) - cas symétrique - permet de visualiser deux gradients de concentration plutôt discrets, qui partent chacun des bords de la cellule et laissent le centre de la cellule un peu plus pauvre en réseau. L'image (c), cellule de $4\mu\text{m}$ après gélification asymétrique, mise en regard de l'image (b) montre qu'il existe une certaine ressemblance entre ces deux cas, ainsi que cela avait été soulevé

au paragraphe 2.3.3. d'après l'étude des caractéristiques des bandes de réflexion. Les densités en réseau semblent toutefois dissemblables. Cette distinction peut être expliquée par les contractions de volume dues à la préparation des sections transverses mais également à cause des échelles de comparaison qui ne sont pas identiques (ces images présentent des zones ponctuelles de quelques micromètres tandis que les analyses spectrales sont réalisées sur des régions de plusieurs centaines de micromètres). On pourra de plus remarquer que les images (a) et (c) sont proches l'une de l'autre, l'image (c) étant à première vue une réduction homothétique de la première.

Ces images de sections transverses peuvent être mises en parallèle avec une visualisation par MEB des fibres du réseau dans le cas d'étude classique (9% en monomère, exposition à $0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$ pendant 30 minutes, $8 \mu\text{m}$), afin de compléter notre connaissance du système. Ces images sont obtenues après extraction des molécules CL non réactives (bain dans du cyclohexane pendant une 1/2 journée). Après ouverture de la cellule utilisée pour la caractérisation présentée en figure 2.32, le réseau était principalement attaché à la face supérieure. Les images MEB suivantes montrent donc la morphologie du réseau dans sa partie supérieure.

Les images 2.32 (a) et (b) montrent la structure du réseau dans un plan parallèle à celui du substrat. Les images (c) et (d) montrent la structure du réseau dans un plan perpendiculaire à celui du substrat, ayant été réalisées sur la partie verticale d'une marche dans le volume de réseau (voir schéma). Ces images présentent donc une coupe transversale du réseau, ce qui nous permet de visualiser l'empreinte laissée par la structure cholestérique comme cela est mis en évidence par les traits parallèles sur l'image (d).

Le réseau observé est poreux, comme attendu, et est constitué de courtes fibres dont l'arrangement mutuel garde l'empreinte cholestérique. En effet, ainsi que cela est visible sur l'image (b), les fibres polymère ne sont pas parallèles les unes aux autres mais présentent un angle entre elles, qui semble évoluer dans l'épaisseur.

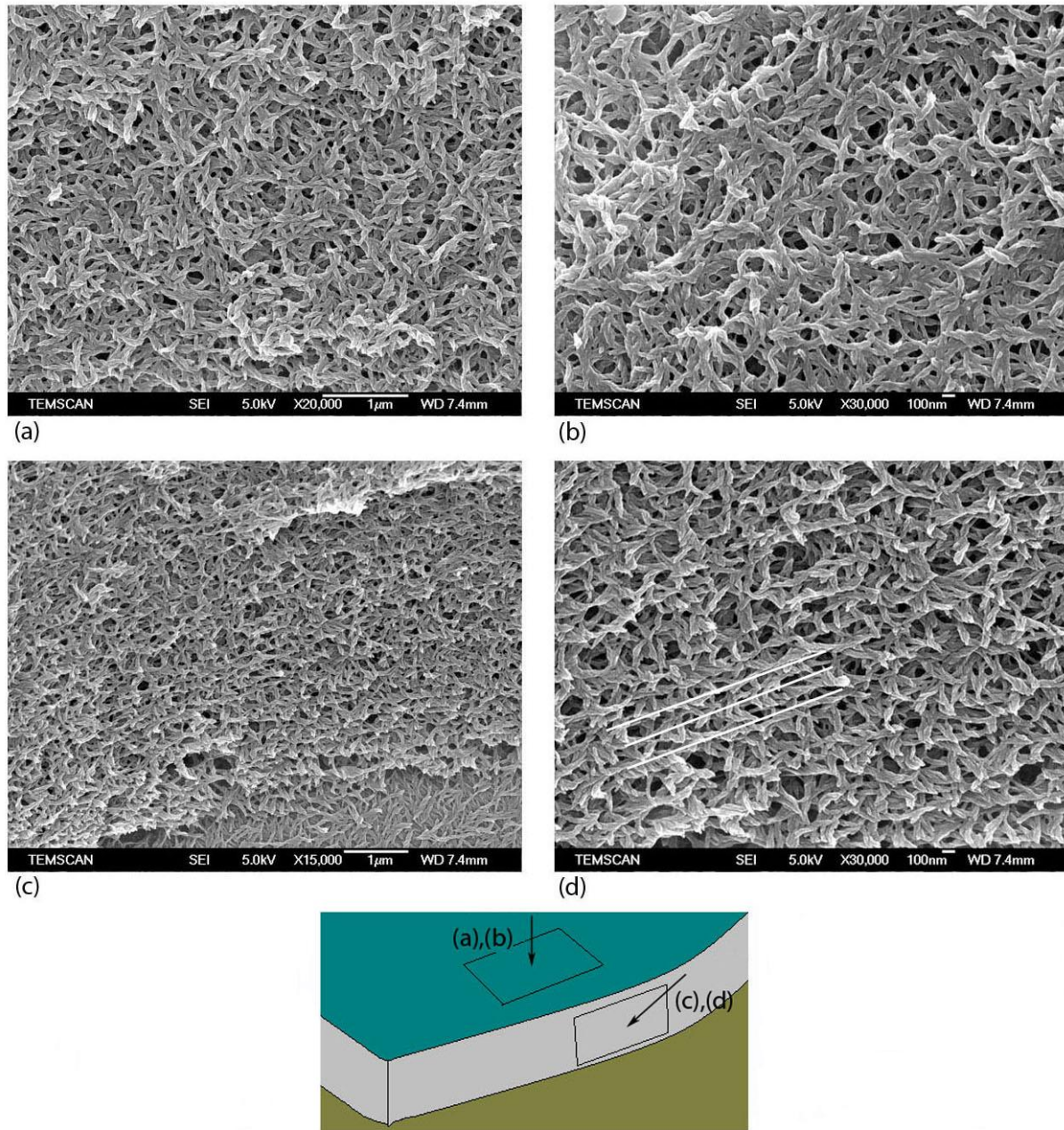


FIG. 2.32: Morphologie du réseau polymère du système à 9% en monomère, cellule de $8\mu\text{m}$, après gélification asymétrique. (a) et (b) plan de l'image parallèle aux substrats, (b) zoom de l'image (a); (c) et (d) plan de l'image perpendiculaire aux substrats, (d) zoom de l'image (c).

La figure 2.33 montre quant à elle une section transverse MET d'une cellule de $25\mu\text{m}$ après gélification asymétrique. Il est possible d'y distinguer des ondulations dans la morphologie en volume du réseau (mis en évidence sur le graphique), qui rappellent fortement les ondulations sinusoïdales observées dans l'étude des oscillations à base carrée générées par l'application d'un champ électrique (voir figure 2.23 (b) en paragraphe 2.3.2.1). Ceci nous confirme l'analogie entre les oscillations à base carré obtenues dans notre système à épaisseur supérieure à $15\mu\text{m}$ et sous l'application, par exemple, d'un champ électrique.

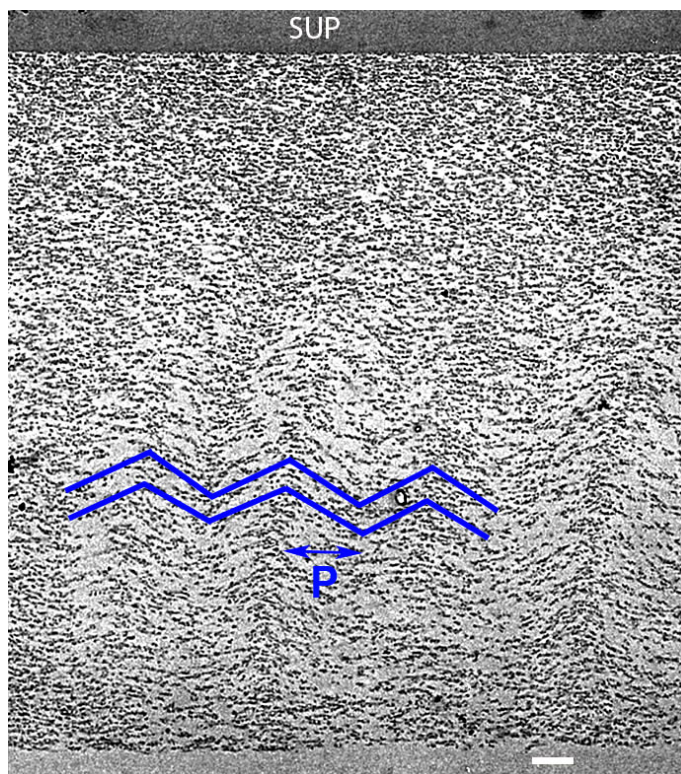


FIG. 2.33: Section transverse du réseau polymère du système à 9% en monomère, cellule de $25\mu\text{m}$, après gélification asymétrique. P indique la périodicité des oscillations en volume mises en évidence par les lignes bleues. La barre indique $1\mu\text{m}$.

L'analyse d'images MET par Digital Micrograph a permis de déterminer que la période moyenne de ces oscillations en volume (P sur le graphique) est $2,3 \pm 0,6\mu\text{m}$, contre $4,6 \pm 0,4\mu\text{m}$ pour les oscillations aux surfaces ainsi que nous l'avons déjà présenté en figure 2.25 (paragraphe 2.3.2.1). Les oscillations dans le volume sont donc de période environ deux fois moins importante que celle aux surfaces. Cela est en accord avec ce qui est reporté dans le cas des ondulations induites par champ électrique (voir le schéma explicatif de la figure 2.23 (b) où il est indiqué que les oscillations en volume valent la moitié de celles aux surfaces).

Après ces diverses étapes de présentation et d'analyses des expériences réalisées, la section suivante aborde les possibles mécanismes visant à expliquer les résultats obtenus.

2.4 Discussion

Ainsi que cela a été mis en avant dans les paragraphes antérieurs, il existe une distinction entre nos résultats concernant les longueurs d'onde de réflexion des deux faces du gel à gradient de structure présenté et les explications proposées dans la littérature. Après un bref rappel de ces différences, trois mécanismes tentant d'apporter des éléments de réponse au comportement du système étudié seront proposés.

Essayons tout d'abord d'appréhender le présent système au vu des expériences trouvées dans la littérature du domaine : notre système est constitué de molécules chirales non réactives et de

molécules achirales réactives. Nos observations par MET indiquent que ce sont les monomères réactifs qui migrent vers la partie la plus illuminée de la cellule, étant donné la forte densité en réseau en partie supérieure pour une gélification asymétrique. Nous ne nous plaçons donc pas dans le cas présenté par L. Li et al. [56], où ce sont les molécules non réactives qui migrent vers les zones les plus illuminées de par leurs petites dimensions comparativement aux oligomères, ce qui aurait pu expliquer les plus petites longueurs d'onde de réflexion, λ_{Ref} , en partie supérieure de la cellule.

Ce déplacement des molécules réactives vers les zones illuminées rapprochent notre cas d'étude de celui de H. Guillard et P. Sixou [54, 55]. Mais nos résultats sont opposés aux leurs : ils décrivent en effet des λ_{Ref} plus grandes dans la zone majoritairement constituée en réseau dans le cas où les monomères utilisés sont achiraux et les molécules non réactives chirales.

Plusieurs explications pourraient alors être avancées. La compatibilité entre le réseau polymère et les molécules non réactives pourrait être incriminée. Au cours de la séparation de phase, les molécules non réactives de la partie supérieure de la cellule se lieraient très peu au réseau et pourraient ainsi contribuer à une λ_{Ref} proche de celle du mélange BL094 seul (ce qui est parfois observé dans nos analyses). Mais cela ne permet pas d'expliquer la plus grande λ_{Ref} dans la zone pauvre en réseau et riche en molécules non réactives chirales.

De même, en supposant qu'il existe une diminution du pas cholestérique dans la partie supérieure à cause d'une contraction de volume induite par la photopolymérisation, comment expliquer la forte valeur de λ_{Ref} en partie inférieure ?

Ces considérations montrant que le gel présenté ici est particulier, nous pouvons proposer trois mécanismes, qui ne s'excluent pas les uns et les autres et peuvent éventuellement coexister.

Une première explication découle de l'observation de la variation de $\Delta\lambda$ en fonction de la concentration en monomère réactif (figure 2.10 et également partie gauche de la figure 2.34). Ainsi que l'on peut le constater, cette courbe est fortement asymétrique : afin d'obtenir une variation de $\Delta\lambda$ de 180 à 420nm, la concentration en monomère doit varier de 33% en partie droite de la courbe (de 25 à 58% en masse) tandis qu'elle ne varie que de 10% en partie gauche de la courbe (de 7 à 17% en masse).

Comme la partie inférieure de la cellule est moins enrichie en réseau, la composition de cette région peut être reliée à la partie gauche de la courbe, c'est-à-dire aux petites concentrations en monomère, pour lesquelles existe donc une grande variété de largeur de bande de réflexion. De la même façon, la composition de la partie supérieure de la cellule pourrait être liée à la partie droite de la courbe étant donné que la concentration locale en réseau est grande. Ces commentaires sont illustrés par la figure 2.34.

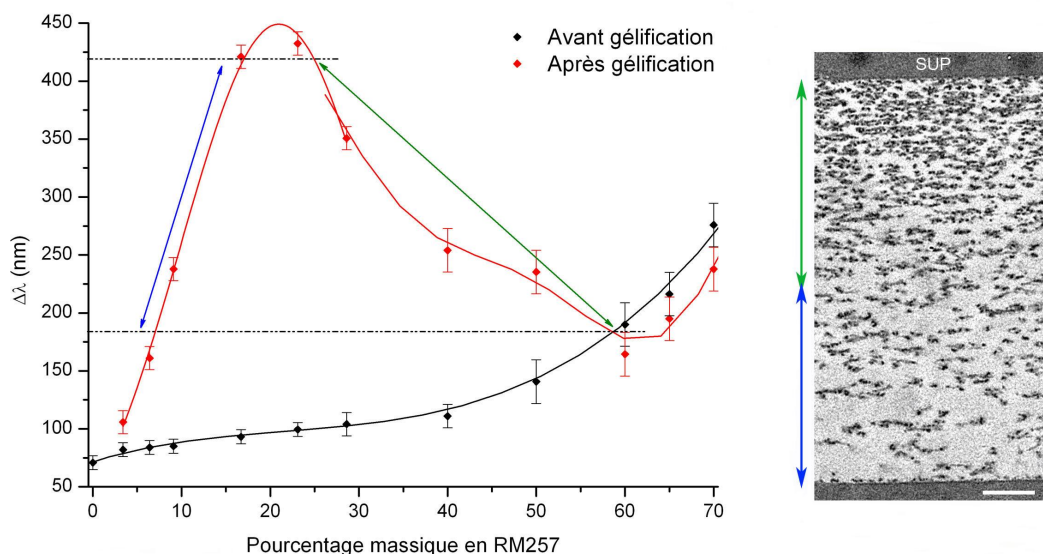


FIG. 2.34: Mise en parallèle de la courbe de variation de $\Delta\lambda$ en fonction de la concentration en monomère en cas d'exposition asymétrique (figure 2.10) et l'image MET d'une section transverse du cas d'étude usuel (9% en monomère, cellule de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur) (tiré de la figure 2.31).

Ces discussions valent bien entendu pour des concentrations locales en réseau. L'étendue des concentrations en monomère mise en évidence par des flèches sur le graphe de la figure 2.34 ne se retrouve pas nécessairement dans l'épaisseur des cellules étudiées.

Cette brève analogie permettrait d'expliquer les longueurs d'onde de réflexion obtenues. Il suffit dans le présent cas d'étude d'une faible variation de concentration en réseau en partie inférieure de la cellule pour obtenir un fort étalement de $\Delta\lambda$, ce qui n'est pas le cas en partie supérieure de la cellule. Le phénomène d'inversion des teintes de réflexion de notre cas d'étude reposerait donc fondamentalement sur l'asymétrie de la courbe $\Delta\lambda$ versus la concentration en monomère.

Le second mécanisme proposé est plus audacieux car il suppose l'existence de réactions photochimiques sans que des expériences complémentaires nous permettent de l'étayer. De plus, nous ne connaissons pas les molécules constitutives du mélange cholestérique BL094 bien que nous sachions que ce sont des cyanobiphényles. L'explication proposée découle de l'analyse de l'apparition des instabilités à base carré imprimées dans le réseau pour les épaisseurs de cellule supérieures à $15\mu\text{m}$. Ainsi que cela a été précisé antérieurement, ces instabilités sont présentes lorsque deux actions, dont les états de stabilité diffèrent, s'opposent. Nous avons avancé que la force contradictoire à l'état planaire des plans cholestériques dans notre cas d'étude est une diffusion particulière des espèces.

Cette diffusion pourrait être liée à des interactions spécifiques entre les molécules CL non réactives et les monomères réticulables au cours de l'exposition UV. Ceci permettrait d'expliquer les teintes de réflexion obtenues, en formulant l'hypothèse qu'un constituant chiral migre avec les diacrylates achiraux vers la zone supérieure au cours de l'illumination UV.

Ce couplage accru entre un ou des constituant(s) du BL094 et les molécules diacrylates peut être un peu plus explicité en étudiant des exemples de la littérature. Il a été trouvé que des réactions

de photoadditions sont couramment utilisées en chimie organique. Ces réactions sont issues de l'excitation de molécules par des ondes électromagnétiques du domaine de l'UV (voir figure 2.35). Les cycles aromatiques sont fréquemment utilisés dans ce type de réaction car ils sont facilement excités grâce à leurs électrons π fortement délocalisés et réactifs [88].

Ces réactions sont réalisées par l'intermédiaire de la formation d'exciplexes⁸.

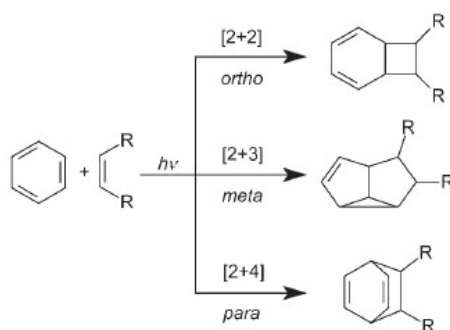
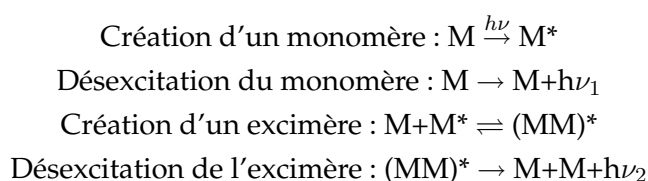


FIG. 2.35: Réactions de photoadditions d'alkènes à un cycle aromatique [89]

Un nombre important d'études a porté sur la création d'excimères en phase CL, et ceci principalement dans le cas de cyanobiphényles dont est constitué le mélange BL094. Ces molécules sont en effet aisément excitées car elles comportent des cycles aromatiques conjugués [90], ainsi qu'un groupement cyano (CN) qui augmente la longueur de délocalisation électronique de la molécule [59].

Plusieurs auteurs montrent que les cyanobiphényles forment des monomères et des excimères lorsqu'ils sont excités à des longueurs d'onde proches de λ_{exc} , suivant le schéma suivant (M : molécule, M^* : monomère, $(MM)^*$: excimère) [90] :



Les excimères sont favorisés en phase cristal liquide grâce à la mobilité du milieu et parce que les molécules sont proches les unes des autres : quand une molécule, par définition proche d'autres molécules, est excitée, elle a une assez grande probabilité de former un excimère avec une molécule non excitée. Pour les cyanobiphényles, il existe une façon privilégiée de créer des excimères : comme les molécules sont principalement disposées sous forme de dimères à l'état non excité (tête-bêches), les excimères sont formés directement sous irradiation UV, sans passer par l'état intermédiaire où une molécule isolée est excitée [91].

Enfin, des chercheurs ont reporté [92] que le groupement CN du cyanobiphényl 5CB pouvait être le siège de réaction de réticulation sous irradiation UV d'une puissance de 5 W.cm^{-2} et de lon-

⁸Un excimère (raccourci de « excited dimer ») est une molécule dimérique de faible durée de vie (de l'ordre de quelques ns), formée par deux molécules dont au moins une est excitée. Lorsque ces molécules ne sont pas identiques, la molécule hétérodimérique formée est appelée un exciplèxe.

gueur d'onde centrée sur 310 nm, λ_{exc} du 5CB. L'énergie d'activation de ce procédé est d'environ 4eV d'après leurs estimations. Ceci indique donc que des procédés photochimiques complexes peuvent avoir lieu sous excitation de cyanobiphényles, résultant en la formation de dimères chimiques et physiques.

Dans notre cas d'étude, les longueurs d'onde d'excitation des électrons π des molécules de BL094 sont centrées sur 340nm. Ces électrons sont donc excités lors de l'exposition UV centrée sur 365nm, a priori même pour une puissance UV de $0,05 \text{ mW.cm}^{-2}$ ⁹. En effet, une telle puissance UV vaut $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ J.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ soit $3,13 \cdot 10^{14} \text{ eV.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ¹⁰ tandis que l'énergie d'activation des électrons π dont la longueur d'onde est 340nm vaut $E_a = hc/\lambda = 5,85 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,6 \text{ eV}$ ¹¹.

Des excimères sont donc probablement créés à partir du BL094 sous exposition UV. Plusieurs scénarios de diffusion de molécules chirales sont alors envisageables.

Premièrement, une éventuelle création d'exciplexes entre une ou des molécules de BL094 et le monomère réactif RM257 serait imaginable. Ainsi, lors de la diffusion des molécules réactives vers la zone la plus illuminée, des molécules chirales pourraient être entraînées et induire les petites longueurs d'onde de réflexion en face supérieure (et les grandes longueurs d'onde de réflexion en face inférieure par la même occasion).

Deuxièmement, sans plus aucune référence à la création d'exciplexes, il serait envisageable qu'une des molécules de BL094 soit plus réactives que les autres (à cause d'une longueur de conjugaison plus importante peut-être) et soit ainsi encline à diffuser vers la zone de plus forte illumination. Les résultats en termes de longueurs d'onde de réflexion seraient alors les mêmes que ceux observés.

Enfin, la troisième proposition permettant d'expliquer le positionnement des teintes de réflexion opposé aux résultats normalement attendus concerne une possible distribution locale sélective de molécules CL. En effet, les différentes molécules de BL094 pourraient avoir des affinités dissemblables avec le réseau polymère. Bien que l'analogie avec notre cas d'étude est limitée, ce phénomène d'affinités plus ou moins prononcées entre des molécules CL et une structure solide existe et a été étudié. L'analyse de l'adsorption de molécules de cyanobiphényles 8CB ou 11CB - où la seule différence entre ces deux constituants est le nombre d'atomes de la chaîne carbonée (8 ou 11 carbones) - sur un substrat cristallin montre que les deux molécules s'organisent différemment sur le substrat [93, 94, 95]. Une dépendance de comportements physiques à la parité du nombre de carbone dans le chaîne alkyle des cyanobiphényles est par ailleurs reporté par d'autres auteurs [96]. Ainsi, le paramètre d'ordre, les constantes élastiques et la température de transition nématique-isotrope sont plus faibles et la viscosité de rotation et la densité sont plus grands pour des cyanobiphényles à nombre de carbone pair que pour ceux à nombre de carbone impair adjacents.

⁹Si le capteur indique $0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$ à 365 nm, alors la puissance UV doit valoir environ moitié moins à 340 nm ainsi que l'on peut le voir sur le spectre d'émission du banc UV présenté en figure 2.28.

¹⁰ $1 \text{ J} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ eV}$

¹¹ h est la constante de Planck, égale à $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, c la célérité de la lumière égale à $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ et λ la longueur d'onde d'excitation, ici 340nm.

Certaines molécules de BL094 pourraient ainsi avoir une distribution différente suivant leur distance aux fibres polymère : forte concentration en ces molécules au contact des fibres puis diminution progressive en s'en éloignant. Nous pourrions envisager qu'il existe un tapissage des fibres du réseau par ces molécules sur une épaisseur de l'ordre de quelques couches moléculaires, l'intérieur des pores du réseau se retrouvant dépourvu de leur composition. Il existerait ainsi un gradient local de pas à proximité des fibres polymère. A une échelle un peu plus importante, ceci pourrait avoir des répercussions sur les teintes de réflexion d'une certaine épaisseur de matériau. En outre, les pores du réseau sont souvent considérés comme ayant des dimensions de l'ordre du dixième de micron [45, 68] mais la distribution de concentration en réseau dans l'épaisseur engendre a priori une distribution de la taille des pores : le phénomène décrit pourrait ainsi évoluer dans l'épaisseur de la cellule (peu important aux faibles diamètres de pores - face supérieure, plus important aux plus fortes tailles de pores) et produire des teintes de réflexion distinctes suivant la face de la cellule étudiée.

La modélisation de cet effet sur un système simplifié pourrait être réalisée afin de connaître l'importance de ce phénomène sur la distribution locale en pas et déterminer si les ordres de grandeur sont compatibles avec des variations de teinte observables.

Pour conclure, cette première partie de thèse nous a permis d'étudier le caractère d'absorption UV des cyanobiphényles, ses répercussions sur la distribution d'un gel formé *in situ*, la possibilité de visualiser cette distribution par MET après transfert dans une matrice d'encapsulation et de nous pencher sur plusieurs sujets de recherche connexes afin de tenter de comprendre l'inversion des teintes de réflexion du système. D'enrichissantes manipulations restent à accomplir afin de mieux cerner les réactions qui entrent en jeu dans les gels à base de cyanobiphényles :

- Réaliser un gel de cholestérique à partir d'un cyanobiphényl chiral qui ne soit pas un mélange et du monomère RM257 : comment les teintes de réflexion sont-elles disposées comparativement au gradient de concentration en réseau ? Il y a t'il présence d'instabilités à forte épaisseur de cellule ?
- Réaliser un gel de cholestérique à partir d'un cyanobiphényl achiral qui ne soit pas un mélange, d'un dopant chiral et du monomère RM257 et répondre aux questions précédentes.

Il serait enfin intéressant d'observer si les résultats en terme de teinte de réflexion et d'apparition d'instabilités sont les mêmes pour tous les cyanobiphényles utilisés ou pas (suivant leurs caractéristiques d'absorption par exemple).

Deuxième partie

Gels de cholestériques à inversion d'hélicité : étude de la mise en mémoire du sens d'hélicité

Chapitre 3

Dépassement de la limite de réflectivité des CLC dans des systèmes mono- et multicouches

3.1 Rappels et état de l'art

De par sa structure hélicoïdale, un CLC présente de singulières propriétés de réflexion de la lumière. Aux longueurs d'onde comprises dans la bande de réflexion d'un film CLC, la quantité de lumière réfléchiée est limitée à 50% de la lumière non polarisée d'incidence normale aux substrats [97, 98, 99]. En effet, seulement la composante de la lumière incidente polarisée circulairement de même sens d'hélicité que l'hélice cholestérique est réfléchiée, la composante polarisée circulairement du sens d'hélicité opposé étant transmise.

Le présent paragraphe va exposer les travaux antérieurs extérieurs au CEMES où cette limite de réflexion a été surpassée. D'après la littérature, ce dépassement a seulement été obtenu sur des systèmes multicouches, ou encore sur un CLC monodomaine en incidence oblique, pour une fenêtre étroite de longueurs d'onde [100]. Ce dernier point n'est pas détaillé ici car nous nous intéressons à la réflexion des CLC selon une direction normale aux substrats.

Avant toute référence aux travaux réalisés par l'homme, il convient tout d'abord de présenter les solutions proposées par la nature. Des structures comparables aux CLC existent en effet dans la nature et présentent les mêmes propriétés de réflexion [101, 102, 103]. Par exemple, les vives couleurs irisées de l'exocuticule (carapace externe) des scarabées cétoines sont dues à la structuration hélicoïdale de la chitine constitutive de l'exocuticule, comparable à celle des CLC. Des propriétés de réflexion sélective de la lumière existent donc chez ces scarabées, avec la même sélection en polarisation que leurs analogues cholestériques.

Un de ces scarabées a plus particulièrement attiré l'attention des chercheurs de par sa couleur or et sa forte brillance, ainsi que l'atteste la photographie de la figure 3.1. Des études datant de 1970 ont finalement montré que la lumière réfléchiée par l'exocuticule de ce scarabée dépassait les 50% de la lumière incidente et qu'elle présentait de plus les deux sens de polarisation circulaire [104].



FIG. 3.1: Le scarabée *Plusiotis Resplendens*, CEMES/CNRS.

Ces caractéristiques spectrales reposent sur une structuration multicouches de la cuticule. Cette dernière est constituée de trois couches : une épaisseur où l'alignement est nématique figure entre deux films cholestériques identiques, d'hélicité gauche, qui réfléchissent la lumière entre 520 et 640nm. La couche nématique a pour fonction d'agir comme une lame demi-onde : la lumière polarisée circulairement droit transmise par la première couche cholestérique est convertie en lumière polarisée circulairement gauche par la lame demi-onde puis est réfléchiée par la seconde couche cholestérique.

L'homme s'est inspiré de cet exemple pour augmenter les performances d'émission laser des CLC, qui sont rappelons-le des matériaux photoniques unidimensionnels. De façon comparable au *Plusiotis Resplendens*, l'empilement de films CL a permis à une équipe de chercheurs japonais de dépasser les 50% de réflexion [105]. Une fine lame demi-onde est réalisée à partir d'un CL nématique dopé avec un colorant (pour l'émission laser), et est placée entre deux films polymères cholestériques de $1,8\mu\text{m}$ d'épaisseur de même sens d'hélicité et de même pas. La figure 3.2 présente d'une part le schéma de principe de cette analogie au *Plusiotis Resplendens* et d'autre part le spectre en réflexion de cette structure (la baisse d'intensité vers 510nm est due à la présence de la couche nématique dopée). La quantité de lumière réfléchiée par la structure est peu supérieure à 50% car l'épaisseur du film nématique n'est pas exactement celle que devrait avoir une lame demi-onde opérant à la longueur d'onde de réflexion des films cholestériques.

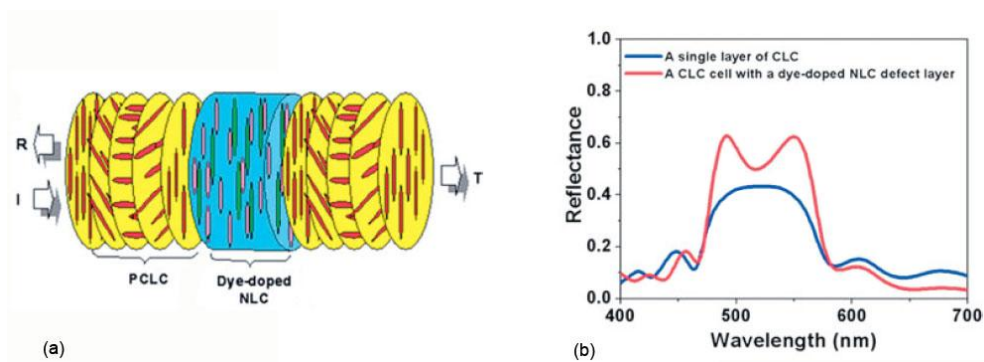


FIG. 3.2: (a) Empilement de films CLC polymère et d'un film nématique dopé à l'origine du dépassement des 50% de réflexion d'une lumière incidente non polarisée. (b) Spectre en réflexion de la structure présentée en (a) en comparaison avec le spectre d'un film CLC simple. Tiré de [105].

Ce travail, malgré le fait qu'il soit constitué d'un empilement de couches, a le mérite de n'utiliser des substrats de verre que pour maintenir le système, à ses extrémités, l'épaisseur nématique ne nécessitant pas d'autres surfaces d'orientation que celles proposées par les films polymères.

Nous pouvons brièvement ouvrir une parenthèse pour d'abord un second travail de cette équipe de recherche, où des diodes optiques sont obtenues à partir de ce même type d'empilement de films CL. La structure est comparable à celle du cas précédent mis à part que les deux films polymères cholestériques sont de pas différents et que la lame demi-onde nématique n'est pas dopée, le domaine d'application n'étant plus la création d'une émission laser. Les longueurs d'onde réfléchies par ce dispositif sont différentes suivant le sens de propagation de la lumière incidente, ce qui en fait un analogue optique des diodes électroniques [106, 107].

D.M. Makow avait également proposé ce type d'empilement en 1980 afin d'obtenir le meilleur rendu des couleurs possible [108]. En superposant deux cellules du même CLC avec deux lames quart d'onde en mica au centre, une quantité de lumière réfléchie supérieure à 85% est obtenue (voir figure 3.3 (a)). L'absorption des lames quart d'onde empêche l'obtention d'une meilleure réflectivité, ainsi que les pertes par diffusion dues à la présence des substrats de verre maintenant les films CLC (quatre substrats de verre au total). Une seconde méthode proposée par ce chercheur consiste en un simple empilement de cellules de CLC de pas hélicoïdaux proches mais de sens d'hélicité opposés (voir figure 3.3 (b)). La quantité de lumière réfléchie dépasse les 95% mais le problème évident au vu de figure 3.3 (b) rencontré par D.M. Makow est de trouver deux CLC de même pas mais également de même biréfringence afin que les largeurs à mi-hauteur des deux bandes de réflexion soient comparables.

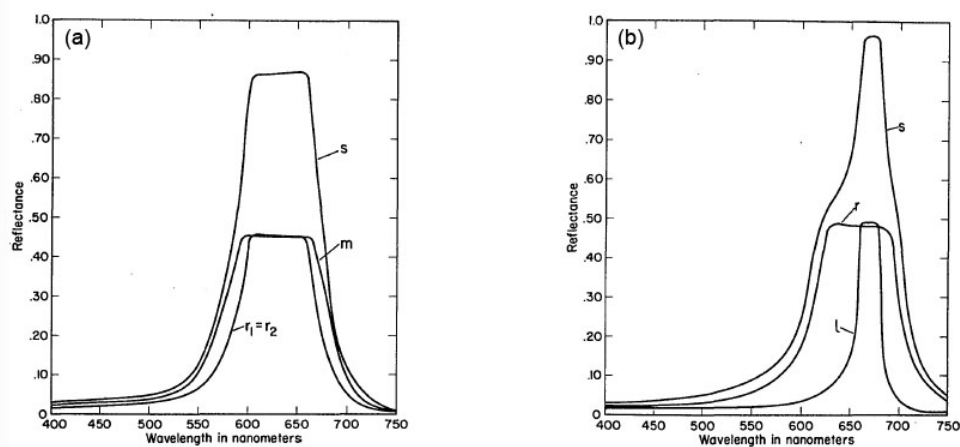


FIG. 3.3: Empilements de films CLC proposés par D.M. Makow permettant de dépasser les 50% de réflexion. Le spectre s présente la réflexion d'un empilement constitué (a) de deux lames quart d'onde prises en sandwich entre deux films CLC identiques, dont les spectres de réflexion sont indicés par $r_1 = r_2$, m indique l'empilement simple des deux films; (b) de deux films CLC de pas hélicoïdaux proches mais de sens d'hélicité opposés, dont les spectres de réflexion sont indicés par r et l.

Ces travaux, réalisés à partir de multicouches, sont les seuls où a été proposé un dépassement de la limite de réflexion des CLC, dans le cas d'une lumière incidente normale aux substrats. Une solution proposée au CEMES, résultant d'un protocole de gélification original, permet également de réfléchir plus de 50% de la lumière incidente non polarisée avec la particularité d'utiliser un système monocouche. Elle est présentée au prochain paragraphe.

3.2 Les gels de CLC monocouches super-réflécteurs : le cadre de recherche au CEMES de ce présent travail

Du constat qu'il n'existait pas de systèmes CLC monocouches présentant un dépassement de la limite de réflectivité de 50%, pour une onde électromagnétique non polarisée en incidence normale, est venue l'envie au groupe de recherche du CEMES de se pencher sur ce type de sujet de recherche. Il leur est rapidement venu l'idée d'utiliser un mélange à inversion d'hélicité : à partir de ce type de mélange, qui présente les deux sens d'hélicité en température, ils escomptaient créer un gel de CLC à une température T_1 qui d'une part préserve l'ordre cholestérique de pas p_0 avec un certain sens d'hélicité et qui d'autre part laisse une fraction de molécules non réactives libres, qui puissent ainsi suivre les variations de température. La mesure spectrale à une température T_2 , où l'arrangement des molécules libres du gel possède un pas p_0 et le sens d'hélicité inverse à celui des molécules liées, devrait alors révéler une quantité de lumière réfléchi supérieure à la limite théorique de 50% de la lumière incidente non polarisée.

Avant de présenter les résultats obtenus en 2004 au CEMES, les quelques lignes suivantes vont exposer ce qu'est un phénomène d'inversion d'hélicité dans un composé ou un mélange CLC et comment se manifeste-t-il. Ce phénomène, ainsi que son nom l'indique, se traduit par la présence successive des deux sens d'hélicité dans un même mélange cholestérique lors d'une rampe thermique. Ceci s'accompagne généralement de la variation de la périodicité cholestérique. Lorsque la

température augmente, le mélange ou composé, d'un certain sens d'hélicité à basse température, voit sa périodicité hélicoïdale augmentée jusqu'à ce qu'elle devienne infinie ; puis cette périodicité décroît et le mélange possède alors le sens d'hélicité opposé à celui qu'il avait à basse température. La périodicité infinie - le mélange est donc en phase nématique - intervient à une température donnée que l'on désigne couramment par T_c .

Dans le cas de mélanges, le phénomène d'inversion d'hélicité dépend généralement de la concentration relative entre deux constituants d'un système binaire et peut exister dans un mélange nématique-cholestérique [109] ou bien dans un mélange de deux cholestériques de même sens d'hélicité ou de sens d'hélicité opposés [110].

Deux explications ont été proposées dans l'objectif de décrire ce phénomène :

- Il a été montré que le pas induit par des composés chiraux dépend non seulement de la configuration absolue des molécules mais également de la disposition du centre chiral par rapport à leur axe principal [111]. Les changements de conformation de ces molécules chirales en température pourraient être à l'origine de l'inversion d'hélicité, sous l'hypothèse que les différents conformères induisent séparément des structures cholestériques de sens d'hélicité opposés et que la proportion entre conformères dépende de la température [109]. Un support expérimental à cette hypothèse provient de l'étude de systèmes nématiques avec des dopants chiraux [112].
- La présence de plusieurs centres chiraux (appartenant à une ou à plusieurs molécules) permet également d'expliquer le phénomène, si ces centres chiraux ont des pouvoirs de torsion hélicoïdale¹ de sens opposés, dont la valeur et la dépendance en température diffèrent. Ceci a été prouvé expérimentalement sur un composé unique possédant deux centres chiraux [113].

La polymérisation d'un mélange à inversion d'hélicité est stimulante car ouvrant d'intéressantes possibilités. Est-il en effet possible de garder une mémoire partielle ou totale de la structure gélifiée à une température donnée ? Quel va alors être l'impact d'une variation en température, impliquant de tels changements du pas hélicoïdal, sur les caractéristiques spectrales du gel dans ces différents scénarios de gélification ? L'espoir que les deux sens d'hélicité puissent être obtenus dans une même cellule à une même température existe et a été à l'origine de la recherche de conditions optimales concernant cette attente. Le mélange finalement obtenu, présenté dans les articles du groupe [114, 115], est constitué du mélange nématique BL006 (mélange de cyanobiphényles courants fourni par Merck Ltd., $\Delta n = 0,286$ et $\Delta \epsilon = 17,3$ d'après le fabricant, utilisé à 71,2% en masse), du mésogène photoréactif bifonctionnel RM257 (voir chapitre 2 pour ses caractéristiques, utilisé à 3,8%) et du dopant chiral DL6 qui induit l'inversion d'hélicité (dérivé du propanediol, utilisé à 25%, voir [109] pour les détails de synthèse).

Le mélange, placé dans des cellules ehc de $50 \pm 10 \mu\text{m}$, est étudié par spectroscopie IR, la fenêtre en longueurs d'onde de l'appareil utilisé (Perkin-Elmer) étant 1,9 - $4,5 \mu\text{m}$. Ce mélange présente une phase nématique à $T_c = 92^\circ\text{C}$.

¹Le pouvoir de torsion hélicoïdale ou Helical Twisting Power d'un dopant chiral dans une solution cholestérique est lié au pas p du mélange et à la concentration massique C en dopant chiral par $\text{HTP} = 1/(p \cdot C)$ en μm^{-1} .

- L'hélice cholestérique est gauche pour les températures supérieures à 55°C, température de fusion du mélange, et inférieures à T_c . Dans la plage d'investigation, la longueur d'onde de réflexion varie de 2,8 à 4,2 μm lorsque la température est augmentée ;
- L'hélice est droite pour les températures supérieures à T_c et inférieures à 114°C, température de clarification. Dans la plage d'investigation, la longueur d'onde de réflexion varie de 4,4 à 3,8 μm lorsque la température est augmentée.

Ces détails expérimentaux indiquent qu'il existe des couples de températures (T^+ , T^-) pour lesquels le mélange possède le même pas cholestérique mais des sens d'hélicité opposés. L'idée de base de ce travail de recherche est de gélifier le mélange à T^+ , par exemple, puis de réaliser une descente en température jusqu'à T^- : est attendu qu'il existe certaines conditions de gélification pour lesquelles une mise en mémoire partielle de la structure à T^+ existe, permettant au gel de CLC de présenter les deux sens d'hélicité lorsque la température a évolué jusqu'à T^- . La figure 3.4 schématise le concept du travail de recherche présenté.

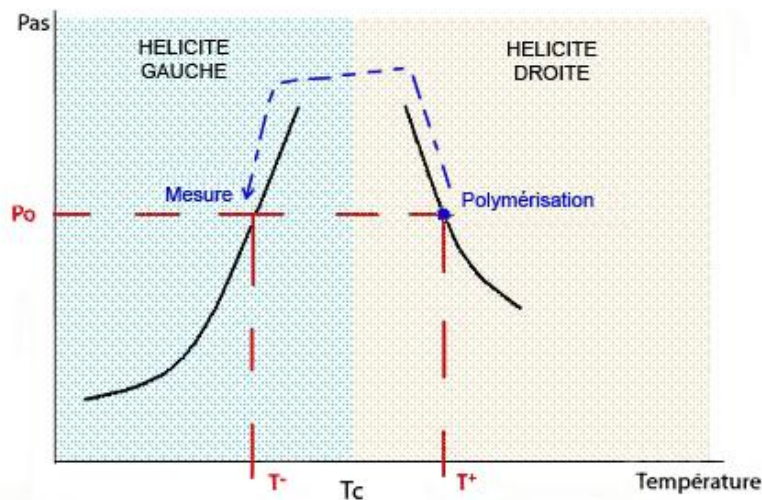


FIG. 3.4: Représentation schématique de la variation du pas hélicoïdal en fonction de la température d'un mélange à inversion d'hélicité. Principe du travail de recherche : polymérisation à T^+ , où l'hélice cholestérique est droite, puis mesure à T^- , où l'hélice cholestérique est gauche. T_c : température d'inversion du sens d'hélicité du mélange avant gélification.

Pour le mélange à inversion d'hélicité présenté précédemment, la température T^+ choisie est 112°C. Le mélange est soumis à une exposition UV pendant 4 heures, à une puissance UV de 0,1mW/cm². Après gélification à T^+ , la longueur d'onde de réflexion λ_0 passe de 4,2 à 3,8 μm : cette diminution du pas cholestérique du mélange est sans doute due à une contraction de volume consécutive aux réactions de polymérisation et de réticulation, ainsi que cela a été observé dans des systèmes comparables [116]. La descente jusqu'à $T^- = 60^\circ\text{C}$ est effectuée lentement (0,5°C/min) afin de laisser le temps au système de s'organiser, au vu des fortes variations de pas en température.

Il s'avère que la bande de réflexion se divise en deux lors de la descente en température : une bande de réflexion reste centrée sur la position λ_0 avant variation de température et la seconde se déplace en longueurs d'onde. Ce déplacement, vers les grandes longueurs d'onde puis vers les

petites, est très proche de celui du mélange avant gélification, indiquant que les molécules dont l'organisation est à l'origine de cette bande de réflexion mobile sont peu influencées par le réseau. La figure 3.5 donne les variations de la position des différentes bandes de réflexion avant et après gélification en fonction de la température.

A T^- , des mesures spectrales sont réalisées, en lumière polarisée et non polarisée : il est trouvé que les intensités réfléchies sont de 72, 78 et 88% pour une lumière non polarisée, polarisée circulairement droite et circulairement gauche, respectivement. Ces mesures indiquent clairement qu'il y a présence des deux hélicités à T^- , ce qui explique le dépassement des 50% de réflexion en lumière non polarisée.

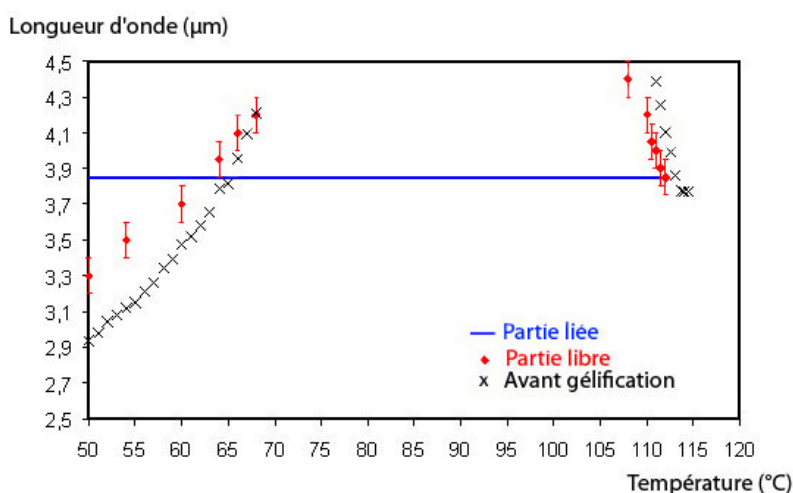


FIG. 3.5: Variation de la position des bandes de réflexion en fonction de la température du mélange présentant le dépassement de la limite de réflexion, avant et après gélification. La bande de réflexion qui ne se déplace pas en température après gélification correspond à la structure cholestérique de la partie liée (molécules liées). La bande de réflexion qui se déplace en température après gélification, proche du déplacement de la bande de réflexion du mélange avant gélification, est la signature de la partie libre (molécules libres). Tiré de [115].

La propriété du gel qui permet de dépasser la limite de réflectivité est attribuée au fait que les molécules CLC sont divisées en deux environnements distincts : régions fortement dominées par le réseau et zones libres, loin de son influence (dans les pores du réseau par exemple). Dans les régions éloignées des fibres polymères, les molécules CL se comportent quasiment comme les molécules du mélange avant gélification, ce qui implique une structuration cholestérique à sens d'hélicité gauche à 60°C. Dans les régions proches des fibres polymères, les molécules CL sont fortement dominées par les interactions inélastiques avec le réseau polymère, ce qui permet de conserver l'ordre cholestérique présent lors de la photopolymérisation à 112°C, alors que l'hélice est droite.

Plusieurs hypothèses sont offertes concernant la localisation respective de ces deux régions :

- Ces zones peuvent être étroitement mêlées : les molécules CL libres se situant dans les pores du réseau et les molécules liées étant fortement interconnectées aux fibres du réseau polymère.
- Cette distribution enchevêtrée peut également être associée à un gradient de réseau dans l'épaisseur de la cellule, dû à un gradient de polymérisation UV. Il serait ainsi possible

d'avoir un réseau dense qui a gardé en mémoire l'ordre cholestérique d'un côté de la cellule et un réseau épars qui affecte peu l'ordre cholestérique intrinsèque de l'autre côté de la cellule. Quant à l'existence, la nature et la structure d'une région interfaciale intermédiaire, la question reste ouverte et les perspectives d'étude originales pour y répondre sont nombreuses et stimulantes.

Des analogies peuvent être réalisées en se penchant sur des cas de la littérature proches. H. Yang et al. reportent un cas de gel de CLC où il existe deux populations de molécules CL non réactives dont les variations du pas hélicoïdal sont différentes en température [117]. Ce gel de CLC est constitué de molécules non réactives achirales, d'un dopant chiral et d'un réseau obtenu à partir d'un diacrylate nématique (4% en masse). Le pouvoir de torsion hélicoïdale du dopant chiral dépend de la température. Le mélange avant polymérisation a donc un pas hélicoïdal qui varie en température. Après polymérisation, la bande de réflexion du gel de cholestérique est élargie lorsque la température est augmentée, ceci de façon réversible. L'explication donnée est illustrée en figure 3.6 : dans certaines zones de petites dimensions où la densité en réseau polymère est grande, les molécules CLC sont fortement liées au réseau. Ainsi l'alignement de ces molécules est fortement stabilisé, voire figé, par le réseau polymère, ce qui rend le réarrangement des molécules en température difficile (les molécules ont un pas p_1 à différentes températures selon la figure 3.6). Dans d'autres zones de petites dimensions, les molécules CLC sont peu liées au réseau et donc le pas hélicoïdal associé à ces molécules varie en température de façon presque comparable au mélange avant gélification (molécules possédant un pas p_2 et p_3 à haute température selon la figure 3.6).

Cette vision de la distribution de zones à caractéristiques spectrales distinctes en température pourrait éventuellement également être appliquée au cas d'étude présenté précédemment, à ceci près que la mise en mémoire effectuée concerne le sens d'hélicité et non pas la variation du pas hélicoïdal.

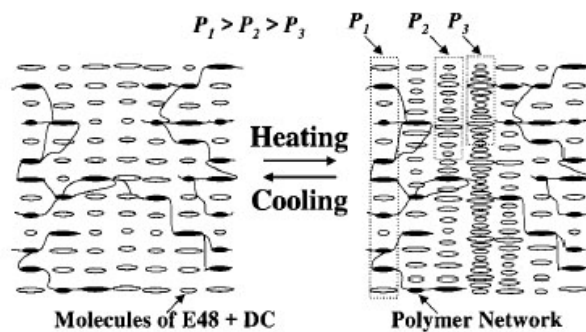


FIG. 3.6: Représentation schématique de la distribution en réseau dans le cas du gel de CLC présenté en [117], à l'origine d'un élargissement en longueur d'onde de la bande de réflexion réversible en température.

Le gel super-rélecteur obtenu au sein de l'équipe de recherche du CEMES est intéressant et prometteur car il montre qu'il est possible d'obtenir les deux sens de rotation de l'hélice cholestérique dans une même cellule et de surpasser ainsi la limite de réflexion théorique de 50%. Au-delà

de la réalisation de ces expériences, se pose la question de la localisation respective des régions contribuant aux deux sens d'hélicité mais également de l'influence de la cinétique de réaction, de la vitesse de balayage en température après gélification et des conditions de polymérisation. En outre, l'influence de la nature du mélange sur l'obtention de cette forte réflectivité est de première importance, tant pour aider à la compréhension du phénomène que pour créer une éventuelle liste des critères pertinents. La seconde partie de cette thèse a été l'occasion de s'interroger sur ce thème de recherche, sur un mélange à inversion d'hélicité justement différent de celui présenté dans ce paragraphe. L'influence de divers paramètres sur les caractéristiques du gel formé à partir de ce mélange est présentée au chapitre 4.

Concernant les applications industrielles, ce matériau super-rélecteur apporte un avantage technologique indéniable. Les matériaux cholestériques sont effectivement utilisés comme filtres passe-bandes contrôlables sous champ électrique, comme réflecteurs ou polariseurs. Pour ce genre d'applications, il peut être d'une grande utilité de pouvoir réfléchir presque 100% de la lumière incidente tout en conservant un système monocouche (la présence de substrats de verre empilés diminuant les gains en énergie et en qualité lumineuse). Cela peut simplifier ces systèmes en évitant d'ajouter des éléments dans l'objectif d'augmenter les performances de réflexion, par exemple, ce qui permet de baisser les coûts énergétiques d'utilisation et de fabrication.

Ce matériau super-rélecteur peut également être appliqué aux vitrages intelligents réflecteurs (vitrages anti-canicule) : ce système permettrait de réfléchir totalement certaines radiations IR, ce qui empêcherait la chaleur du soleil d'entrer dans les bâtiments équipés de ces vitres tout en n'affectant pas la transparence de celles-ci dans le visible. De plus, comme le matériau super-rélecteur présenté est un gel de CL à faible pourcentage en réseau (3,8% en masse) et que ses molécules CL constitutives sont à anisotropie diélectrique positive, il serait possible de l'adresser sous champ électrique afin de pouvoir le commuter de réflecteur à transparent et de maîtriser ainsi les apports d'énergie selon la saison.

Le CNRS a en outre publié deux demandes de brevets internationaux le 15 mars 2007 sur les travaux du CEMES présentés dans ce paragraphe [118, 119].

Chapitre 4

Les gels de CLC à inversion d'hélicité : impact des conditions d'élaboration sur les caractéristiques de la bande de réflexion

Le présent chapitre va exposer les résultats obtenus au cours de cette thèse sur un nouveau mélange à inversion d'hélicité. Ainsi que cela a été présenté au paragraphe 3.2, l'étude de ce type de système consiste en une exposition UV à une température donnée suivie d'un balayage en température jusqu'à la température couplée à la première, pour lesquelles les pas cholestérique sont identiques mais les sens d'hélicité opposés. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres, dont celle de l'application d'un champ électrique, sur les caractéristiques de la bande de réflexion après gélification. Ces caractéristiques, utiles pour décrire les phénomènes observés, sont listées ci-après (voir également figure 4.1) :

- **Profondeur ΔI de la bande de réflexion.** C'est une caractéristique importante dans l'étude des situations de dépassement des 50% de réflexion mais également dans l'objectif d'observer la présence des deux hélicités après gélification à la température de mesure.
- **Position λ_{Bragg} de la bande de réflexion.** Cette caractéristique permet de suivre les déplacements en température de la position de la ou des bande(s) de réflexion après gélification ; nous verrons en effet qu'il est nécessaire que certaines molécules du gel puissent rester mobiles pour qu'il y ait coexistence des deux hélicités à la température de mesure.
- **Largeur $\Delta\lambda$ de la bande de réflexion.** L'étude de cette caractéristique permet de suivre les variations des périodicités des systèmes complexes obtenus.
- **Pertes par diffusion, qui se traduisent par une perte d'intensité transmise hors bande de réflexion.** Ce phénomène est un indicateur de la désorganisation de la texture occasionnée par le passage de la température critique T_c et les sévères variations du pas hélicoïdal corrélées, ainsi que de l'alignement obtenu à la température de mesure après balayage en température. Les pertes par diffusion sont les pertes d'intensité hors bande de réflexion par

rapport aux 100% d'intensité transmise définis par le spectre à T⁺ après gélification (voir figure 4.1).

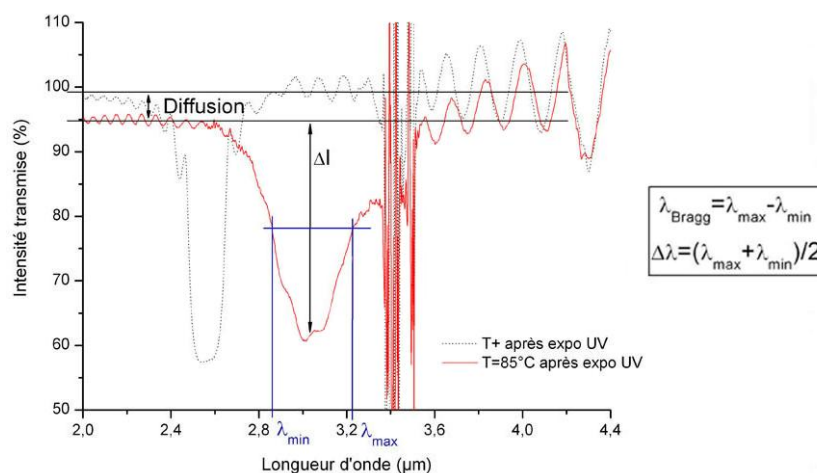


FIG. 4.1: Présentation des caractéristiques spectrales utiles au classement des comportements en température des systèmes étudiés. Les perturbations dans les spectres aux alentours de 3,4-3,5 μm sont dues aux absorptions chimiques des constituants.

Après une brève présentation des mélanges étudiés dans ce chapitre, seront introduits les paramètres étudiés et leur influence sur les caractéristiques présentées ci-dessus. Nous nous attarderons sur les cas de dépassement des 50% de réflexion ou de présence des deux hélicités à la température de mesure, obtenus pour des combinaisons particulières de paramètres.

4.1 Rôle de la nature et de la composition du mélange

Composé à inversion d'hélicité. Le composé présentant l'inversion d'hélicité que nous avons utilisé, dont la formule chimique est présentée en figure 4.2, est communément appelé EPH. Il nous est délivré par Sigma-Aldrich. Il possède deux centres chiraux (soulignés par des étoiles sur la figure), dont les pouvoirs de torsion hélicoïdale opposés sont à l'origine de son comportement en température [110]. Son polymorphisme est présenté en annexe C.

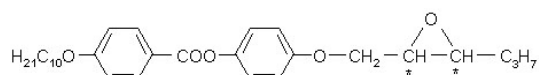


FIG. 4.2: Composé à inversion d'hélicité EPH.

Ce composé est à anisotropie diélectrique négative, ce qui permet de stabiliser l'hélice cholestérique sous l'application d'un champ électrique d'amplitude moyenne [14]. Cette caractéristique de l'EPH est de première importance car elle implique la possibilité pour le manipulateur de pouvoir réorienter ultérieurement les molécules libres du gel. En effet, nous espérons créer un gel où il existe à la fois des molécules liées au réseau, qui conservent la structure présente à la température de polymérisation, et des molécules libres. Sous l'effet d'un champ électrique au cours de la descente en température, ces molécules d'EPH non liées au réseau pourraient ainsi conserver un

alignement planaire, éventuellement même après le passage critique de T_c et la probable désorganisation de l'orientation des molécules libres. Le champ électrique pourra également être appliqué à la température de mesure pour réorienter les molécules libres, ce qui permettra peut-être de déterminer la signature de celles-ci sur les caractéristiques spectrales du gel à cette température : comment les pertes par diffusion évoluent-elles ? La profondeur de bande peut-elle être augmentée ?...

Le graphique de la figure 4.3 montre la variation de la longueur d'onde de Bragg du composé en fonction de la température (T°), pour deux épaisseurs de cellule différentes. Les valeurs présentées ont été obtenues avec un spectrophotomètre IR de Perkin-Emler. Des études en lumière polarisée ont montré que l'hélice cholestérique est droite aux températures supérieures à T_c et gauche aux températures inférieures (voir annexe D pour le détail des études par lumière polarisée).

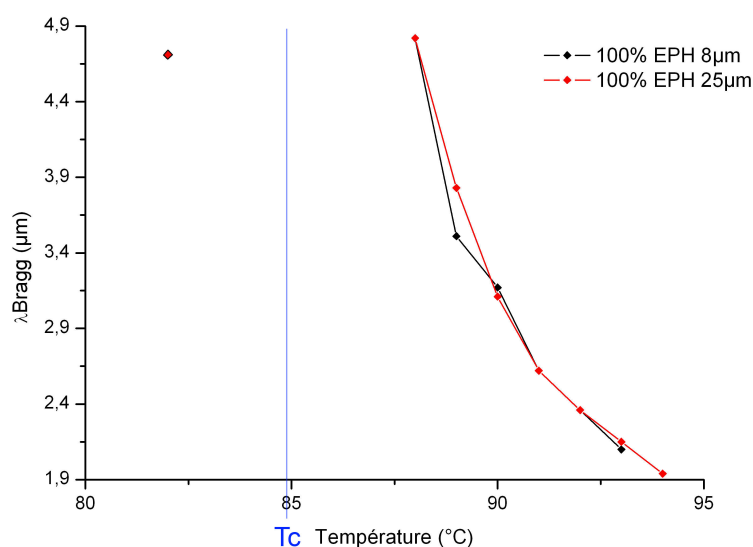


FIG. 4.3: Variation de la longueur d'onde de réflexion du composé EPH en fonction de la température.

Le graphique obtenu est très peu symétrique autour de T_c , il n'existe en effet quasiment pas de structuration cholestérique à sens d'hélicité gauche dans la fenêtre spectrale d'analyse du spectrophotomètre. Nous avons bien évidemment besoin d'une certaine symétrie de valeurs de part et d'autre de T_c afin de pouvoir choisir deux températures où le mélange cholestérique possède un même pas et les deux sens d'hélicité opposés. De plus, la température de transition CL-cristallin doit être suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas risque d'obtenir un mélange biphasique à la plus basse des deux températures couplées.

Mésogènes réticulables. Le composé à inversion d'hélicité a été mélangé à différents mésogènes, photoréticulables ou non, afin de déterminer s'il était possible de rendre la courbe $\lambda_{\text{Bragg}}=f(T^\circ)$ plus symétrique autour de T_c . Nous avons étudié l'influence de Félix, BL094 et BL095, mésogènes cholestériques non réticulables et de RM257, mésogène nématique réticulable sans résultats exploitables à première vue (voir étude en annexe C).

Le mélange de l'EPH et du RMR, cyclosiloxane cholestérique réticulable, est intéressant car il est possible de symétriser le profil de pas pour des concentrations peu importantes en monomère. De plus, le composé étant photopolymérisable, il n'est pas besoin d'ajouter un troisième composé afin de réaliser un gel. Le mélange choisi est finalement constitué de 12,5% en masse par rapport au total de RMR. Il présente le polymorphisme suivant, d'après des études réalisées par microscope polarisant sur une cellule ehc de $4,4\mu\text{m}$ (des températures de transitions proches de celles-ci ont également été déterminées pour d'autres épaisseurs de cellule et par Differential Scanning Calorimetry, voir annexe C) :

En montée en température : $\text{Cr} \xrightarrow{73,5^\circ\text{C}} \text{N}^* \xrightarrow{101^\circ\text{C}} \text{Iso}$; $T_c = 83^\circ\text{C}$

En descente en température : $\text{Cr} \xleftarrow{52^\circ\text{C}} \text{Sc}^* \xleftarrow{62^\circ\text{C}} \text{N}^* \xleftarrow{99,9^\circ\text{C}} \text{Iso}$; $T_c = 78,9^\circ\text{C}$

avec Cr : phase cristalline, N* : phase cholestérique, Sc* : phase smectique, vraisemblablement C*, Iso : phase isotrope.

La variation de λ_{Bragg} du mélange en fonction de la température est présentée en figure 4.4, pour des cellules ehc de 25 ± 10 nm. Deux courbes, obtenues à partir de deux investigations différentes, sont proposées afin de montrer la reproductibilité atteignable pour ce genre de système. Ces courbes nous permettent d'observer qu'il existe une belle symétrie des valeurs de λ_{Bragg} de part et d'autre de T_c , et ceci sur une large plage de température (de $69-71^\circ\text{C}$ à $99-100,5^\circ\text{C}$).

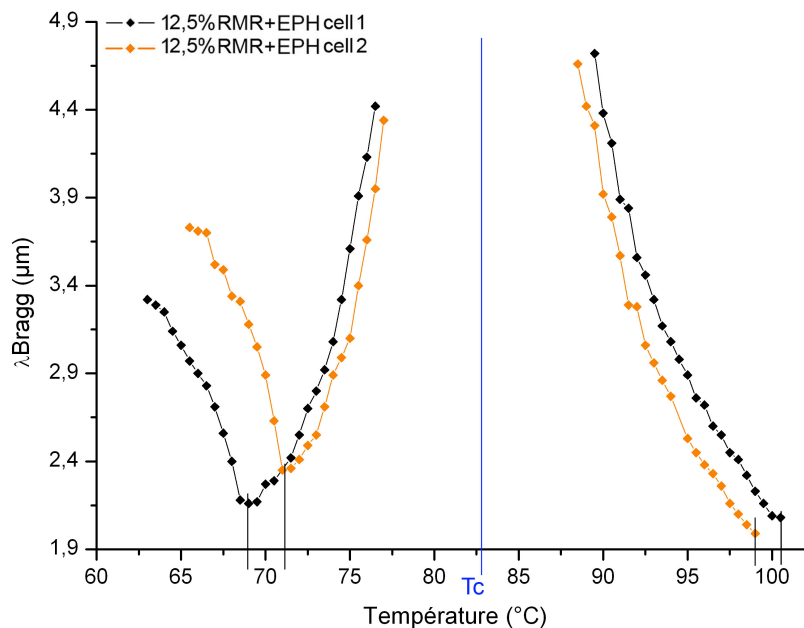


FIG. 4.4: Variation de la longueur d'onde de réflexion du mélange à base d'EPH à 12,5% en monomère en fonction de la température.

L'augmentation de λ_{Bragg} en-dessous de $69-71^\circ\text{C}$ est la signature de la phase Sm_C^* . En dessous de $63-65,5^\circ\text{C}$, le mélange est biphasique Sm_C^* - cristallin : la diffusion augmente considérablement et marque ainsi la fin de l'analyse. De même, au-dessus de $99-100,5^\circ\text{C}$: la profondeur de la bande

de réflexion est fortement diminuée, ce qui correspond à la signature du mélange biphasique N* - isotrope.

Pour les deux portions de courbes présentées (au-dessus et en-dessous de T_c), la ligne de base est réalisée à T_c , alors que le mélange est en phase nématique. Ceci permet de prendre en compte, dans les spectres réalisés par la suite, les liaisons chimiques du mélange ayant leur signature dans l'IR ainsi que les pertes d'intensité transmise qui résultent de la présence d'une cellule constituée de deux substrats de verre ITO et de l'obturation induite par l'ouverture de la platine chauffante (cf. annexe C où le montage utilisé est présenté). De plus, cette ligne de base est réalisée pour le niveau de lumière maximal que le système peut avoir. En effet, lorsque le système est bien aligné en phase nématique, il n'y a pas - ou peu - présence de stries huileuses et de fils, défauts qui sont à l'origine de pertes par diffusion c'est-à-dire d'une diminution de l'intensité transmise. Le système obtenu à T_c est donc idéal pour représenter les 100% d'intensité transmise ; tout ce qui sera à l'origine d'une baisse ou perte en intensité transmise sera dû soit à la présence de pertes par diffusion, résultant d'une quelconque désorganisation de l'orientation moléculaire, soit à la réflexion sélective du mélange en phase cholestérique.

Après réalisation de la ligne de base, la montée est réalisée à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ à partir de T_c afin de décrire la partie droite de la courbe et la descente est réalisée à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ à partir de T_c afin d'en décrire la partie gauche. Nous avons constaté que l'alignement cholestérique possède un nombre beaucoup moins important de défauts lorsque les balayages en température sont réalisés à partir de la phase nématique que lorsqu'ils sont effectués à partir des phases cristalline ou isotrope. Le mélange ne subit effectivement pas de transition de phase dans le premier cas, ce qui permet à la texture cholestérique planaire d'être conservée lors des rampes en température bien que des stries huileuses apparaissent. A partir des phases cristallines ou isotropes, la transition de phase subie implique l'apparition d'une texture mal alignée, comportant des défauts synonymes de pertes par diffusion, et induisant des bandes de réflexion larges et peu profondes, impropres à un dépouillement rigoureux.

De même que pour le constituant à inversion d'hélicité, les études en lumière polarisée ont montré que l'hélice cholestérique est droite aux températures supérieures à T_c et gauche aux températures inférieures (annexe D).

Enfin, bien que ce point ne soit pas présenté graphiquement, il est bon de préciser que la largeur de la bande de réflexion $\Delta\lambda$ varie avec la température. En effet, $\Delta\lambda$ dépend de la biréfringence Δn , qui décroît lorsque la température augmente. On observe ainsi une différence de largeur de bande de réflexion assez nette entre T^+ et T^- où $\Delta\lambda$ est respectivement égale à $0,18 \pm 0,1\mu\text{m}$ et $0,24 \pm 0,1\mu\text{m}$, pour un pas identique.

Le mésogène RMR utilisé, livré par E. Hanelt et F.H. Kreuzer (Wacker Chemie GmbH, Munich), est un cyclosiloxane cholestérique. Les molécules de ce type appartiennent à une sous-famille de polymères CL à chaînes latérales [120]. A cause de leur faible degré de polymérisation, elles peuvent être considérées comme des oligomères. En pratique, les molécules auxquelles nous nous intéressons sont constituées de chaînes siloxanes cycliques auxquelles sont attachées, via des espaceurs, deux types de chaînes latérales. Une de ces chaînes latérales porte un constituant chiral et la

seconde un constituant achiral. Le pas cholestérique peut ainsi être varié en choisissant le pourcentage relatif entre les deux chaînes latérales. Dans le cas de molécules réticulables, un groupement méthacrylate est présent afin de permettre la photopolymérisation.

L'oligomère RMR contient 31% de chaîne latérale chirale, ce qui correspond à une réflexion sélective dans le rouge. Ce cholestérique est à hélicité gauche. Son équivalent non réticulable est le SR : c'est un cholestérique gauche de même teinte de réflexion que le RMR mais qui ne possède pas de groupement méthacrylate (cf. figure 4.5 pour la formule chimique générale des cyclosiloxanes non réticulables).

Pour faire varier le pourcentage en réseau tout en gardant le même profil $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$, il est ainsi possible de modifier le pourcentage de RMR en le mélangeant en proportions relatives avec du SR afin de conserver un pourcentage total en cyclosiloxanes de 12,5%. Ceci est un élément de méthodologie clé car nous possédons un moyen de faire varier la concentration en réseau sans changer la chiralité de notre système, nous permettant ainsi de modifier le confinement des molécules CL en conservant le beau profil symétrique $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ de la figure 4.4.

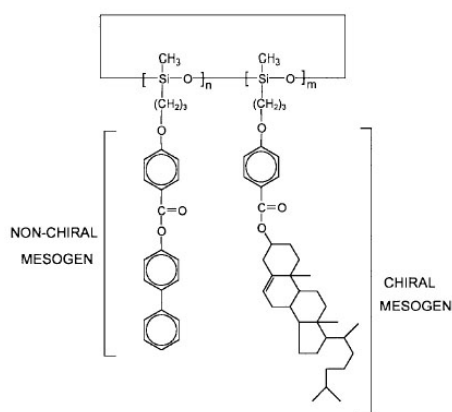


FIG. 4.5: Formule chimique générale d'un oligomère cyclosiloxane cholestérique non réticulable, tiré de [27].

Le monomère nématique RM257 a également été utilisé, pour un nombre restreint d'expérience. Ce diacrylate a été présenté au chapitre 2. Lorsque il est utilisé, afin d'obtenir un profil $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ similaire à celui que l'on obtient avec 12,5% en cyclosiloxane (RMR+SR), le RM257 est mélangé au cyclosiloxane SB, non réticulable, de formule comparable au SR mis à part qu'il contient 50% de chaîne latérale chirale, ce qui correspond à une réflexion sélective dans le bleu. Pour que la teinte de réflexion de ce sous-mélange soit comparable à celle du RMR, c'est-à-dire rouge, il est en effet nécessaire de mélanger le nématique RM257 - cholestérique à pas infini - avec un cholestérique de teinte de réflexion de plus petite longueur d'onde que le rouge - ici le SB de teinte bleue.

Photoinitiateur. Après quelques expériences réalisées sans photoinitiateur, nous avons ajouté au mélange à 12,5% en RMR de l'irgacure 907 (IRG907), présenté au chapitre 2 de cette thèse. Sa présence a permis d'obtenir un réseau beaucoup plus homogène, sur une surface plus étendue - la zone de non impression, toujours présente à l'interface entre le mélange réactif et l'air, se trouve

en effet réduite. Dans les expériences réalisées, il est toujours présent à hauteur de 2% en masse par rapport à celle du mésogène photoréticulable.

Pour quelques expériences choisies, les manipulations ont été réalisées avec de l'irgacure 379 (IRG379), fourni par Ciba, dont la formule est présentée en figure 4.6. L'absorption de ce photoinitiateur est centrée sur 325nm (pour rappel l'absorption de IRG907 est centrée sur 310nm). Il est connu que la réactivité d'un photoinitiateur est fonction de son rendement quantique et de son absorption à une certaine longueur d'onde, généralement 365nm, longueur d'onde utile pour la réticulation des groupements acrylate [50]. A 365nm, le coefficient d'absorption d'IRG379 est plus important que celui du premier ([48], voir également la figure 4.7) impliquant une plus forte réactivité, ce qui est a priori à l'origine de fibres polymère de plus grand diamètre, d'après des études sur des gels nématiques à différentes concentrations en monomère (de 1 à 3% en masse du total) et pour une concentration en photoinitiateur de 1 à 5% en masse par rapport à la masse en monomère [48]. La figure 4.7 présente les spectres d'absorption des deux photoinitiateurs cités.

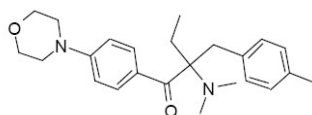


FIG. 4.6: Formule chimique du photoinitiateur IRG379.

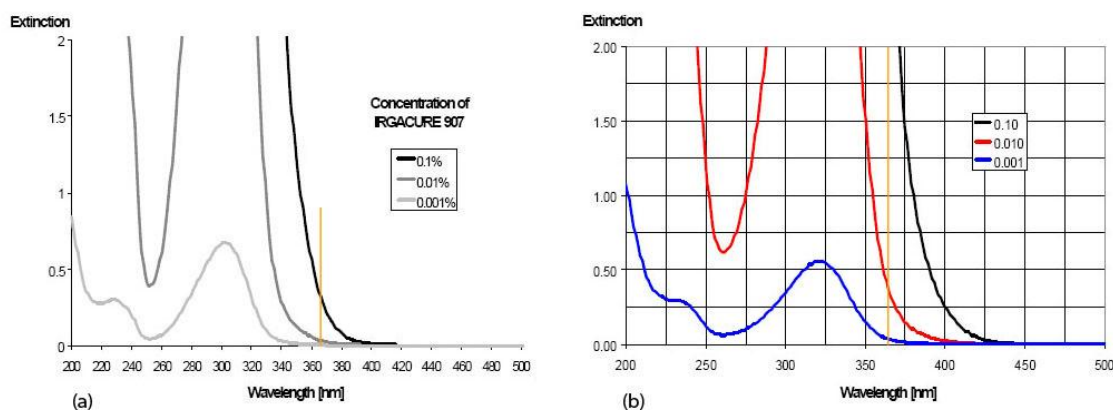


FIG. 4.7: Absorption de (a) IRG907 et (b) IRG379, en solution dans de l'acétonitrile, d'après les fiches techniques de Ciba. Les lignes oranges sont positionnées à 365nm afin de mettre en lumière les différentes absorptions des deux composés à cette longueur d'onde.

Après ce paragraphe de présentation des constituants du système étudié, le paragraphe suivant présente puis analyse les résultats obtenus suite à la variation de paramètres clés.

4.2 Pilotage des effets mémoire

Suivant la valeur de divers paramètres tels que la concentration en réseau, l'épaisseur de cellule ou les conditions d'exposition UV, le système étudié présente différents comportements lors du

balayage en température après gélification ainsi que différentes caractéristiques spectrales à la température de mesure.

Nous allons détailler ci-dessous l'influence de chacun des paramètres étudiés, en gardant les autres constants.

Les conditions dites usuelles seront les suivantes :

Mélange : 12,5%(RMR+SR)+87,5%EPH+(2%RMR)IRG907 avec [RMR] = 6,25% ;
 Cellule : ehc d'épaisseur $25 \pm 10 \mu\text{m}$;
 Conditions de polymérisation : à T^+ ($\approx 98^\circ\text{C}$), pour une puissance UV de $0,1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 4 heures ;
 Vitesse de descente en température après gélification : $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.1 Rôle de l'état de confinement du CL

Ainsi que nous l'avons indiqué au paragraphe 4.1, la concentration en réseau peut être variée de 0 à 12,5% en remplaçant un certain pourcentage de RMR par du SR. La limite minimale en réseau étudiée est de 3,8% en masse. L'idée originale à la base de cette substitution est de conserver la variation de λ_{Bragg} en température mais également d'utiliser la proximité de structure des oligomères afin de garder une homogénéité locale avant et aux premiers stades de la photopolymérisation, tout en faisant varier la concentration en réseau.

Avant la présentation des comportements en température, il est intéressant de noter que la gélification du système, pour toutes les concentrations en réseau étudiées, entraîne un décalage de la bande de réflexion vers les grandes longueurs d'onde, de $2,56 \pm 0,3 \mu\text{m}$ à $2,81 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Ce comportement est opposé au cas précédemment réalisé au CEMES, où le décalage vers les petites longueurs d'onde après gélification était interprété comme résultant d'une contraction de volume. Le décalage observé ici n'est pas expliqué mais viendrait sans doute du fait que la platine chauffante utilisée est verticale lors des études spectrales et horizontale lors de l'exposition UV. Le passage à la station horizontale avant gélification entraîne une variation de température de la cellule : sa température est abaissée de 2 à 3 dixièmes de degrés Celsius d'après des mesures par thermocouple. Cette variation est faible mais a priori suffisante pour influencer sur la position de la bande de réflexion, comme l'on peut s'en convaincre au vu de la forte dépendance du pas hélicoïdal à la température (voir figure 4.4, où les points sont séparés de $0,5^\circ\text{C}$). Une possible explication à ce phénomène proviendrait du système de refroidissement de la platine chauffante qui est optimisé pour fonctionner en position horizontale. L'évacuation de chaleur par le ventilateur incorporé serait ainsi moins performante en situation verticale.

Les six concentrations en RMR étudiées peuvent être classées en trois catégories suivant leur comportement en température après gélification, listées ci-dessous. Les conditions usuelles d'étude hors la concentration en monomère sont gardées fixes.

- Lorsque la **concentration en réseau est importante (entre 7,8 et 12,5%)**, les molécules CL non réactives sont suffisamment liées au réseau polymère pour que le gel conserve son hélicité droite (celle à T^+) jusqu'à T^- : la position moyenne de la bande de réflexion est en effet constante en longueurs d'onde lors de la descente en température après gélification. Lorsque

la fixation n'est pas totale (cas à 7,8 et 9,4% en réseau), la marge de liberté des molécules CL non totalement encapsulées dans le réseau s'exprime par la présence de pertes par diffusion au niveau des spectres, correspondant, au niveau de la cellule, à l'apparition de défauts d'alignement à proximité des stries huileuses et autres fils défauts. Lorsque la fixation est totale (cas à 12,5% en réseau), le structure est conservée sans dommage de T^+ à T^- , sans apparition de pertes par diffusion au passage de la température critique T_c .

La figure 4.8 présente des photographies du cas d'étude à 12,5% en réseau après gélification : (a) à T^+ avant descente en température, (b) et (c) à $T > T_{iso}^1$, après une descente en température jusqu'à T^- . Les photographies (b) et (c) sont réalisées entre polariseurs parallèles afin de pouvoir observer la structuration du réseau et des molécules CL qui lui sont fortement liées. La très faible biréfringence de ces éléments ne permet effectivement pas d'observations entre polariseurs croisés.

Ces photographies montrent que la structuration cholestérique est très bien figée : alors que le gel a subi une descente en température jusqu'à T^- et une montée en température jusqu'à $\approx 115^\circ\text{C}$, il n'y a aucun signe d'une dégradation du réseau polymère. En effet, les stries huileuses et autres fils défauts sont identiques avant et après les fortes variations en température effectuées. Il ne semble pas non plus y avoir trace de dégradation dans les domaines interstries. Le réseau et les molécules non réactives semblent donc être fortement liées, comme cela est confirmé par les études spectrales décrites ci-dessus.

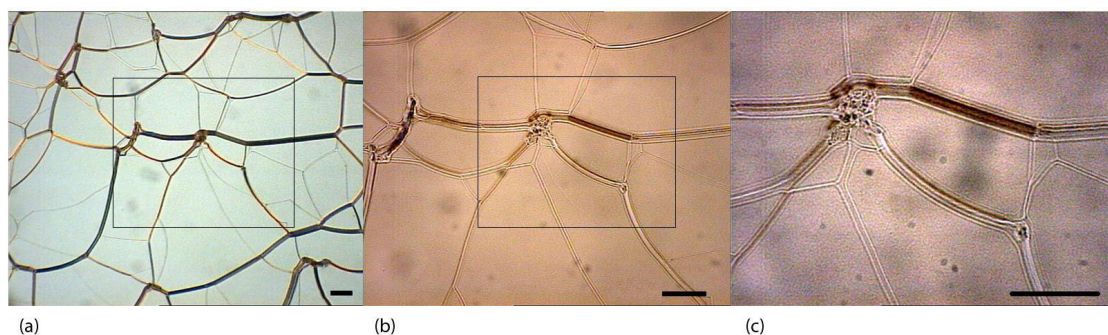


FIG. 4.8: Gel à 12,5% en réseau ; les photographies ont été prises en mode transmission. (a) Texture cholestérique à T^+ avant descente en température (polariseurs croisés), (b) et (c) signature du réseau à $T > T_{iso}$, entre polariseurs parallèles. Les rectangles noirs mettent en évidence les zones agrandies dans les photographies immédiatement à droite. La barre indique $100\mu\text{m}$. Les tâches noires, surtout présentes sur la photographie (c) sont dues à des impuretés présentes sur le chemin optique.

- Lorsque la **concentration en réseau est faible (3,8 et 5%)**, le réseau polymère n'est pas suffisamment présent pour empêcher les variations du pas du mélange CL. En descente en température, on assiste donc au dévissage de l'hélice cholestérique du système entre T^+ et T_c : λ_{Bragg} augmente comme si le mélange n'avait pas été gélifié. Puis aux températures faiblement inférieures à T_c , le système devient diffusif, ce qui est lié au réalignement désordonné

¹ T_{iso} est la température de transition N*-Iso du mélange avant polymérisation et des molécules CL non liées au réseau après polymérisation. Le réseau conserve une faible mais constante biréfringence ($\Delta n \approx 0,01$) jusqu'à des températures de plusieurs dizaines de degrés plus élevées. Cela est dû à la biréfringence des molécules CL non réactives qui sont fortement liées au réseau, ordonnées le long des fibres polymères [68].

des molécules cholestériques. Enfin, on assiste au revissage de l'hélice cholestérique aux températures inférieures à T_c , de sens gauche maintenant (λ_{Bragg} diminue de façon comparable au mélange avant réticulation). Cette diminution du pas est plus ou moins entravée par la présence de morceaux de réseau (qui, bien que peu présent, a été abîmé au passage de T_c) ou d'oligomères, se traduisant, au niveau des spectres, par une faible profondeur de la bande de réflexion et par d'importantes pertes par diffusion.

La figure 4.9 montre des photographies du gel à 5% en réseau à $T > T_{iso}$, après que le gel ait subi une exposition UV à T^+ et une descente en température jusqu'à T^- . Le gel à T^+ est similaire à celui de la photographie 4.8 (a). Ces images sont fortement différentes de celles du cas à 12,5% en réseau car il n'y a ici aucune réminiscence de la structuration cholestérique irradiée à T^+ . Le réseau est constitué d'agrégats peu liés les uns aux autres, montrant que le réseau a été fortement endommagé par les variations en température. D'après les études spectrales analysées ci-dessus, cette désorganisation apparaît dès les premières variations de température après gélification. Ces images indiquent clairement qu'aucun ordre cholestérique ne peut être figé par le réseau dans de telles conditions et risque même d'être gêné par la présence de ces agrégats.

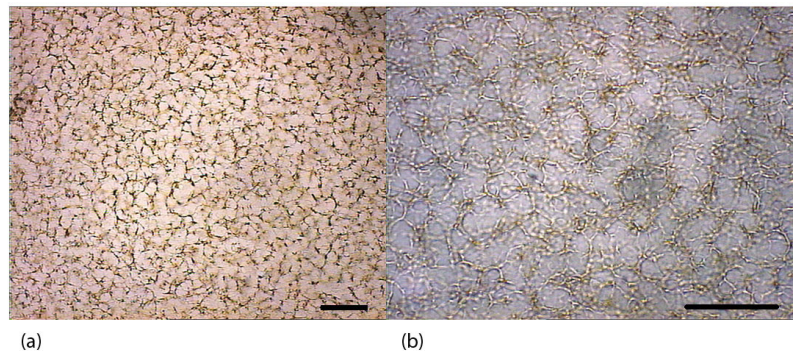


FIG. 4.9: Gel à 5% en réseau ; les photographies ont été prises en mode transmission et entre polariseurs parallèles. (a) et (b) Signature du réseau à $T > T_{iso}$. (b) est la partie centrale de (a) à plus petite échelle. La barre indique $100\mu\text{m}$.

- Lorsque la **concentration en réseau est de 6,25%**, le comportement observé est intermédiaire. Lors de la descente en température de T^+ à T_c , le réseau est suffisamment présent pour empêcher l'hélice droite de se dévisser complètement, néanmoins la bande de réflexion se décale légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce petit déplacement correspond a priori à l'expression des molécules CL qui se séparent petit à petit de l'emprise du réseau (voir photographies et spectres en annexe E). Au passage de T_c , une perte d'intensité transmise par diffusion apparaît au niveau des spectres. Puis, entre T_c et T^- la bande de réflexion se déplace de nouveau, cette fois-ci vers les petites longueurs d'onde, pour finalement retrouver à T^- la position qui était la sienne à T^+ . La bande de réflexion à T^- est néanmoins peu profonde ($\approx 31 \pm 2\%$), avec une présence importante de pertes par diffusion : le système est en effet constitué d'une grande densité en défauts (cf. annexe E), sans doute à cause du réalignement non planaire d'un nombre important de molécules après les variations de pas subies par les

molécules libres. Nous nous attendons en effet à ce que la texture soit structurée en polydomaines après le passage de T_c , étant donné les changements drastiques du pas cholestérique de la fraction libre de molécules, dans un milieu où il existe de fortes contraintes de surface dues à la présence du réseau : dans chaque domaine, l'orientation de l'hélice cholestérique n'est pas corrélée à celle des domaines adjacents, ce qui induit les pertes par diffusion et les faibles profondeurs de bande.

La figure 4.10 présente des photographies obtenues après gélification du cas d'étude à 6,25% en réseau. Y sont observables : (a) le gel à T^+ , avant descente en température, et (b), (c) la signature du réseau à $T > T_{iso}$ après une descente en température jusqu'à T^- . Ces photographies ont été réalisées sur une même zone : il est donc possible de comparer la signature des stries huileuses à T^+ et à $T > T_{iso}$. Nous pouvons noter des caractéristiques dissemblables aux cas précédents : - l'intérieur des stries huileuses ne semble pas comporter de réseau, - les domaines inter-stries sont morcelés, - le réseau semble mieux conservé dans certaines zones aux abords des fils défauts et des stries huileuses. Ces photographies présentent donc une texturation non complètement désordonnée après le balayage en température effectué mais indiquent également qu'il existe une certaine liberté des molécules CL, à l'origine de l'aspect morcelé des domaines inter-stries et de l'apparente faible densité en réseau à l'intérieur des stries huileuses.

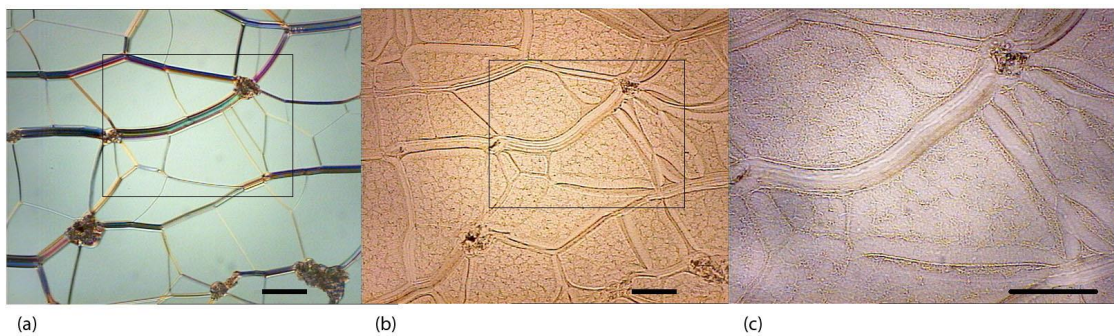


FIG. 4.10: Gel à 6,25% en réseau ; les photographies ont été prises en mode transmission. (a) Texture cholestérique à T^+ avant descente en température (polariseurs croisés), (b) et (c) signature du réseau à $T > T_{iso}$, entre polariseurs parallèles. Les rectangles noirs mettent en évidence la zone agrandie en photographie (c). La barre indique $100\mu\text{m}$.

La figure 4.11 permet de visualiser les différents comportements en température présentés précédemment du point de vue de la variation de la position de la bande de réflexion λ_{Bragg} en température.

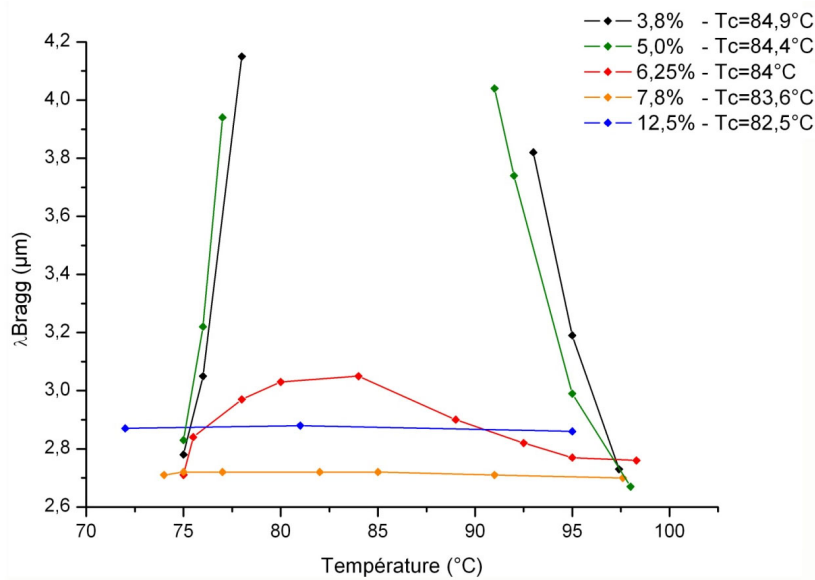


FIG. 4.11: Influence de la concentration en réseau du gel étudié sur la variation de la position de la bande de réflexion en fonction de la température. La gélification est réalisée à T^+ (de 95 à 98 °C) et la descente en température est accomplie jusqu'à T^- (de 72 à 75°C).

Ce graphique met en effet en évidence les trois différents comportements :

- Pour 7,8 et 12,5% en réseau, λ_{Bragg} est indépendant de la température : la structure a été figée à T^+ , la bande de réflexion ne varie donc pas en position pendant la descente en température, seulement en largeur et en profondeur, avec de surcroît la présence de perte par diffusion après le passage de T_c pour le cas à 7,8% en réseau.
- Pour 3,8 et 5% en réseau, λ_{Bragg} suit la croissance puis la décroissance du pas du mélange non polymérisé (hélicité droite au-dessus de T_c puis gauche en-dessous de T_c).
- Pour 6,25% en réseau, le comportement est intermédiaire : la position de la bande de réflexion se déplace vers les grandes longueurs d'onde à des températures assez proches de T^- puis, après la passage de T_c ($\approx 84^\circ\text{C}$), vers les petites longueurs d'onde.

Il est intéressant de noter la grande dépendance des comportements en température après gélification à la concentration en réseau. Un premier point notable est la faible concentration en monomère nécessaire (7,8%) à la fixation quasi-complète de l'ordre cholestérique présent à T^+ malgré les grandes variations de pas que subit le système non gélifié. Le réseau tridimensionnel formé doit donc être plutôt dense, avec des pores de petite taille afin de contraindre les molécules non réactives à n'être que peu sensibles aux variations de température.

La concentration de 6,25% en réseau est la plus intéressante car le réseau marque son empreinte sur les molécules non réactives tout en leur laissant la possibilité de faire varier leur périodicité en température. Il est d'ailleurs assez étonnant que les déplacements de λ_{Bragg} soient réalisés dans un mouvement collectif : la bande de réflexion n'est pas scindée en deux, et il n'y a pas non plus de fort accroissement de $\Delta\lambda$ qui pourrait expliquer la présence de deux populations de molécules CL non réactives. Il semble donc que les constituants du système soient intimement liés : la variation de la périodicité des molécules « libres » fait se déplacer l'ensemble du système en bloc, sans qu'il n'y ait de distinction entre la réflexion des molécules libres et celle des molécules

liées au réseau. La liberté des molécules non liées au réseau ne semble donc que relative, ce qui s'éloigne de la représentation habituelle que l'on s'en fait. On pourrait encore postuler l'existence d'une couche tampon de molécules, à l'interface entre les deux populations bien définies que sont les molécules libres et les molécules liées, dont la signature spectrale correspondrait à la forme en cloche de la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$. Cette courbe interfaciale posséderait un certain confinement au réseau, empêchant ainsi le dévissage complet de leur structuration hélicoïdale en température. Les molécules libres et liées n'auraient pas alors ici une signature spectrale classique, avec une bande de réflexion associée à chaque population de molécules, ce qui n'exclut évidemment pas leur présence. Ce comportement s'écarte de ceux habituellement observés dans le cas de gels de CL où les molécules libres et les molécules liées ont des variations distinctes. L'influence de divers paramètres sur ces singulières caractéristiques va être étudiée de près au cours des prochains paragraphes.

La comparaison des comportements de ces divers gels et surtout l'analyse de la forme en cloche de la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ du cas à 6,25% en réseau entraîne de plus la question suivante : quelle est l'origine du déplacement de la bande de réflexion vers les petites longueurs d'onde après le passage de T_c pour ce cas de concentration en réseau ?

Au vu du graphique présenté en figure 4.11, il est tentant de dire que ce déplacement découlerait de la présence d'hélicité gauche aux températures proches de T^- (en dessous de 80°C d'après le graphique). En effet, la courbe en cloche du cas à 6,25% semble suivre, à plus petite échelle et de façon continue, la variation du pas du mélange non gélifié ou à 3,8% en réseau. Des expériences en lumière polarisée ont été réalisées afin de déterminer si la lumière réfléchie à T^- présentait les deux sens de polarisation circulaire. Cela n'a toutefois pas abouti car les bandes de réflexion obtenues en lumière polarisée et non polarisée ont des profondeurs trop faibles (inférieures à 40%), à cause de la trop importante désorganisation des molécules cholestériques. Ces pourcentages de réflexion insuffisants ne permettent pas de déterminer la part de chaque hélicité - voir études en lumière polarisée annexe D. Des expériences sous champ électrique, présentées au paragraphe 4.2.7, permettront pourtant de confirmer l'hypothèse de la présence des deux hélicités à T^- après descente en température, expliquant ainsi la courbe en cloche de $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$.

Il est ici encore important d'insister sur le déplacement collectif de la bande de réflexion du cas à 6,25% en réseau au su de la présence des deux hélicités dans l'épaisseur de la cellule aux températures inférieures à T_c . Les molécules « liées » sont présentes et gardent en mémoire la structuration cholestérique droite, celle à T^+ , tandis que molécules « libres » doivent se réorganiser en hélicité gauche après le passage de T_c . Dans l'hypothèse d'une couche interfaciale, ses molécules constitutives auraient un comportement intermédiaire, ce qui n'exclut pas la présence des deux populations de molécules classiques. Remarquablement, quelques soient les modifications en température de l'organisation cholestérique après gélification, elles sont réalisées de façon continue et sans altération de l'unité de la bande de réflexion, mettant encore en avant la forte et étonnante intimité entre les constituants du gel.

4.2.2 Rôle de l'épaisseur de cellule

A tous autres paramètres égaux, l'influence de l'épaisseur de la cellule se traduit au niveau des pertes d'intensité transmise par diffusion après le passage de T_c ainsi qu'au niveau de la profondeur de la bande de réflexion à T^- . Lorsque la cellule est plus épaisse, les expériences montrent en effet que la diffusion est plus importante et que la bande de réflexion à T^- est moins profonde. Quelque soit l'épaisseur de la cellule étudiée, les variations de la position de la bande de réflexion sont par contre comparables.

La figure 4.12 illustre ces propos en comparant les variations de ces trois caractéristiques en température, pour le gel de CL étudié confiné dans une cellule de 25 ou de 50 μm . Les autres conditions usuelles sont gardées fixes.

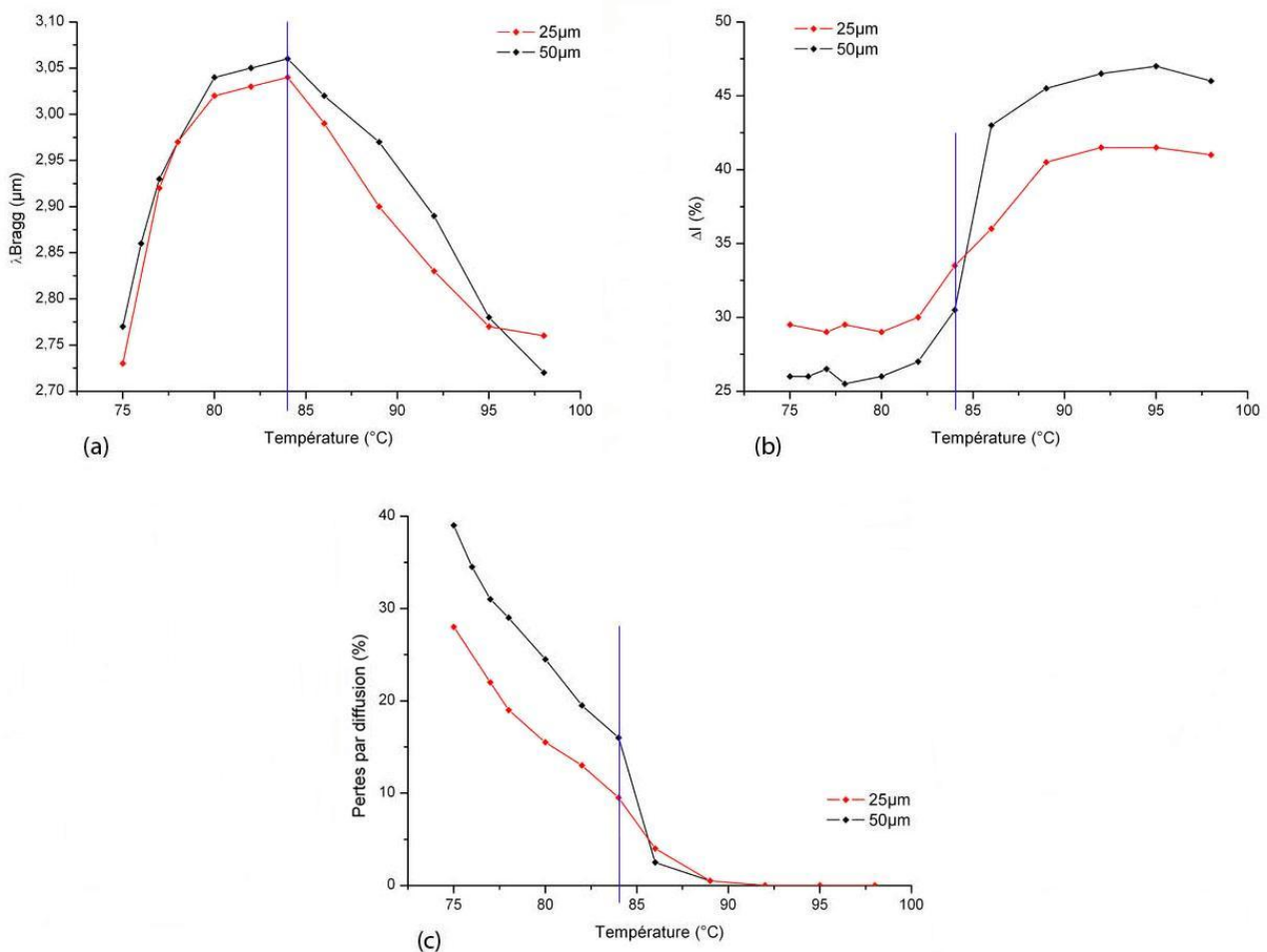


FIG. 4.12: Influence de l'épaisseur de la cellule sur la variation (a) de la position de la bande de réflexion, (b) de sa profondeur et (c) des pertes par diffusion en fonction de la température. Concentration en monomère : 6,25%. La ligne bleue indique la température T_c .

Or, à concentration constante en réseau, une augmentation de l'épaisseur du film implique une distribution différente du réseau polymère. En effet, une épaisseur de cellule plus importante implique l'accroissement du nombre de polydomaines, ce qui possède une répercussion sur la distribution et la morphologie du réseau après photopolymérisation. Des modélisations théoriques sur un gel nématique, validées par des visualisations par MEB, montrent que la densité volumique

en réseau diminue lorsque l'épaisseur de la cellule augmente, ce qui est lié à la diminution du diamètre moyen des fibrilles [46]. Ce dernier emprisonne donc une quantité plus faible de molécules non réactives, impliquant un pourcentage plus faible de molécules CL liées.

Les résultats présentés ici - plus importantes pertes par diffusion et plus faible profondeur du pic de réflexion à T^- - indiquent effectivement une plus grande liberté des molécules CL à plus forte épaisseur de cellule. Il semble qu'un plus grand nombre de ces molécules soit peu influencé par le réseau et ait ainsi des difficultés à retrouver un bel alignement planaire après le passage de T_c . Ceci se comprend également en terme d'augmentation du nombre de polydomaines, qui entraîne une fragmentation plus importante du volume en domaines d'orientation différente, impliquant alors les pertes par diffusion et la faible profondeur de bande.

La forme en cloche de $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ semble par contre indiquer que ce nouvel arrangement des molécules vis-à-vis du réseau n'empêche pas d'observer la présence des deux hélicités à T^- et atteste que le phénomène possède une certaine adaptabilité. Des expériences sous champ électrique, présentées au paragraphe 4.2.7, confirmeront effectivement que les deux polarisations sont présentes à la température de mesure après descente en température.

4.2.3 Rôle des conditions de photogélification

Par conditions de gélification, est entendu temps et puissance d'exposition UV.

Influence du temps d'exposition UV. Ce sous-paragraphe va présenter l'influence du temps d'exposition sur le cas à 12,5% en monomère, pour une puissance d'exposition UV de $0,1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ainsi que cela est présenté en figure 4.13, trois comportements différents sont obtenus :

- Après 2 à 4 heures d'exposition UV, le comportement en température du mélange correspond à celui décrit au paragraphe 4.2.1 : la fixation des molécules non réactives est totale, c'est-à-dire que le pic de réflexion ne se déplace pas en température et qu'il n'y a pas de pertes d'intensité transmise par diffusion.
- Après 1 heure, 30 ou 15 minutes d'exposition UV, la fixation des molécules non réactives n'est plus totale car il y a apparition de perte d'intensité transmise par diffusion après le passage de T_c . Certaines molécules sont ainsi moins influencées par le réseau et se désorientent au cours du balayage en température effectué. La position de la bande de réflexion reste toutefois constante. Ce comportement est comparable à celui présenté au paragraphe 4.2.1 pour les cas d'étude à 7,8 et à 9,4% en réseau après 4 heures d'exposition.
- Finalement, après 5 minutes d'exposition, le comportement en température permet d'observer une variation de λ_{Bragg} en température. Ce cas est pourtant différent du cas habituel à 6,25% en réseau : en effet, la variation de λ_{Bragg} vers les grandes longueurs d'onde est principalement réalisée aux températures inférieures à 85°C et aucune diminution de cette valeur n'est ensuite observée.

En dessous de 5 minutes d'exposition UV, les résultats ne sont pas exploitables car le réseau est insuffisamment formé pour que l'on puisse le considérer.

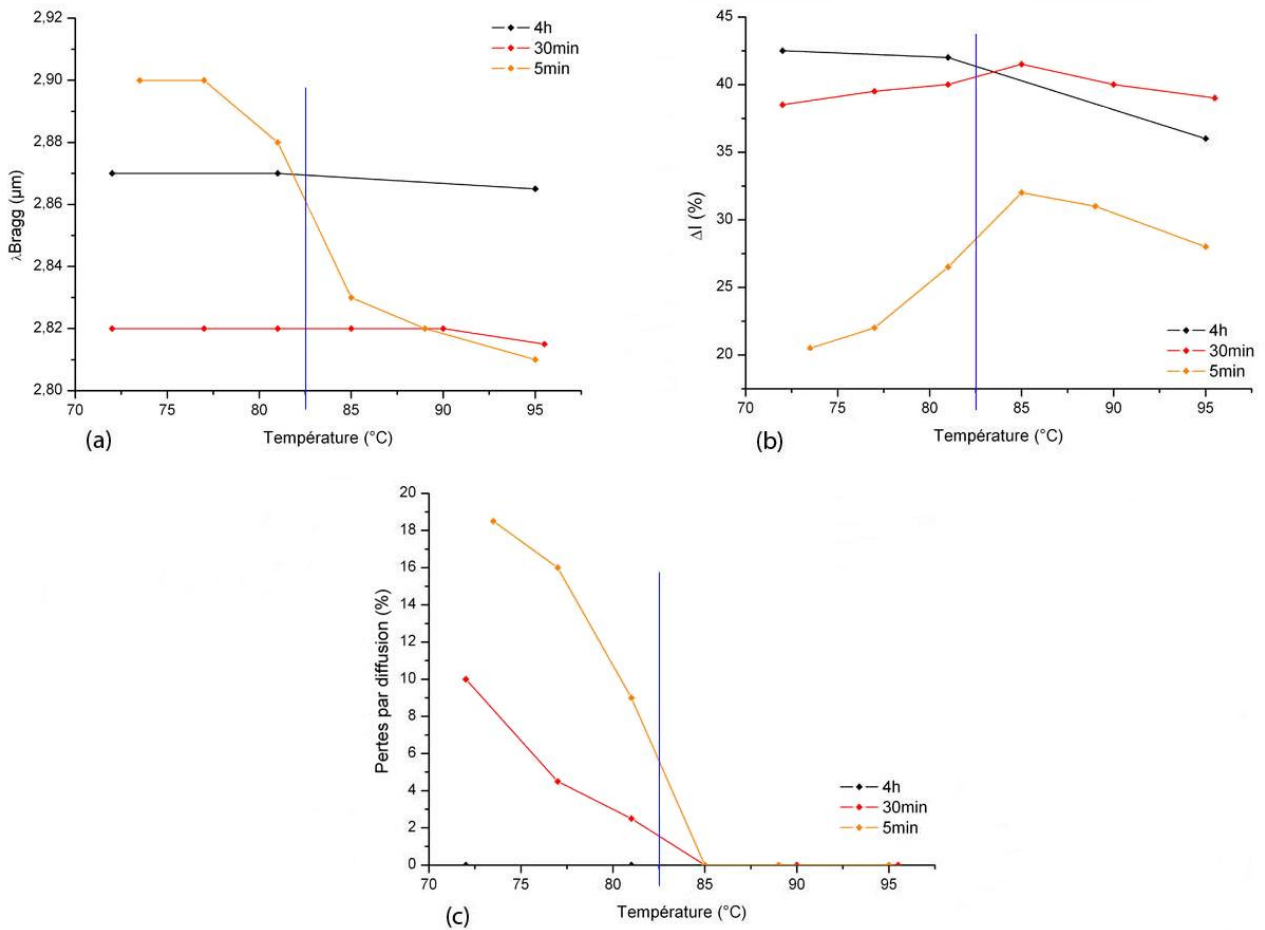


FIG. 4.13: Influence du temps d'exposition UV sur la variation (a) de la position de la bande de réflexion, (b) de sa profondeur et (c) des pertes par diffusion en fonction de la température. Concentration en monomère : 12,5%, épaisseur des cellules : 25µm. La ligne bleue indique la température T_c .

Nous observons donc ici qu'il est possible de changer le comportement spectral en température du système étudié en faisant varier le temps d'exposition UV : lorsque la gélification n'est pas complète des défauts sont créés, ce qui se répercute par des comportements distincts en température.

L'étude de l'influence du temps d'irradiation sur les caractéristiques électro-optiques d'un gel de CLC et sur sa morphologie a été réalisée par l'équipe de I. Dierking, sur un mélange chiral auquel est ajouté 6% en diacrylate achiral. La gélification est réalisée avec une puissance UV de $0,5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour des cellules de $15\mu\text{m}$ d'épaisseur [121]. Les analyses électro-optiques réalisées montrent qu'il existe un temps d'exposition critique de 30 minutes. En effet, les réponses aux stimuli électriques diffèrent suivant la durée d'exposition par rapport à cette valeur : en dessous de 30 minutes, les temps de réponse du système varient de façon abrupte avec le temps d'exposition tandis qu'ils sont constants dès que le temps d'exposition dépasse les 30 minutes. Sur le même système d'étude, il est par ailleurs rapporté que le procédé de photopolymérisation est effectivement achevé après une irradiation entre 30 et 60 minutes [36].

Les comportements observés permettent de formuler des hypothèses : l'augmentation du temps de réponse après mise sous tension τ_{rise} pour des temps d'exposition entre 4 et 30 minutes résulterait de la formation d'oligomères et de courtes chaînes polymères, qui accroîtrait la viscosité du CL. La seconde hypothèse permettant d'expliquer l'accroissement de τ_{rise} serait la plus faible énergie d'ancrage des molécules CL au réseau polymère lorsque le temps d'irradiation est inférieur à 30 minutes par rapport à lorsque le réseau est complètement formé (temps d'irradiation supérieur à 1 heure). Lorsque le temps d'exposition augmente, leurs études concernant la morphologie du réseau polymère permettent effectivement d'observer l'existence d'une plus grande surface interfaciale entre le réseau et les molécules CL, liée à l'augmentation de la densité en réseau ainsi qu'au développement de sa nature tridimensionnelle. Les morphologies observées varient en effet suivant la durée d'exposition : pour 4 et 5 minutes d'exposition UV, la densité en réseau est faible, celui-ci étant constitué de structures fibrillaires mais également de perles plus ou moins agglomérées entre elles. Pour 10 à 30 minutes d'exposition, le réseau devient plus dense, avec de plus petits pores, et il n'est plus constitué que de fibres. Cela est sans doute dû à l'incorporation d'un plus grand nombre de monomères dans le réseau, une plus large réticulation ainsi qu'une plus forte expulsion des molécules CL hors des structures polymères.

Par analogie, nous pouvons discuter ici de l'influence du temps d'exposition sur les comportements en température observés :

- De 2 à 4 heures d'exposition, le réseau est complètement formé.
- De 15 minutes à 1 heure, le réseau est déjà bien formé mais sa densité est plus faible, l'énergie d'ancrage des molécules CL également. Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus pour une épaisseur de cellule de $50\mu\text{m}$: comme il y a moins de molécules CL qui sont liées au réseau, il apparaît plus de diffusion, mais le comportement ne change pas de catégorie, i.e. les variations de λ_{Bragg} et de ΔI sont comparables à celle observées lorsque l'énergie d'ancrage des molécules est maximisée (plus faible épaisseur de cellule ou plus long temps d'exposition).
- Enfin, les résultats obtenus après 5 minutes d'exposition sont très différents des précédents car le réseau formé est moins dense et de morphologie sans doute distincte. Il serait également probable qu'il y ait présence d'oligomères dans le mélange après exposition, qui gêneraient une possible réorganisation des molécules CL après le passage de T_c .

De surcroît, l'étude du système à 12,5% en réseau après une exposition de 5 minutes indique que l'influence du réseau dans le cas à 6,25% en monomère est très subtile : l'obtention de la forme de cloche pour les variations de λ_{Bragg} en température, caractéristique intéressante de ce gel car impliquant la présence des deux hélicités à T^- , n'est pas obtenue pour n'importe quelle fixation intermédiaire du réseau. Elle doit résulter d'une balance fragile entre une énergie d'ancrage suffisante des molécules CL, une densité relativement importante en réseau mais également l'absence d'oligomères qui gêneraient les déplacements en température de la position de la bande de réflexion observés.

Des études en lumière polarisée n'ont pas été réalisées pour le gel après 5 minutes d'exposition et ne peuvent pas l'être à cause de la très faible profondeur de la bande de réflexion à T^- (proche de 20%). Toutefois, l'absence de la forme de cloche et, surtout, du déplacement vers les grandes

longueurs d'onde aux températures supérieures à T^+ ainsi que les analyses proposées ci-dessus nous fait dire que la seule dégradation d'un réseau mal formé, comme cela est a priori le cas ici, n'est pas compatible avec la présence des deux sens d'hélicité à T^- . On s'attend plutôt à être en présence d'un réseau polymère qui garde tant bien que mal la structure cholestérique réfléchissante de T^+ en mémoire et où existe également des structures non réfléchissantes telles que les oligomères et des défauts d'alignement. L'application d'un champ devrait à peine rendre le système plus réflecteur à cause de la gêne occasionnée par la présence des oligomères et morceaux de réseau non adressables. La manipulation mériterait néanmoins d'être réalisée afin de pouvoir infirmer ou non les conclusions tirées ici.

Influence de la puissance d'exposition UV. Des expériences sur l'influence de la puissance d'exposition UV ont également été réalisées, sur le cas à 6,25% en réseau. Une irradiation à une puissance de 0,1 ou de 0,5mW.cm⁻² pendant 4 heures donne des résultats comparables pour toutes les caractéristiques de la bande de réflexion sauf la profondeur, qui est moins importante à $T^- = 75^\circ\text{C}$ dans le second cas, comme cela est exposé en figure 4.14.

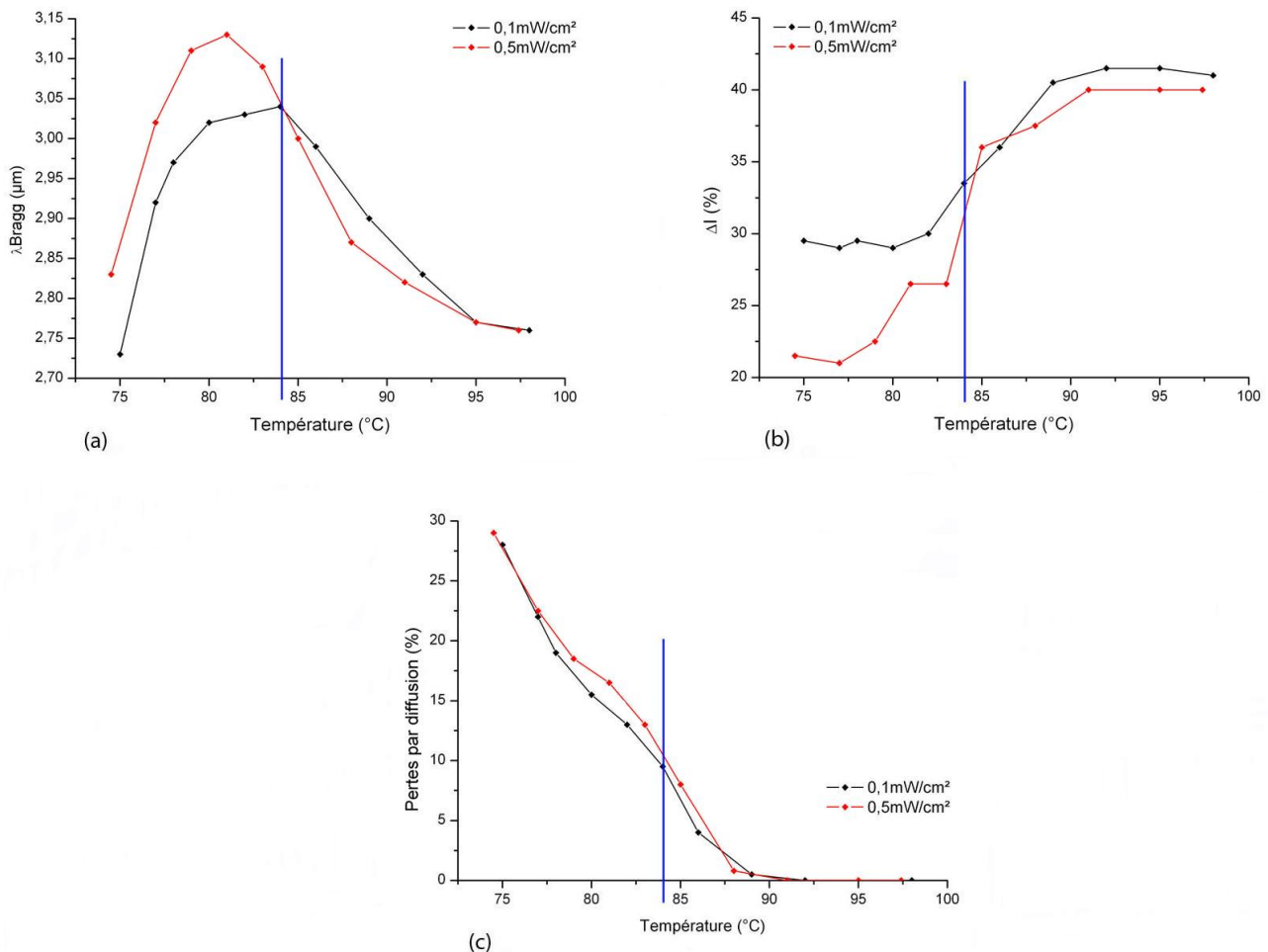


FIG. 4.14: Influence de la puissance d'exposition UV sur la variation (a) de la position de la bande de réflexion, (b) de sa profondeur et (c) des pertes par diffusion en fonction de la température. Concentration en monomère : 6,25%, épaisseur des cellules : 25 μm . La ligne bleue indique la température T_c .

Les résultats reportés dans la littérature concernant l'influence de la puissance UV sont dissemblables : pour R.Q. Ma, qui a étudié son influence sur la morphologie d'un gel nématique, les structures polymère sont de plus grande taille lorsque la puissance UV est plus faible, avec des diamètres moyens de pores plus importants et moins de molécules CL piégées dans les fibrilles car moins de photoinitiateurs sont activés [46]. Les expériences de I. Dierking, réalisées sur des gels de cholestériques, l'ont par contre invité à conclure qu'une puissance UV plus faible implique une taille moyenne de pores moins importante [121].

Il est donc difficile de tirer une conclusion précise sur notre système étant donné que nous ne connaissons pas l'influence de la puissance UV sur sa morphologie. Au vu de l'influence des autres paramètres sur les comportements en température du gel à 6,25% en réseau, il serait tentant de dire qu'une puissance UV plus élevée impliquerait des tailles de pores plus importantes ainsi que rapporté par I. Dierking. En effet, les résultats obtenus jusqu'à présent indiquent que lorsque il existe plus de molécules CL peu liées au réseau, des pertes par diffusion et une diminution de la profondeur de la bande de réflexion apparaissent après le passage de T_c , que ce soit par l'intermédiaire d'une plus grande épaisseur de cellule ou d'un plus faible temps d'exposition UV. Le graphique 4.14 (c) montre qu'il n'apparaît pas de différences concernant les pertes par diffusion mais aucune conclusion précise n'est possible car l'étude porte seulement sur deux puissances d'exposition différentes. L'étude mériterait donc d'être poursuivie afin d'y voir plus clair.

Nous pouvons néanmoins remarquer que les deux puissances UV impliquent une forme en cloche de la variation en température de la position de la bande de réflexion malgré les faibles quantités de lumière réfléchie à T^- dans le cas à $0,5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ en puissance UV. Nous pouvons donc avancer que les deux cas d'étude permettent la présence des deux sens de polarisation à la température T^- .

4.2.4 Rôle de la vitesse de descente en température

A tous autres paramètres constants du cas d'étude usuel, la vitesse de descente en température entre T^+ et T^- a été variée de 0,2 à 1°C par minute.

La figure 4.15 montre la variation de trois caractéristiques du gel pour différentes vitesses de rampe en température.

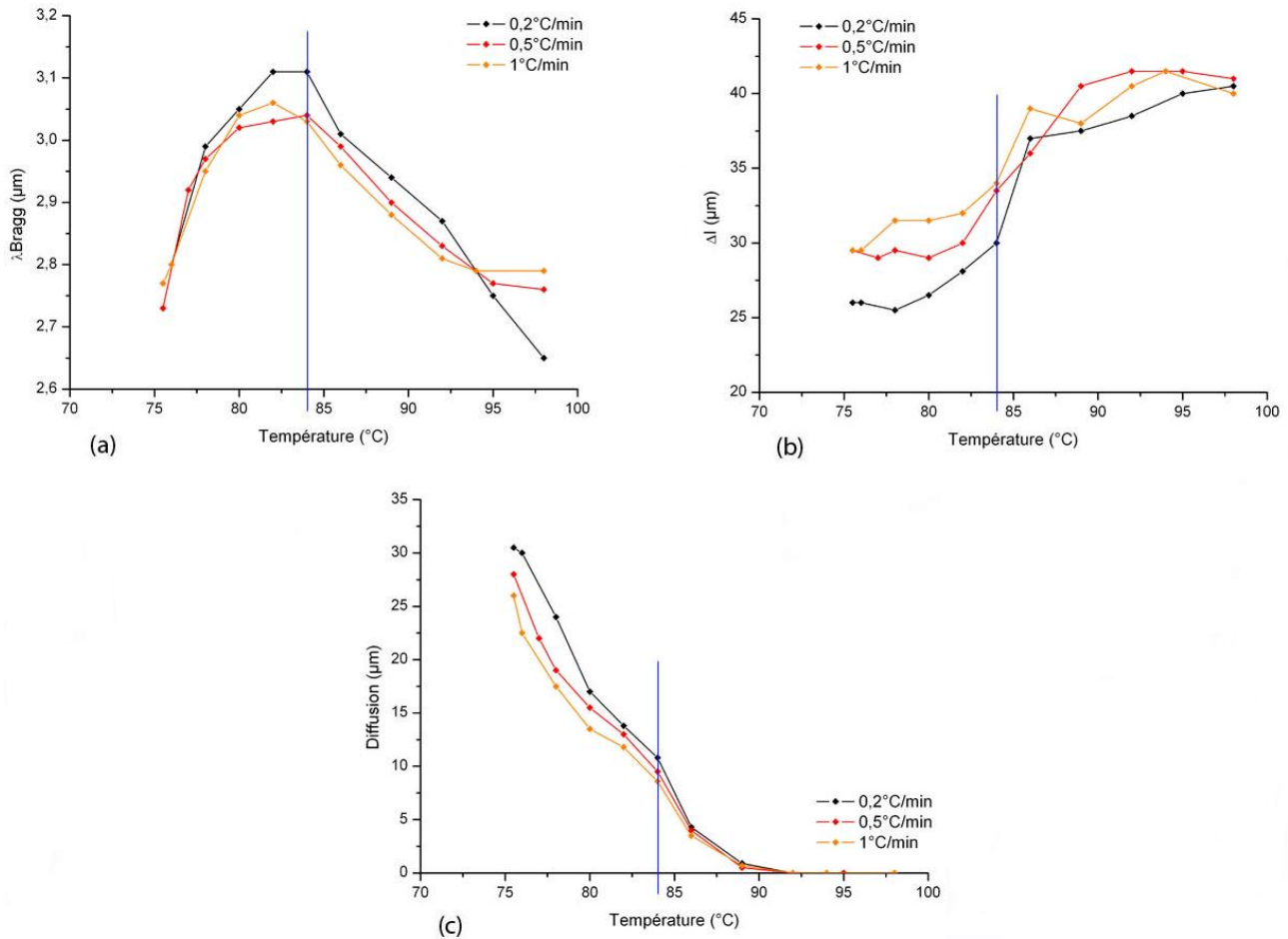


FIG. 4.15: Influence de la vitesse de descente en température sur la variation (a) de la position de la bande de réflexion, (b) de sa profondeur et (c) des pertes par diffusion en fonction de la température. Concentration en monomère : 6,25%, épaisseur des cellules : 25µm. La ligne bleue indique la température T_c .

Lorsque la vitesse de descente en température est plus faible, il s'avère que les caractéristiques spectrales, lors de la descente en température et à T^- , sont moins satisfaisantes, c'est-à-dire que le système est plus diffusif et que la bande de réflexion a une profondeur moins importante. Au premier abord, on aurait pu s'attendre à l'inverse car une descente rapide paraît plus à même de créer un plus grand nombre de défauts au passage de T_c qu'une descente lente.

La variation importante de λ_{Bragg} entre T^+ et $T_c = 84^\circ\text{C}$ lorsque la vitesse de descente est de 0,2°C/min pourrait pourtant être le signe qu'un maximum de défauts est créé dès les températures comprises entre T^+ et T_c . Ceci favoriserait l'indépendance d'un plus grand nombre de molécules vis-à-vis du réseau, qui ne peuvent se réorienter après le passage de T_c sans action extérieure, impliquant ainsi une plus faible profondeur de la bande de réflexion à T^- et les plus importantes pertes par diffusion. Ces résultats pourraient ici encore être rapprocher de ceux de l'étude du cas à 50µm d'épaisseur, où la présence d'un nombre plus important de molécules peu liées au réseau s'exprime par la présence de diffusion et d'une bande de réflexion peu profonde à T^- . Dans le cas présent, la faible rampe en température permettrait aux molécules non réactives de davantage s'exprimer : la cinétique de transition d'un pas à un autre serait suffisamment lente pour permettre une réorganisation à chaque instant. Les molécules CL se libéreraient ainsi davantage de l'emprise

du réseau et se réorganiseraient moins bien après le passage de T_c que pour une descente plus rapide.

Nous pouvons en outre souligner la présence de la forme de cloche pour les courbes $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ pour les trois vitesses de descente en température, mettant en avant la relativement faible dépendance de la présence des deux hélicités à T^- à la cinétique de variation du pas hélicoïdal des molécules libres.

4.2.5 Rôle du temps de recuit

Le rôle d'un recuit en température par stationnement à T^- a été étudié. Des temps de recuit de 15 à 20h ont été imposés au système sans que cela ait une influence notable sur les caractéristiques de la bande de réflexion du gel. Est néanmoins observé l'apparition de pertes par diffusion un peu plus conséquentes ainsi qu'un léger déplacement en longueurs d'onde. La figure 4.16 présente les spectres obtenus avant et après un recuit de 17h à T^- pour le cas d'étude usuel.

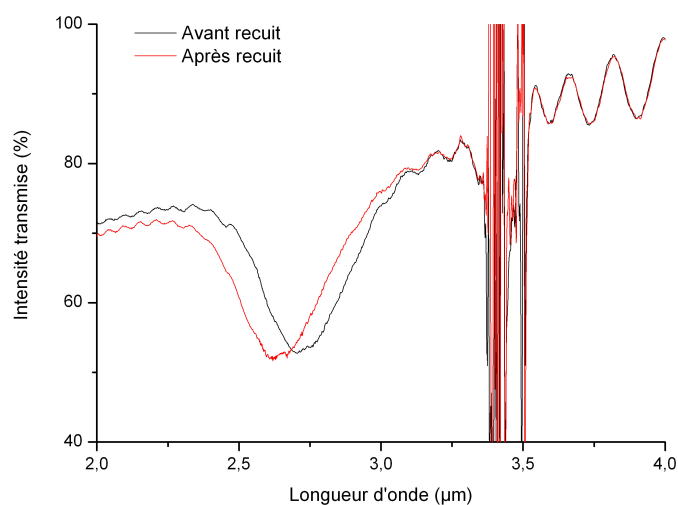


FIG. 4.16: Influence d'un temps de recuit de 17h à T^- sur les caractéristiques spectrales du gel à 6,25% en réseau étudié.

Les molécules libres du gel semblent donc s'exprimer davantage après un temps long à T^- . Il s'avère effectivement que la longueur d'onde de réflexion du mélange non gélifié est proche de $2,55\mu\text{m}$. Le déplacement du pic de réflexion en longueur d'onde observé pourrait donc provenir de l'augmentation du nombre de molécules libres, ou tout du moins de l'amplification de leur signature spectrale.

L'augmentation des pertes par diffusion est étroitement liée à un mauvais alignement des molécules libres (par rapport à l'organisation planaire), ce qui correspond plutôt à la signature d'une plus forte désorganisation de ces molécules. Ceci peut d'une part s'expliquer par l'effet cinétique engendré par la descente en température : malgré les faibles vitesses de descente en température ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ en conditions usuelles), il existe nécessairement un temps de décalage entre l'inter-ruption de la manipulation et l'arrêt du mouvement des molécules (ceci explique sans doute éga-

lement le déplacement du pic de réflexion en longueur d'onde observé). D'autre part, les pertes par diffusion accrues après recuit indiquent que celui-ci n'induit pas l'effet de stabilisation recherché (c'est-à-dire la prédominance de l'organisation planaire). Cela est sans doute lié à la structure endommagée du gel : la présence de morceaux de réseau désorganisés dans l'espace semble peu compatible avec un rétablissement de la structure planaire.

Cette diffusion accrue aux petites longueurs d'onde après recuit a par ailleurs également été observé chez d'autres auteurs [35]. Ils avancent l'hypothèse que le recuit pourrait induire un réseau polymère plus « isotrope », ce qui multiplierait le nombre de pores et en diminuerait la taille, augmentant ainsi les pertes par diffusion aux petites longueurs d'onde.

Ceci pourrait également expliquer nos observations bien que les hypothèses avancées précédemment paraissent cohérentes avec la représentation que nous nous faisons de notre système.

4.2.6 Rôle du gradient de température dans l'épaisseur de la cellule

Les expériences concernant les gels à inversion d'hélicité sont usuellement réalisées avec la cellule d'étude en contact avec la platine chauffante seulement d'un côté (configuration « capot ouvert »). Il existe donc un gradient de température dans l'épaisseur de la cellule à tout instant de l'expérimentation. Ce gradient vaut respectivement 3,4°C et 1,6°C aux températures $T^+ \approx 98^\circ\text{C}$ et $T^- \approx 74^\circ\text{C}$. Il a été mesuré avec un thermocouple, placé dessus la cellule pour la détermination de la température T_{sup} et directement au contact de la platine pour la détermination de la température T_{inf} . Le gradient subi par la cellule est alors égal à $T_{inf} - T_{sup}$. La figure 4.17 présente un schéma à l'échelle de la partie supérieure d'une cellule ehc de 25µm. Les substrats de verre ITO ont effectivement une épaisseur de $0,7 \pm 0,05\text{mm}$ d'après le fabricant. En supposant que le gradient de température à l'intérieur de la cellule soit linéaire, nous pouvons donner une estimation du gradient de température réellement subi par le mélange CL :

- Pour $T_{inf} = 98^\circ\text{C}$, $T_{sup} = 94,6^\circ\text{C}$: $T_{inf_{CL}} = 96,32^\circ\text{C}$ et $T_{sup_{CL}} = 96,26^\circ\text{C}$.
- Pour $T_{inf} = 74^\circ\text{C}$, $T_{sup} = 72,4^\circ\text{C}$: $T_{inf_{CL}} = 73,23^\circ\text{C}$ et $T_{sup_{CL}} = 73,20^\circ\text{C}$.

Cette hypothèse est valide à cause de la faible épaisseur de la couche CL et au fait que les conductivités thermiques du verre ITO et du CL sont a priori proches, ces deux éléments étant plutôt des isolants thermiques. Nous nous plaçons en effet dans le cas simple d'un empilement de matériaux homogènes. Le profil dans l'épaisseur de chaque couche est linéaire et peut être déterminé à l'aide de l'équation couramment utilisée (4.1) [122].

$$T_2 = T_1 - \frac{e}{\lambda S} \Phi \quad (4.1)$$

où T_1 et T_2 sont les températures aux surfaces externes de chaque couche, e et λ sont respectivement l'épaisseur et la conductivité thermique de chaque couche, S est la surface de chaque matériau et Φ est le flux thermique en Watt ; les deux dernières quantités étant constantes dans le cas présent.

L'estimation réalisée montre que le gradient de température effectivement subi par le mélange CL ne dépasse pas les 0,15°C, ce qui est raisonnable. La conductivité thermique du mélange CL n'est bien évidemment pas exactement celle du verre ITO, mais la différence est sans doute minime

et s'exprime très peu à cause de la faible épaisseur de la couche CL. Si nous remplissons une cellule ehc de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur par de l'eau, dont la conductivité thermique est deux fois plus faible que celle du verre, le gradient subi serait également de $0,15^\circ\text{C}$ dans le cas le plus défavorable (à T^+) après calcul.

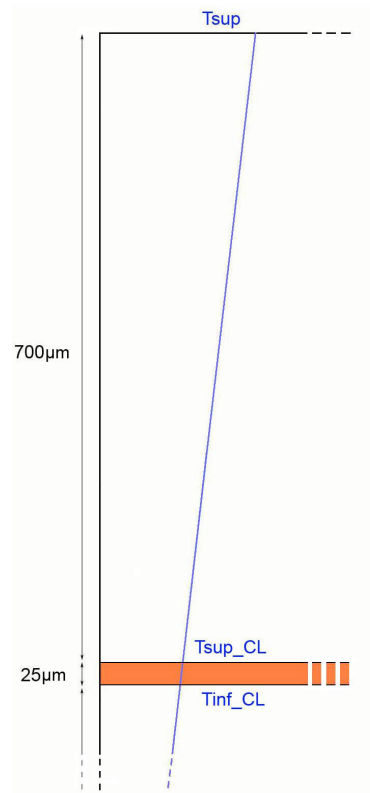


FIG. 4.17: Représentation schématique à l'échelle de la partie supérieure d'une cellule ehc de $25\mu\text{m}$. La variation linéaire en température est ajoutée sur le croquis, pour aider à la visualisation du gradient. Les températures utilisées dans le texte sont précisées sur le schéma, chacune se référant à la température de la surface considérée.

L'influence du gradient de température sur les caractéristiques spectrales des gels a été brièvement abordée : l'environnement de la cellule a été modifié de façon à ce qu'il s'en retrouve réduit. Les pertes thermiques ont été diminuées en utilisant une plaque constituée de verre ITO positionnée au dessus de la cellule. Le gradient de température subi par la cellule est alors égal à $2,5^\circ\text{C}$ pour T^+ et $1,3^\circ\text{C}$ pour T^- et celui ressenti par le mélange CL est ainsi abaissé à $0,5^\circ\text{C}$ à T^+ et devient négligeable à T^- . L'exposition UV à T^+ d'un mélange à 6,25% en réseau dans cette configuration, suivie d'une descente en température à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, donne des résultats comparables en termes de caractéristiques spectrales au cas sans plaque ITO. Une visualisation au microscope optique à T^- indique de plus des textures comparables dans ces deux cas. La diminution du gradient de température semble donc ne pas avoir d'influence notable sur les caractéristiques du système étudié.

Des expériences complémentaires ont pourtant montré une distinction de la morphologie du gel lorsque la descente en température est réalisée en configuration « capot fermé ». L'exposition UV usuelle du mélange classique a été réalisée en configuration « capot ouvert » à T^+ . Puis le capot

de la platine chauffante a été fermé très lentement afin que le changement en température n'affecte pas le gel de façon brutale. Des visualisations au microscope optique n'ont pas indiqué de différences notables comparativement au cas habituel. Puis une descente en température à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a été effectuée en configuration « capot fermé ». Le comportement en température observé est alors fortement différent de celui observé en configuration « capot ouvert » ainsi que cela est présenté en figure 4.18. Les textures obtenues dans la configuration « capot fermé » ne sont effectivement pas comparables à celles du cas habituel : les domaines inter-stries ne commencent à être morcelés qu'à des températures inférieures à T_c et la densité totale en défauts est beaucoup moins importante.

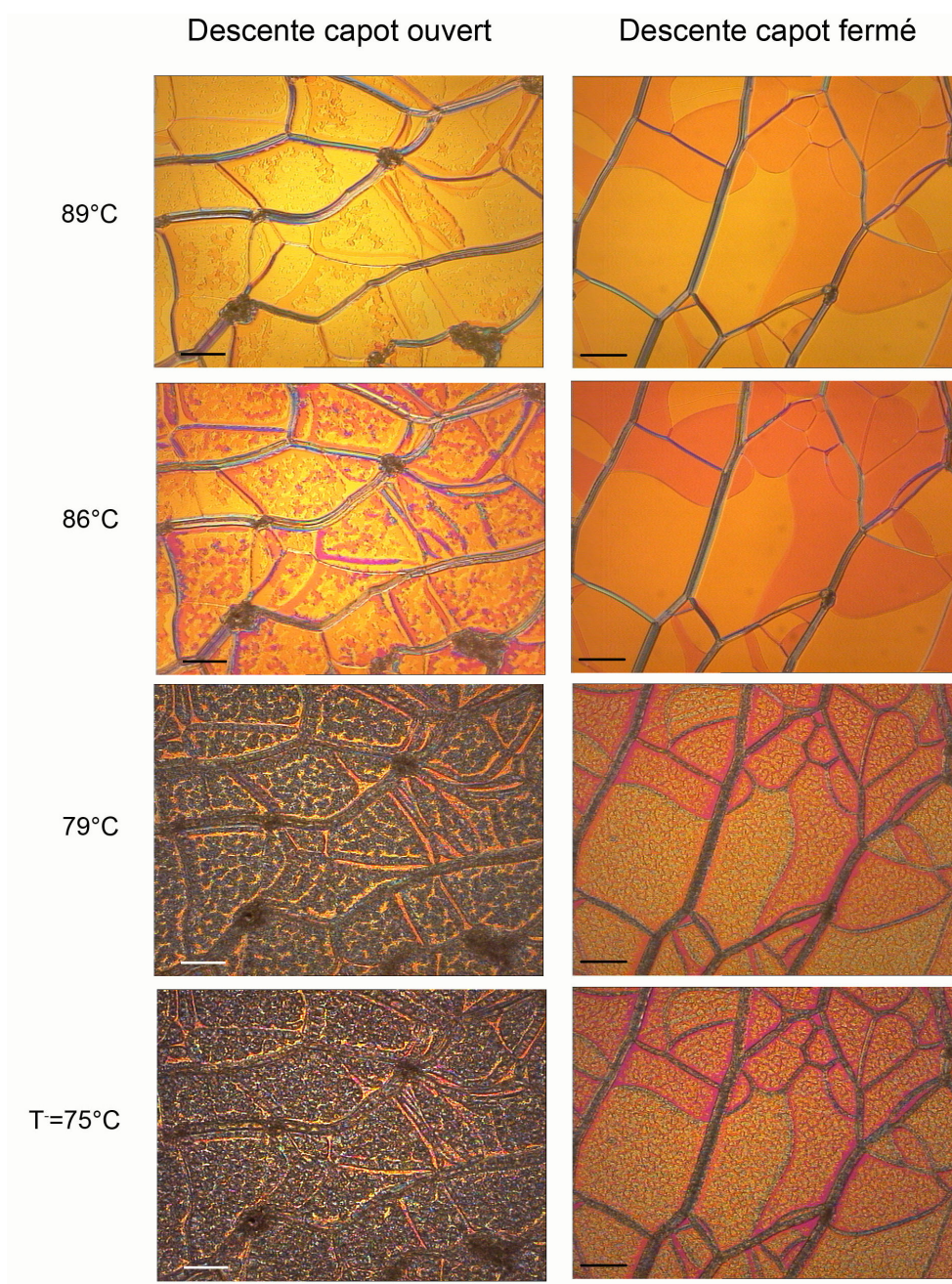


FIG. 4.18: Comparaison des textures de gels à 6,25% en réseau au cours d'une descente en température en configuration « capot ouvert » ou « capot fermé ». Les températures indiquées sont celles de la configuration « capot ouvert », i.e. celles utilisées dans la partie II de cette thèse. Les photographies de la configuration « capot fermé » correspondent à des températures 2°C plus basses que celles indiquées.

Le fait que les domaines inter-stries ne soient pas morcelés avec l'apparition de différentes teintes aux températures supérieures à T_c indique que la position λ_{Bragg} de la bande de réflexion ne se déplace pas à ces températures en configuration capot fermé. En effet, la variation de teinte observée entre 89 et 86°C est liée à une variation de la biréfringence des molécules CL, ainsi que nous le savons d'après les observations des gels à plus fortes concentrations en réseau (7,8 à 12,5%). La dégradation observée à partir de 79°C sur les photographies diffèrent par contre du cas à 7,8% en réseau où les domaines inter-stries ne comportent pas de défauts. Dans ce dernier

cas, des défauts d'alignement apparaissent seulement au niveau des fils, se répercutant au niveau spectral par des pertes d'intensité transmise par diffusion. Dans le cas présent, cette dégradation se répercute vraisemblablement par la variation de la position de la bande de Bragg aux températures proches de 79°C. Cette absence de variation de λ_{Bragg} avant la température T_c et la simple apparition de défauts dans les domaines inter-stries aux températures inférieures semble être le signe de l'absence de la forme de cloche de cette caractéristique en température et peut-être également des deux sens d'hélicité à la température de mesure.

Il semble néanmoins peu probable que ces différences de comportement soient liées à l'absence totale d'un gradient de température au vu du très faible gradient subi par le gel en configuration « capot ouvert ». Ces résultats seraient donc peut-être plutôt liés à la différence de température du gel de CL dans les deux configurations. En effet, en configuration « capot fermé » la température du gel de CL est celle indiquée par la platine chauffante, ce qui n'est pas le cas de la configuration habituelle. Par exemple, à $T^+ = 98^\circ\text{C}$, le gel est à 98°C en configuration « capot fermé » tandis qu'il est à approximativement 96,3°C en configuration « capot ouvert ». Ces différences de température semblent faibles en situation gélifiée mais sont sans doute suffisantes pour être à l'origine de ces distinctions assez fortes en termes de désorganisation et a priori également de caractéristiques spectrales.

4.2.7 Rôle d'une contrainte électrique sur le profil de la bande de réflexion

Avant gélification. Comme cela a été présenté au paragraphe 4.2.1, l'EPH est un composé à anisotropie diélectrique négative, ce qui permet de stabiliser l'hélice cholestérique planaire pour certaines tensions d'un champ électrique appliqué parallèlement à l'hélice.

Afin de caractériser la réponse du système étudié à un champ électrique, nous nous sommes d'abord penchés sur son alignement avant exposition UV. Pour cela, a été étudié l'influence des tensions appliquées, des fréquences et des formes de signal sur l'orientation du mélange cholestérique. Il existe des couples (tension, fréquence) qui induisent une orientation planaire de la texture cholestérique, notamment en détruisant les stries huileuses et fils défauts, mais également certaines valeurs pour lesquelles des instabilités sont créées.

L'influence d'un champ électrique de fréquence 1kHz sur les caractéristiques d'alignement du système étudié est présenté en figure 4.19. Les photographies montrent une même zone avec ou sans application d'un champ électrique. Sous l'application d'un champ d'amplitude 50V², la photographie 4.19 (b) présente la croissance de domaines exempts de stries tandis que ces dernières diminuent fortement en nombre et en épaisseur. Nous pouvons de plus observer que le champ électrique possède une influence sur la zone non conductrice de par l'élasticité de la structure cholestérique : les fils et les défauts se déplacent à cause de la fluidité du milieu. L'augmentation de l'amplitude du champ à 100V crée des instabilités ainsi que nous le découvrons en figure 4.19 (c). Ces instabilités ont la particularité d'être dynamiques, la photographie permet d'observer à un instant donné l'ondulation de la structure cholestérique résultant en des variations de la teinte de réflexion sélective. En outre, les défauts se déplacent à l'intérieur de la zone conductrice, ce

²Les tensions indiquées sont les tensions efficaces mesurées à l'oscilloscope, en l'absence de cellule.

qui met encore en avant le caractère fortement dynamique de ces instabilités. Ici également, nous pouvons visualiser l'impact de l'application du champ électrique sur la texture cholestérique de la zone non conductrice aux abords de la zone conductrice : le défaut de teinte jaune d'environ $50\mu\text{m}$ de diamètre ainsi que les stries huileuses alentours ont été « aspirés ».

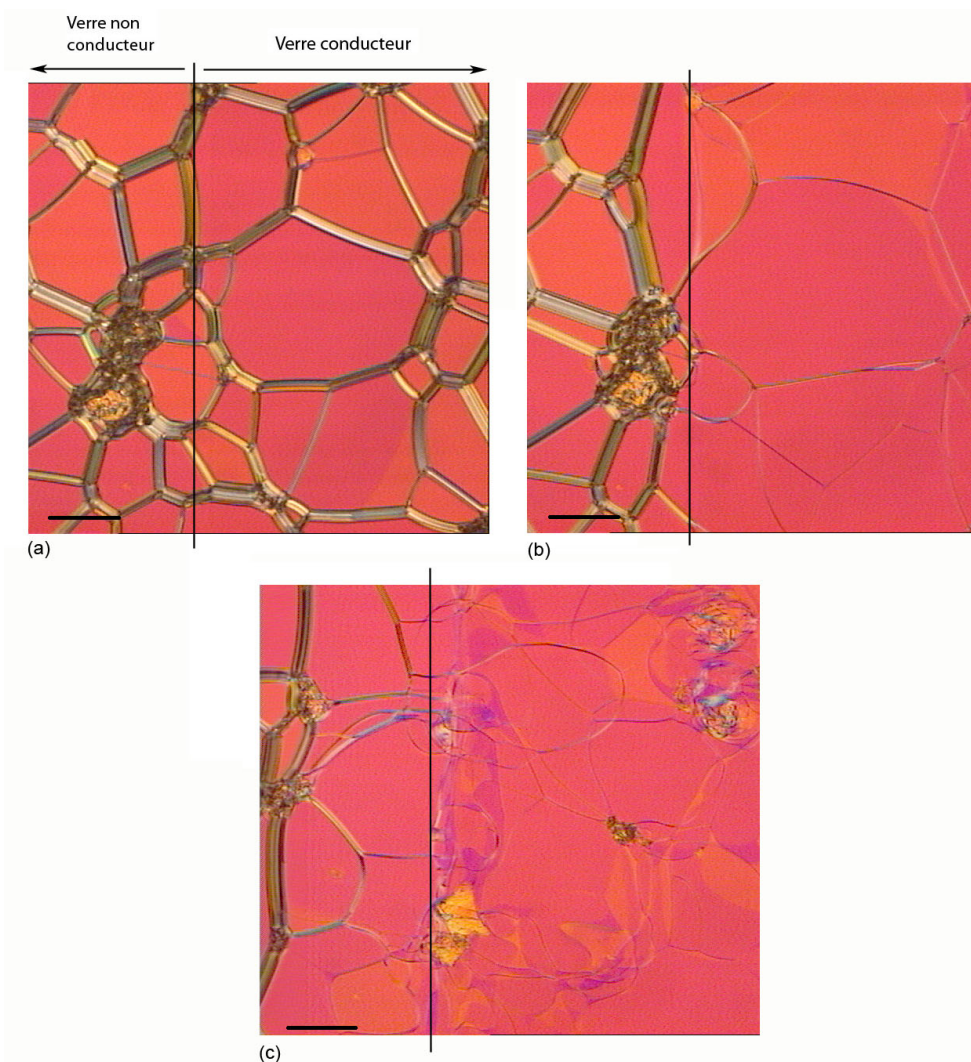


FIG. 4.19: Influence de l'application d'un champ électrique de fréquence 1kHz, signal créneau, à $T^- = 74\text{ }^\circ\text{C}$ sur les caractéristiques d'alignement du mélange non gélifié. (a) Sans champ, (b) amplitude de 50V, (c) amplitude de 100V. Concentration en monomère : 12,5% en masse, épaisseur de cellule : $25\mu\text{m}$. La barre indique $100\mu\text{m}$.

En termes de caractéristiques spectrales, lorsque la tension appliquée est telle que le nombre de fils est réduit, la bande de réflexion est plus profonde, moins large et les pertes par diffusion sont diminuées par rapport à l'analyse spectrale d'une zone où il y a présence de fils défauts. Lorsque des instabilités apparaissent, à partir d'une tension seuil V_{th} , la bande de réflexion devient moins profonde, s'élargie et se déplace en longueurs d'onde avec parfois l'apparition de pertes par diffusion.

Les figures 4.20 et 4.21 présentent des spectres obtenus pour différents couples (tension, fréquence) aux températures T^+ et T^- , la forme du signal étant triangulaire.

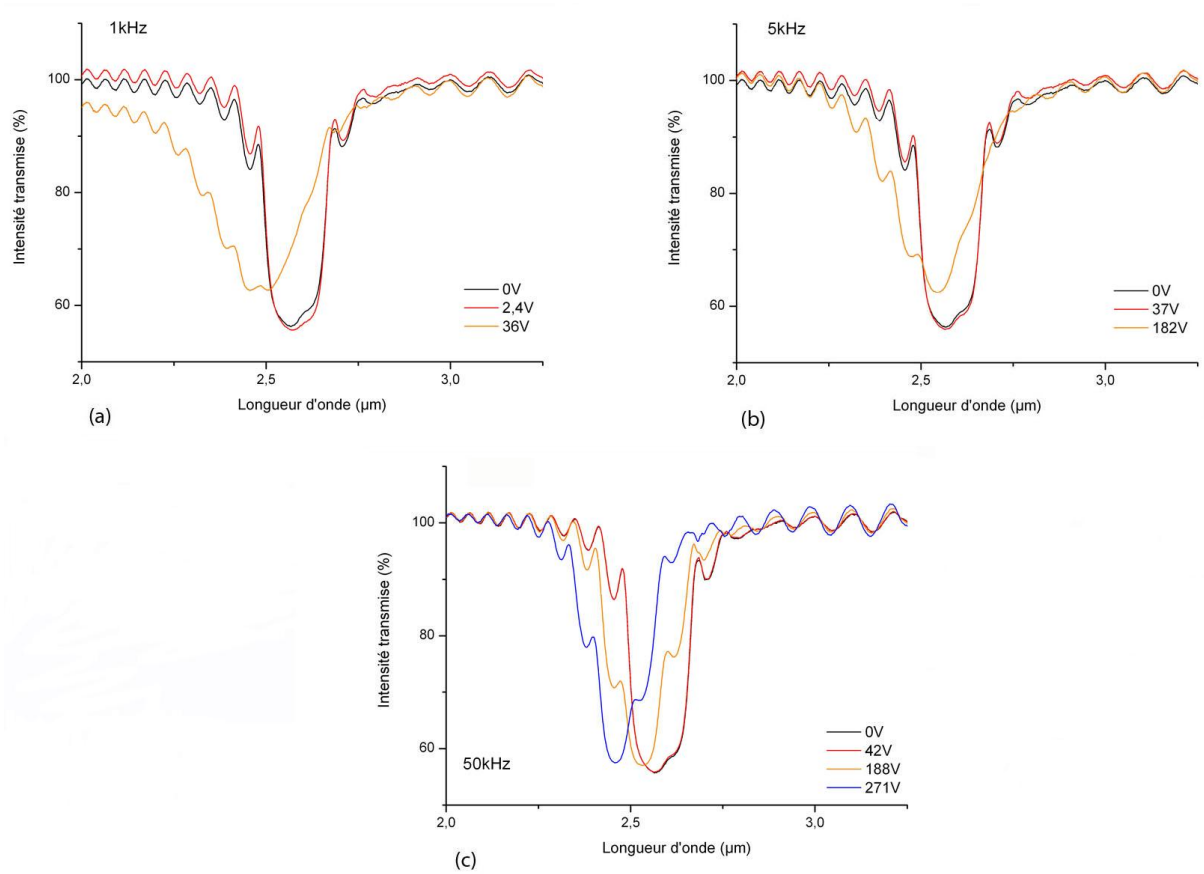


FIG. 4.20: Influence d'un champ électrique à $T^+ = 98\text{ }^\circ\text{C}$ sur les caractéristiques d'alignement du mélange non gélifié. Les fréquences étudiées sont (a) 1kHz, (b) 5kHz et (c) 50kHz. Concentration en monomère : 6,25% en masse, épaisseur de cellule : $25\mu\text{m}$.

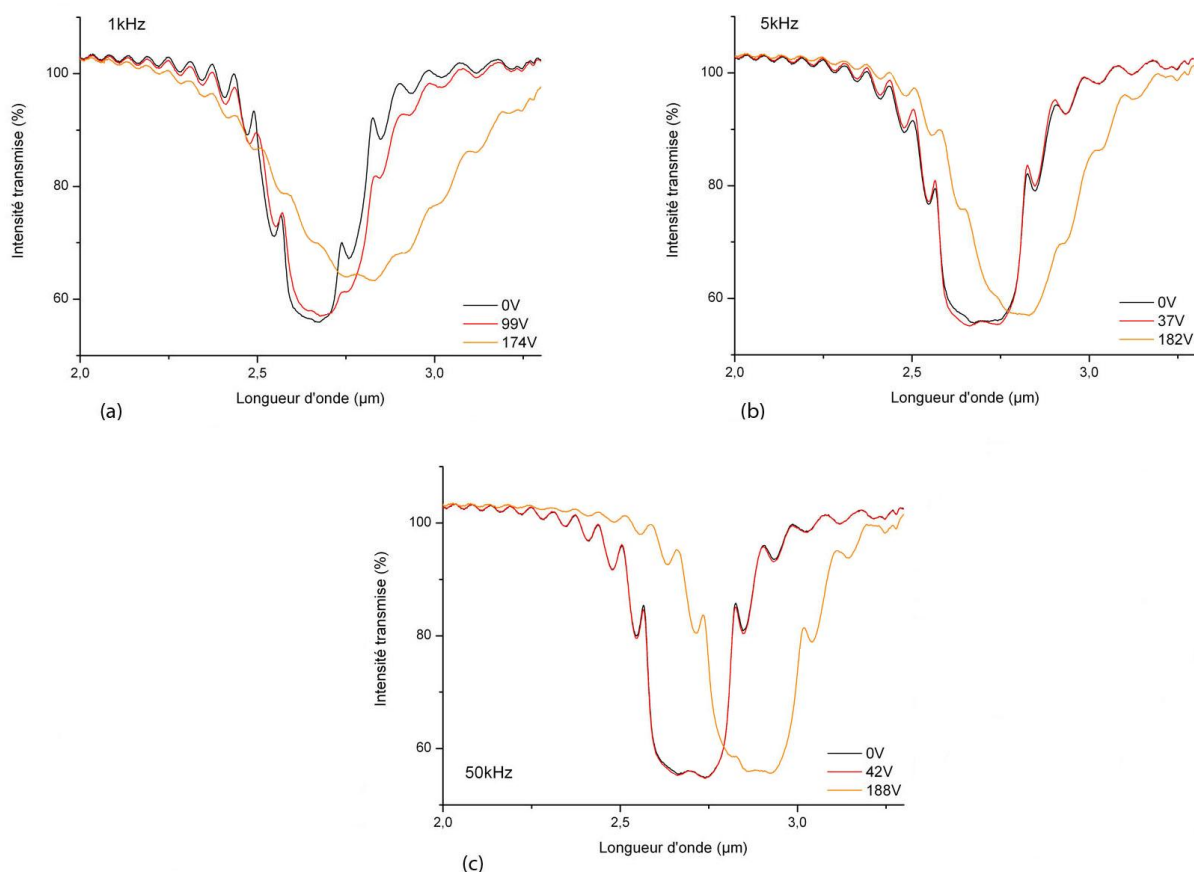


FIG. 4.21: Influence d'un champ électrique à $T^- = 74\text{ °C}$ sur les caractéristiques d'alignement du mélange non gélifié. Les fréquences étudiées sont (a) 1kHz, (b) 5kHz et (c) 50kHz. Concentration en monomère : 6,25% en masse, épaisseur de cellule : $25\mu\text{m}$.

L'analyse de ces graphiques permet de tirer des conclusions intéressantes :

- Tout d'abord, à une température donnée, nous pouvons observer que les tensions nécessaires pour instaurer des instabilités sont différentes suivant la fréquence. V_{th} croît en effet avec la fréquence. Ceci est expliqué par des études théoriques réalisées par J.P. Hurault [123] et prouvées expérimentalement par F. Rondelez, H. Arnould et C.J. Gerritsma [124]. Dans le régime diélectrique³, la tension seuil varie comme la fréquence à la puissance 1/2.
- De plus, la forme des bandes de réflexion pour les tensions supérieures à V_{th} est différente suivant la fréquence. Lorsque la fréquence est élevée, et surtout aux basses températures, les pics gardent une profondeur et une largeur comparables à celles des pics aux tensions inférieures à V_{th} , ils se déplacent simplement en longueurs d'onde (voir par exemple le graphique 4.21 (c)). Il n'existe pas non plus de pertes d'intensité transmise par diffusion à hautes fréquences. Les instabilités ne s'expriment donc pas de la même façon suivant la fréquence

³Les expériences électro-optiques réalisées sur des cholestériques à anisotropie diélectrique négative montrent qu'il existe deux modes d'apparition des instabilités suivant la fréquence appliquée. A basse fréquence (< à 15-60 Hz), le régime d'apparition d'instabilités statiques est le régime de conduction ; à haute fréquence (> à 15-60Hz ; des études à de hautes fréquences telles que 50kHz n'ont pas été trouvées), les charges d'espace ne peuvent plus suivre l'excitation, le régime d'apparition d'instabilités dynamiques est appelé le régime diélectrique. V_{th} ne possède pas la même dépendance à la fréquence ni aux paramètres extérieurs ou intrinsèques au cholestérique suivant le régime d'apparition des instabilités.

appliquée. A hautes fréquences, elles doivent posséder un caractère moins turbulent, ce dernier étant directement lié à une baisse de profondeur de la bande de réflexion et l'apparition de pertes par diffusion. Nous visualisons peut-être ici la dépendance à la fréquence de paramètres intrinsèques au mélange, comme par exemple la viscosité, qui devrait effectivement impliquer des comportements spectraux différents.

- Enfin, nous pouvons observer que le déplacement en longueur d'onde n'est pas réalisé dans le même sens suivant la position de la température du système comparativement à T_c (ceci a été vérifié sur des températures autres que T^+ et T^-).

Le déplacement vers les petites longueurs d'onde, comme cela est ici le cas aux températures supérieures à T_c , est bien expliqué par la théorie. D'après des études menées par W. Helfrich sur des cholestériques à anisotropie diélectrique négative, ces instabilités se manifestent en effet par des oscillations périodiques de la structuration cholestérique [71, 72]. Ces oscillations périodiques se manifestent localement comme une courbure de la structure cholestérique, impliquant au niveau spectral le déplacement de la bande de réflexion vers les petites longueurs d'onde observé ($\cos \theta$ diminue donc λ_{Bragg} également, cf ; équation (1.1) du chapitre 1). M. De Zwart et l'équipe de recherche de T. Kohno ont étudié expérimentalement ce phénomène dans le régime diélectrique [125, 126, 127]. Ils ont montré que la valeur d/p , rapport entre l'épaisseur de la cellule et le pas cholestérique, augmentait de 1 lorsque l'amplitude du champ électrique était supérieure à la tension seuil V_{th} , les textures planaires correspondantes obtenues étant entrecoupées par la nucléation de stries huileuses. L'augmentation du nombre de tours d'hélice résultant en la diminution du pas, et donc de λ_{Bragg} , sous l'application d'un champ électrique est illustrée en figure 4.22.

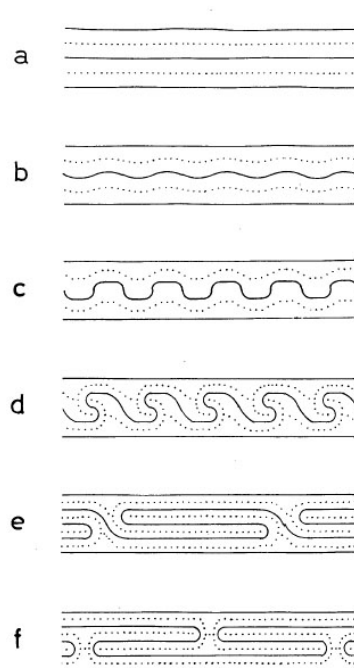


FIG. 4.22: Modèle présentant l'augmentation du nombre de tours d'hélice d'un cholestérique à anisotropie diélectrique négative sous l'application d'un champ électrique. (a) Texture planaire pour une tension inférieure à V_{th} , $d/p = 1$, (b) perturbation périodique de la texture pour une tension égale à V_{th} , (c) et (d) formation de paires de désinclinisons, (e) et (f) effet de « ramification » suivi de l'augmentation du nombre de tours d'hélice de 1 : $d/p = 2$. Tiré de [127].

Le déplacement de la bande de réflexion vers les grandes longueurs d'onde, observé ici lorsque la température du système est inférieure à T_c , n'est par contre pas compris. Des articles reportent le changement de signe de l'effet électro-optique linéaire d'un composé à inversion d'hélicité suivant son sens d'hélicité [128, 129]. La géométrie expérimentale est différente de la nôtre : l'hélice cholestérique est dans un plan parallèle aux substrats, le champ électrique lui étant appliqué perpendiculairement. Les expérimentations montrent que l'angle de déviation de l'axe hélicoïdal dû à l'effet électro-optique est de signe opposé suivant le sens d'hélicité du composé. Des expériences comparables à la nôtre en terme de géométrie (hélice cholestérique perpendiculaire aux substrats, champ électrique parallèle) sur un cholestérique à sens d'hélicité gauche présentent pourtant un décalage vers les petites longueurs d'onde [130]. L'explication liée au changement de signe de l'effet électro-optique semble donc non adapté à notre cas d'étude.

Une autre explication, issues de nos pratiques expérimentales, serait reliée à une dépendance en température du phénomène. Il s'avère effectivement que l'application d'un champ électrique de quelques dizaines de volts d'amplitude à la température T_c possède une influence sur l'apparition de la texture nématique, pour toutes les fréquences étudiées. Lorsque le champ est appliqué, la texture pour laquelle le mélange est nématique est en effet observée à une température environ $1,5^\circ\text{C}$ plus importante que lors de l'étude sans champ. La cinétique associée au champ électrique - réorganisation des molécules - pourrait être à l'origine d'un état de stabilité différent en température. De la même façon, le décalage vers les petites longueurs d'onde à T^+ ou vers les grandes longueurs d'onde à T^- correspond à un décalage vers les grandes températures, comme si le décalage de $1,5^\circ\text{C}$ à T_c se répercutait sur la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ entière. Une étude complète pourrait être réalisée sur ce sujet, ce type de comportement n'étant pas à notre connaissance cité dans la littérature.

Finalement, des essais sur la forme du signal délivré à une fréquence donnée ont montré que la forme triangulaire permet d'obtenir des structures cholestériques moins sujettes à instabilités que les formes créneau ou sinusoïdale. Il nécessite en effet des tensions plus élevées pour créer des instabilités dans le premier cas que dans les deux autres. Les expériences présentées ici ont donc été réalisées pour un signal de forme triangulaire.

Après gélification. Différents essais sous champ électrique ont été réalisés sur des gels à 6,25% en réseau. A T^+ , les couples (tension, fréquence) appliqués aux bornes des cellules présentés ci-après ont pour conséquence de diminuer légèrement la largeur des bandes de réflexion, sans en changer la position ou la profondeur.

Les premières manipulations réalisées à (85,5V, 3kHz) et à (85,5V, 5kHz) permettaient de garder une belle texture planaire avant exposition UV mais n'empêchaient pas après gélification l'apparition de diffusion ni la baisse de profondeur de la bande de réflexion après le passage de T_c . Le passage à des fréquences de 50kHz nous a permis de constater que les molécules CL non réactives pouvaient pourtant bien être alignées par un champ électrique après gélification. En effet, pour une descente en température sous (91,5V, 50kHz), il est possible de fortement atténuer la perte d'intensité transmise par diffusion après le passage de T_c et de conserver une profondeur importante de la bande de réflexion tout en obtenant un profil $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ similaire à celui obtenu sans

champ (forme de cloche). Ceci est illustré en figure 4.23, pour une cellule de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur et en figure 4.24, pour une cellule de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur (focalisation sur les pertes par diffusion et la profondeur de la bande de réflexion en température, les courbes $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ étant similaires à celles de la figure 4.23 (a)).

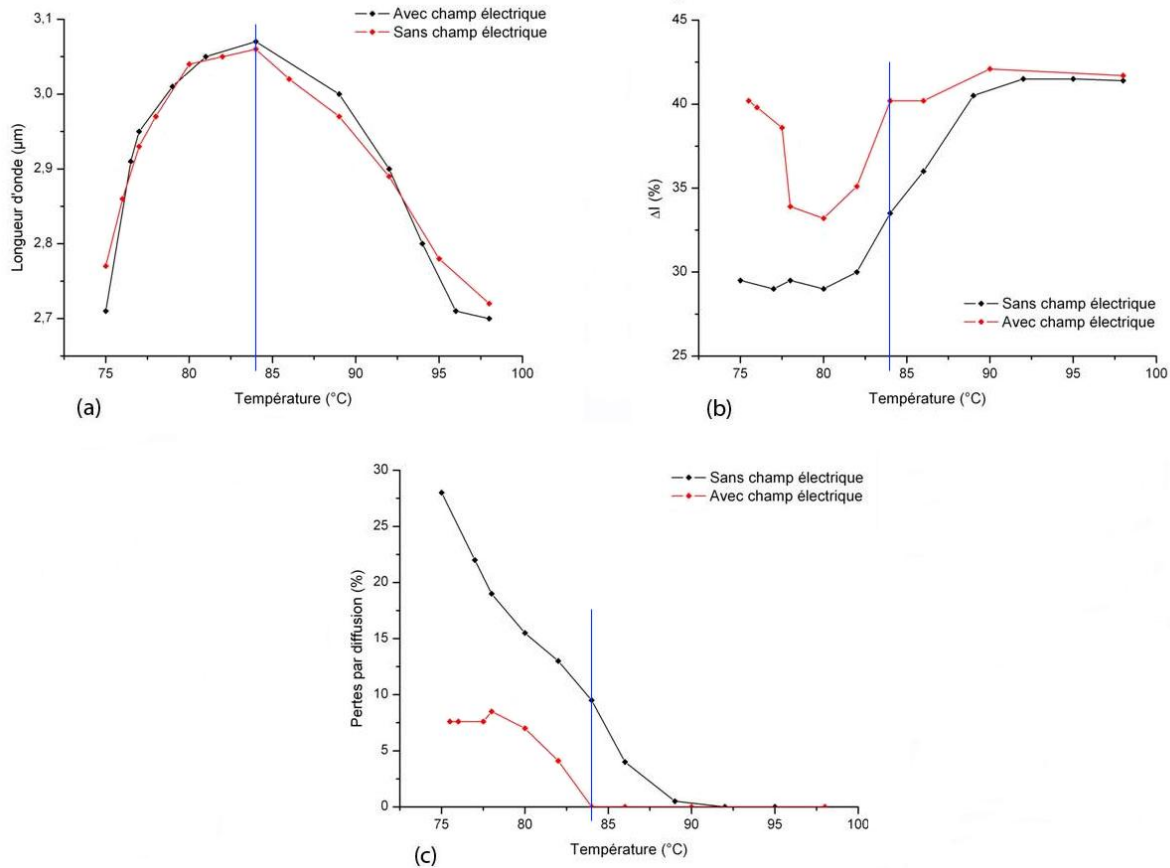


FIG. 4.23: Comparaison de la variation en température des caractéristiques spectrales de gels en température (a) position, (b) profondeur de la bande de réflexion et (c) pertes par diffusion sous l'influence ou non d'un champ électrique (91,5V, 50kHz, signal triangulaire). Concentration en monomère : 6,25% en masse, épaisseur des cellules : $25\mu\text{m}$.

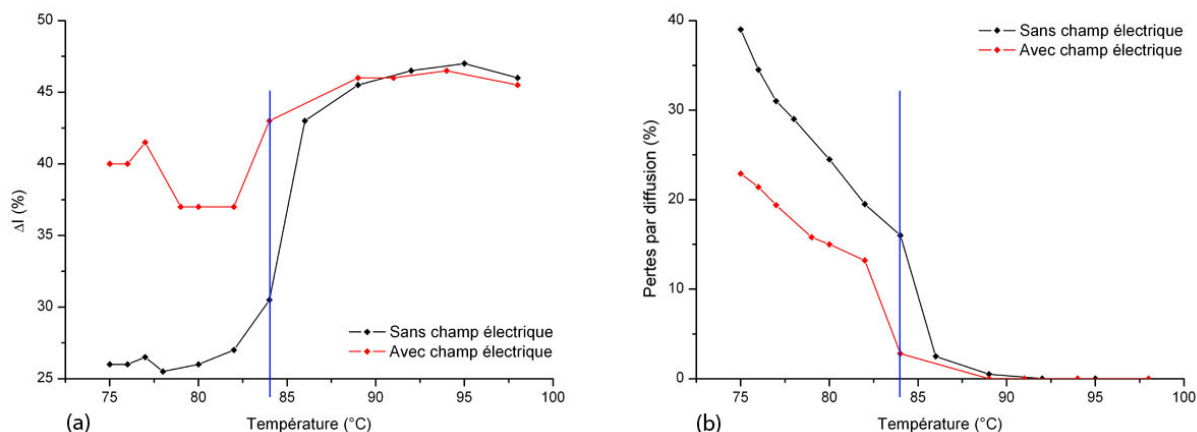


FIG. 4.24: Comparaison de la variation en température des caractéristiques spectrales de gels en température (a) position, (b) profondeur de la bande de réflexion et (c) pertes par diffusion sous l'influence ou non d'un champ électrique (91,5V, 50kHz, signal triangulaire). Concentration en monomère : 6,25% en masse, épaisseur des cellules : 50 μ m.

Les profondeurs de réflexion à T^- étant maintenant suffisantes, il est possible de réaliser des expériences en lumière polarisée et d'en déduire les quantités de lumière liées à chaque sens d'hélicité. Ces résultats sont présentés en tableau 4.1 pour une cellule de 25 μ m d'épaisseur et en tableau 4.2 pour une cellule de 50 μ m d'épaisseur. Les valeurs ont été obtenues après une descente à 0,5°C/min sous champ électrique et une stabilisation à T^- (première ligne des tableaux 4.1 et 4.2) puis le champ a été coupé et les valeurs ont également été prises après stabilisation (seconde ligne des tableaux). La descente est réalisée sous champ afin de pouvoir diminuer les pertes par diffusion et conserver d'honorables profondeurs de bande de réflexion, permettant ainsi de réaliser les mesures en lumière polarisée. La diminution des profondeurs de bande après coupure du champ électrique est le signe qu'il existe une relaxation du système. Les profondeurs de bande restent toutefois plus importantes que lorsque la descente est réalisée sans champ, ce qui nous permet donc de tirer profit de l'effet aligneur du champ électrique pour réaliser les mesures en lumière polarisée.

Enfin, le tableau 4.3 présente les quantités de lumière polarisée correspondant à chaque sens d'hélicité à T^- , calculées à partir des valeurs présentées dans les tableaux précédents dans les cas dépouillables (cf. annexe D pour la détermination des quantités de lumière polarisée).

Etat du système à T^-	Sans polariseur	Polariseur droit	Polariseur gauche
Avec champ électrique	42%	76%	53%
Sans champ électrique	38,5%	72%	48,5%

TAB. 4.1: Profondeur de la bande de réflexion en lumière non polarisée et polarisée circulairement à T^- pour un gel à 6,25% en réseau, sous l'effet d'un champ électrique ou non. Epaisseur de cellule : 25 μ m.

<i>Etat du système à T⁻</i>	<i>Sans polariseur</i>	<i>Polariseur droit</i>	<i>Polariseur gauche</i>
Avec champ électrique	50%	79%	54%
Sans champ électrique	32,5%	62,5%	35%

TAB. 4.2: Profondeur de la bande de réflexion en lumière non polarisée et polarisée circulairement à T⁻ pour un gel à 6,25% en réseau, sous l'effet d'un champ électrique ou non. Epaisseur de cellule : 50μm.

<i>Epaisseur de la cellule</i>	<i>% Hélicité droite H_{dr}</i>	<i>% Hélicité gauche H_g</i>
25μm avec champ électrique	32,5%	10,5%
25μm sans champ électrique	28,5%	6%
50μm avec champ électrique	35,5%	11,5%

TAB. 4.3: Quantité de lumière réfléchiée polarisée circulairement à T⁻.

Le tableau 4.3 nous permet de faire plusieurs remarques : nous pouvons tout d'abord noter que la quantité de lumière polarisée droite est plus importante que celle polarisée gauche dans tous les cas présentés. Ceci indique donc que c'est l'ordre présent à T⁺, gardé en mémoire par le réseau, qui est majoritaire à la température de mesure et que la descente en température permet l'indépendance de certaines molécules vis-à-vis du réseau, qui adoptent alors une structuration à hélicité gauche. Il est d'autre part important de souligner que le rapport entre les quantités de lumière réfléchiée des deux signes de polarisation circulaire sous champ électrique est semblable pour les deux épaisseurs de cellule investiguées ($H_{dr}/H_g \approx 3,1$). En revanche, lorsque le champ n'est pas présent, la quantité de lumière polarisée droit a une présence plus importante ($H_{dr}/H_g \approx 4,75$ pour le cas à 25μm). Nous pouvons en conclure que c'est le pourcentage d'hélicité gauche qui bénéficie principalement de l'application du champ électrique. Ceci est a priori surtout vérifié pour l'épaisseur de 50μm au vu de la faible quantité de lumière réfléchiée en lumière polarisée gauche (tab. 4.2).

Ceci semble donc confirmer les hypothèses avancées précédemment : les molécules CL les moins liées au réseau se désorientent facilement après le passage de T_c étant alors à l'origine de pertes par diffusion et de faibles profondeurs de bande. Un certain pourcentage de molécules a néanmoins une structuration hélicoïdale gauche, contribuant ainsi à la forme de cloche de la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ qui est conservée que la descente en température soit réalisée sous champ électrique ou non. L'application d'un champ électrique lors de la descente permet de favoriser après le passage de T_c l'organisation en monodomains vis-à-vis de la texturation en polydomaines, ce qui permet d'avoir une proportion plus importante d'orientation des hélices cholestériques dans une même direction et donc d'augmenter les profondeurs de bande, tout en diminuant les pertes par diffusion.

4.2.8 Rôle de l'histoire structurale de la photogélification

Afin de connaître l'influence de l'histoire thermique et structurale du gel étudié sur ses caractéristiques spectrales, des expériences où la température de polymérisation est T⁻ ont été effectuées. Ce système et celui où l'exposition est réalisée à T⁺ semble dès prime abord distincts car il

est connu que la morphologie d'un gel dépend de la température à laquelle il est réalisé. En effet, augmenter la température d'exposition UV entraîne une augmentation de la taille moyenne des pores et une diminution de la densité du réseau [121]. De plus, les fibres polymère obtenues sont plus grossières et plus épaisses [47]. Ceci est a priori dû au fait que le temps de croissance des fibres polymères est étendu à haute température, à cause d'une séparation de phase peu rapide [131].

Il s'avère enfin que les rampes thermiques de sens opposé n'induisent pas les mêmes variations de certains paramètres du gel tels que la biréfringence par exemple.

La figure 4.25 montre les variations en température de trois caractéristiques du gel suivant la température à laquelle a été réalisée l'exposition UV. Pour raison de commodité, les abscisses des graphiques sont $T^+ - T$ lorsque l'exposition est réalisée à T^+ et $T - T^- + 3,5$ lorsque l'exposition est réalisée à T^- . Il a en effet paru plus pertinent d'ajouter $3,5^\circ\text{C}$ dans le second cas afin de pouvoir comparer le comportement des deux systèmes vis à vis de la température critique T_c , les températures d'exposition n'étant pas symétriques par rapport à cette dernière.

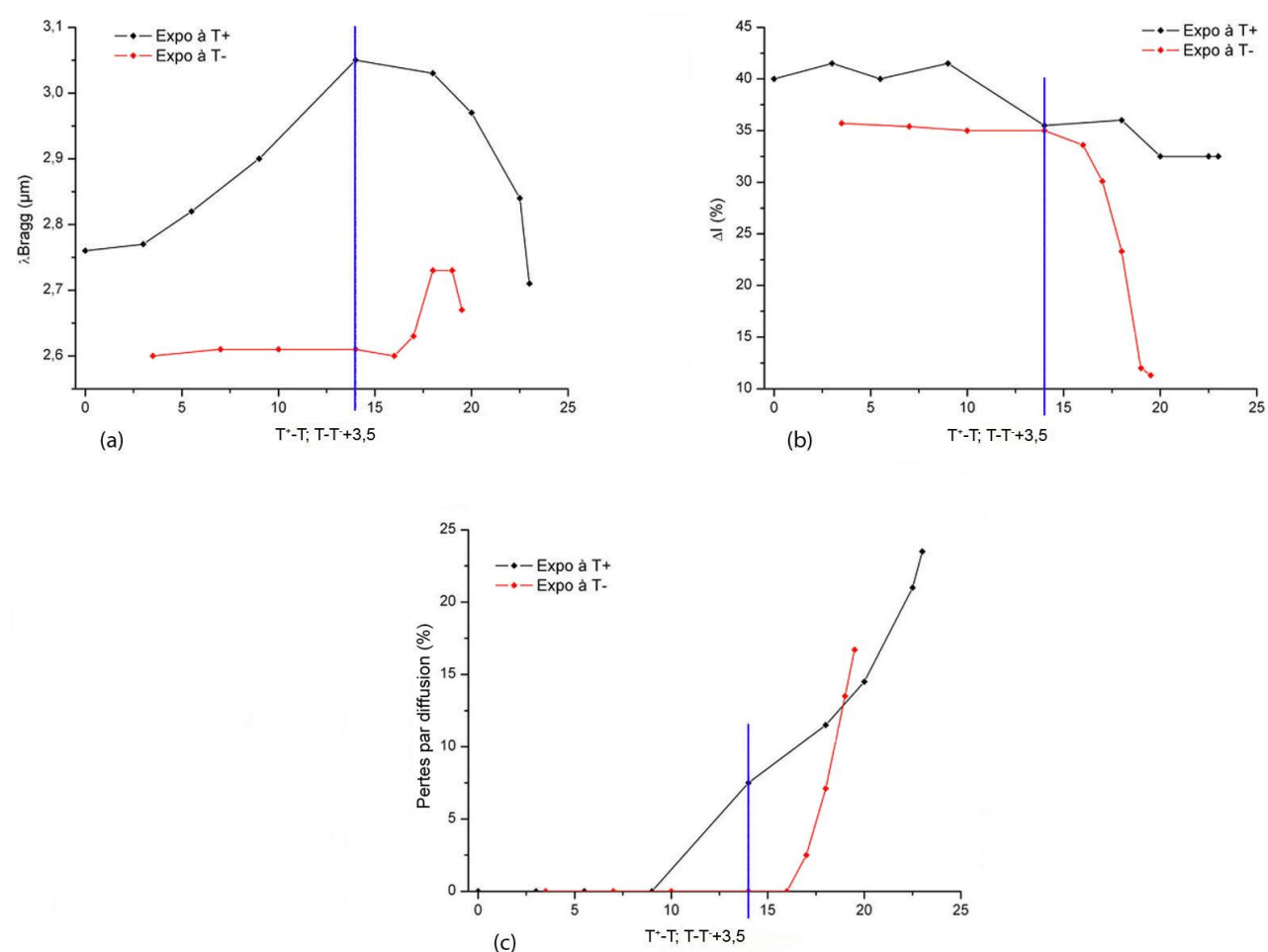


FIG. 4.25: Influence des conditions thermiques de photogélification sur la variation des caractéristiques spectrales des gels en température : (a) position λ_{Bragg} (b) profondeur de la bande de réflexion et (c) pertes par diffusion. Concentration en monomère : 6,25% en masse, épaisseur de cellule : $25\mu\text{m}$. La ligne bleue indique la température T_c .

Ces graphiques permettent effectivement d'observer des comportements différents en température. La variation de λ_{Bragg} n'est pas en forme de cloche lorsque l'exposition est réalisée à T^- . De plus, dans ce cas d'exposition, la bande de réflexion perd soudainement beaucoup en profondeur après le passage de T_c pour atteindre la très faible valeur de 12% à la température de mesure finale. De la même façon qu'au paragraphe 4.2.3, l'absence de la forme de cloche pour la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ et surtout l'absence de variation de λ_{Bragg} avant d'atteindre la température T_c semble peu compatible avec la présence des deux hélicités à la température de mesure. De plus, la perte considérable de profondeur de la bande de réflexion après le passage de T_c semble indiquer l'apparition soudaine d'une quantité importante de défauts d'orientation, ce qui est également peu compatible avec le fragile équilibre des forces permettant l'observation des deux sens d'hélicité dans la cellule après variation en température avant exposition.

Nous pouvons enfin noter que la bande de réflexion se déplace vers les petites longueurs d'onde après une exposition à T^- , ce qui confirme l'hypothèse présentée au paragraphe 4.2.1 d'une légère diminution de température lors du passage de la position verticale à horizontale de la platine chauffante.

4.3 Recherche d'un mode opératoire favorisant le dépassement de la limite de réflectivité

Les résultats présentés aux précédents paragraphes ont montré qu'il existait certaines conditions permettant d'obtenir un gel de CL dans lequel sont présents les deux sens d'hélicité cholestérique à la température de mesure, mais sans pour cela s'approcher des 100% de réflexion, signature d'un système super-réfecteur. D'autres expériences ont été réalisées dans l'objectif d'atteindre ce type de réflecteur. Ce paragraphe expose les différents moyens que nous avons utilisé pour y parvenir : utilisation d'un photoinitiateur plus réactif que précédemment, changement de monomère et utilisation d'un absorbeur UV.

4.3.1 Changement de photoinitiateur

Le cas de dépassement des 50% d'intensité réfléchié préalablement réalisé au CEMES était atteint avec un pourcentage de 3,8% en monomère réactif. L'idée des deux premières sections de ce paragraphe est d'étudier des cas où le pourcentage en monomère est de 3,8% et d'utiliser, d'une part, un photoinitiateur plus réactif et d'autre part, un monomère différent.

Dans un premier temps, est utilisé un photoinitiateur plus réactif que celui préalablement employé, i.e. IRG379 plutôt que IRG907, ainsi que nous l'avons décrit au paragraphe 4.1. Sa concentration est de 2% en masse du monomère réactif. La faible concentration en photoinitiateur permet d'obtenir les mêmes courbes de variation de la position de la bande de réflexion en température avant gélification quelque soit le photoinitiateur utilisé, ainsi que lorsque aucun photoinitiateur n'est incorporé au mélange. Les conditions usuelles sont suivies pour réaliser ce nouveau gel.

Après polymérisation à T^+ , le premier fait marquant est un décalage du pic de réflexion vers les petites longueurs d'onde par rapport à sa valeur avant exposition UV. C'est ici la seule expérience

au cours des travaux sur ce mélange à inversion d'hélicité où le décalage après exposition ne se fait pas vers les grandes longueurs d'onde pour une exposition à T^+ . Des expériences à 5% en monomère avec ce nouveau photoinitiateur montrent également un décalage vers les petites longueurs d'onde. Ces résultats indiquent peut-être une contraction de volume suite à l'exposition UV, impliquant la diminution du pas cholestérique et donc de λ_{Bragg} , qui contrecarrerait l'augmentation de λ_{Bragg} induite par la variation de température due au positionnement horizontal de la platine chauffante.

Le gel présente pourtant une variation en température identique à celle du premier cas. La bande de réflexion se déplace en effet en température comme avec le photoinitiateur IRG907. Le réseau, malgré la présence de ce nouveau photoinitiateur, n'est pas suffisamment présent pour conserver la structuration cholestérique présente à T^+ ni empêcher les molécules non réactives de se mouvoir en température. Des visualisations à températures supérieures à T_{iso} , présentées en figure 4.26, montrent que le réseau signe de façon comparable dans ces deux cas d'étude, avec l'absence de fixation des structures telles que les stries huileuses et fils défauts. La densité en réseau semble être légèrement plus importante avec le photoinitiateur le plus réactif (4.26 (b)) mais cela ne suffit pas à garder en mémoire la structure cholestérique présente à T^+ . L'étude du cas à 5% en réseau utilisé avec le nouveau photoinitiateur est également comparable : aucune signature spectrale ou morphologique liée à une fixation de la structure à T^+ n'est visible.

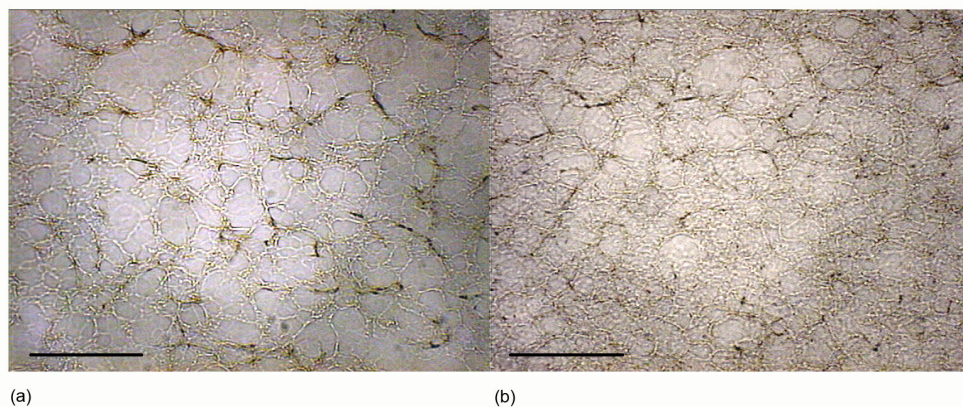


FIG. 4.26: Gel à 3,8% en réseau : signature du réseau à $T > T_{iso}$, entre polariseurs parallèles. Influence du photoinitiateur utilisé : (a) IRG907, (b) IRG379 plus réactif que le premier. Les photographies ont été prises en mode transmission. La barre indique $100\mu\text{m}$.

4.3.2 Changement de monomère réactif

Le second paramètre qui a été varié est le monomère réactif. Le diacrylate RM257 est utilisé à la place du RMR, et a été mélangé avec le cyclosiloxane SB afin que le résultat soit un cholestérique gauche d'environ le même pas que le RMR. Il convient de plus que le pourcentage en EPH reste proche de celui du premier mélange, i.e. 87,5% en masse.

Des expériences sont réalisées afin d'obtenir le bon ratio RM257/SB pour parvenir au même pas que RMR. Puis le mélange avec l'EPH est réalisé afin qu'il y ait 3,8% en espèce réticulable, soit en RM257, dans le mélange. La formulation finale est alors $13,58\%(\text{RM257}+\text{SB}) + 86,42\%\text{EPH} + (2\%\text{RM257})\text{IRG907}$, la variation de λ_{Bragg} avec la température de ce mélange avant gélification

étant comparable à celle à 12,5% en cyclosiloxane. Il s'avère que ce mélange est fortement réactif et polymérise en température dès 85°C. L'inhibiteur 1-chloro-2,4-dinitrobenzène⁴ est donc ajouté à hauteur d'environ 1% en masse par rapport au total.

Une exposition UV de puissance 0,1mW.cm⁻² est réalisée pendant 4 heures, le décalage après exposition étant dirigé comme habituellement vers les grandes longueurs d'onde. Mais ici encore, le réseau ne permet pas d'assurer la fixation de la structuration cholestérique présente à T⁺ et la position de la bande de réflexion varie en température comme si le mélange n'avait pas été gélifié. La texture du gel à température supérieure à T_{iso} est comparable à celles présentées en figure 4.26, i.e. où il n'existe aucune fixation de stries huileuses.

Il semble donc qu'il y ait un ou des paramètres supplémentaires dans le mélange à base de BL006 précédemment réalisé au CEMES qui permette la réalisation d'un gel super-rélecteur.

4.3.3 Ajout d'un absorbeur UV

A ainsi été soupçonné l'absorbance UV d'un des composés du précédent mélange. L'analyse spectrale du BL006, à hauteur de 71,2% dans ce mélange, ayant effectivement montré que ce composé est absorbant (voir figure 4.27), nous avons décidé d'introduire un absorbant UV dans le mélange d'étude afin de nous approcher au mieux des précédentes conditions.

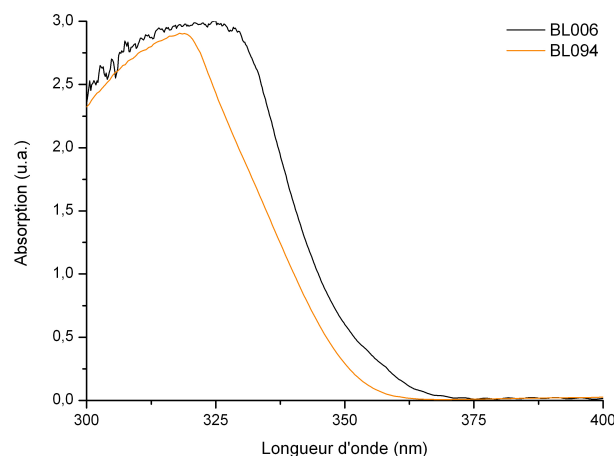


FIG. 4.27: Absorption du composé BL006 en comparaison avec celle du BL094, étudié au chapitre 2. La ligne de base est réalisée avec deux substrats de cellule ehc séparés de 1mm, afin de prendre en compte l'absorption du verre ITO mais sans créer des interférences dues aux réflexions multiples entre deux substrats séparés de quelques dizaines de microns. Epaisseur des cellules : 8μm.

Cet absorbant UV, appelé tinuvin, a la propriété de convertir l'énergie de la lumière UV absorbée en chaleur, via un mécanisme nommé tautomérisme keto-enol. La chaleur se dissipe ensuite à travers les substrats de verre. Les données du fabricant Ciba concernant cet absorbant sont pré-

⁴Un inhibiteur est utilisé afin de prévenir une polymérisation thermique. En effet, l'énergie introduite par une température suffisante peut être à l'origine de la création de radicaux non désirés, issus des mésogènes réactifs. L'inhibiteur est utilisé afin de réagir rapidement avec ces radicaux et de finir la réaction de polymérisation avant qu'elle ne prenne trop d'ampleur.

sentées en figure 4.28. En plus de la composition du tinuvin, cette figure propose les spectres en transmission de ce composé à différentes concentrations dans du toluène.

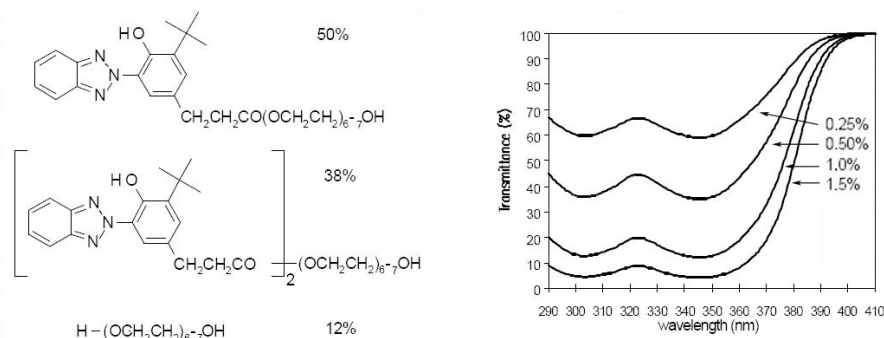


FIG. 4.28: Formule chimique des constituants du tinuvin et spectres en transmission pour différentes concentrations de ce composé dans du toluène, dans une cellule de $40\mu\text{m}$ d'épaisseur. D'après les données Ciba.

Gel à 3,8% en réseau. Des mélanges à hauteur de 1,2 ou 3% en tinuvin par rapport à la masse d'EPH ont été réalisés. La présence de tinuvin a une influence assez importante sur les caractéristiques du mélange avant exposition ainsi que le met en évidence le graphique en figure 4.29. On observe en effet que les températures de transition du mélange sont modifiées lorsque l'absorbteur UV est présent, et que la phase cholestérique a une stabilité en température réduite.

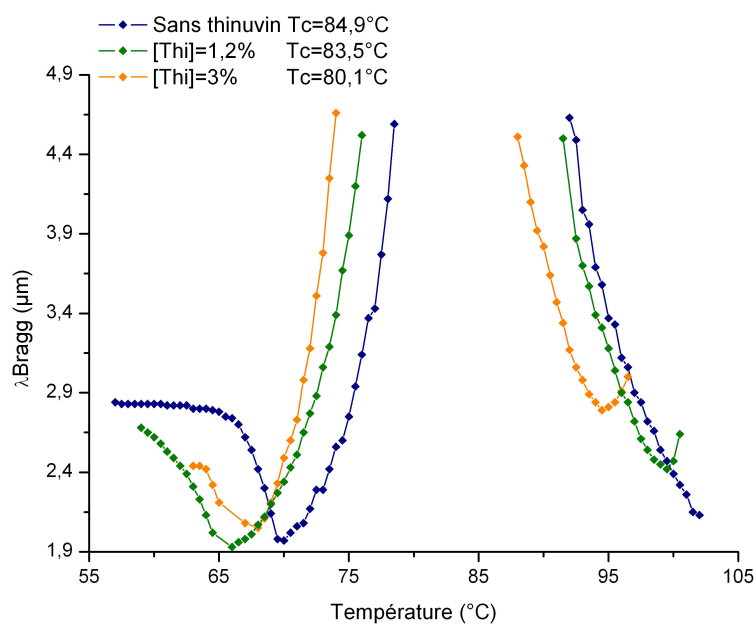


FIG. 4.29: Influence de la présence de tinuvin sur la courbe $\lambda_{\text{Bragg}}=f(T^{\circ})$ de mélanges à 3,8% en monomère. Epaisseur des cellules : $25\mu\text{m}$.

Nous nous sommes restreint à l'étude du système à 1,2% en tinuvin, car celui à 3% est trop différent du mélange initial. Ainsi, il n'est par exemple plus possible de choisir un couple de température (T^+ , T^-) tel que λ_{Bragg} soit aux alentours de $2,6\mu\text{m}$ car le système est alors biphasique cholestérique-isotrope.

L'exposition classique d'une cellule ehc de $50\mu\text{m}$ du mélange à 3,8% en monomère et 1,2% en absorbeur UV permet d'observer des caractéristiques intéressantes. Il est tout d'abord possible de constater que la bande de réflexion après gélification est dédoublée. Les pics après exposition sont situés de part et d'autre en longueurs d'onde du pic avant gélification, ainsi que le montre la figure 4.30. Cela nous invite à penser qu'il y a présence de deux populations distinctes de molécules CL, qui posséderaient des pas hélicoïdaux distincts.

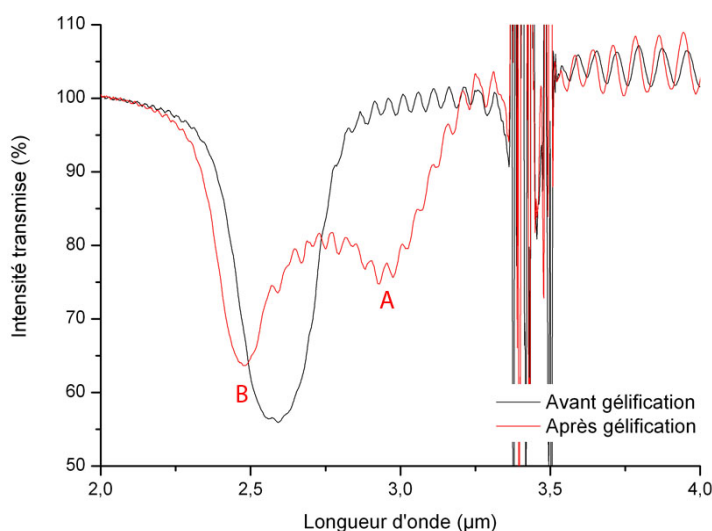


FIG. 4.30: Spectres en transmission avant et après une exposition UV classique ($0,1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 4h) à T^+ d'un mélange à 3,8% en monomère par rapport au total et 1,2% en tinuvin par rapport à la masse en EPH. Epaisseur de cellule : $50\mu\text{m}$.

Ceci se confirme lors de la descente en température : la bande de réflexion B se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde alors que la seconde reste à sa position initiale. La bande de réflexion B se confond avec la seconde à 94°C . Mais lorsque la descente se continue en dessous de cette température, les deux bandes de réflexion, qui sont maintenant confondues, se déplacent en longueur d'onde, ne laissant aucun signe d'une quelconque fixation. Après le passage de T_c , une bande de réflexion dont le sens de polarisation circulaire est gauche apparaît dans la zone d'analyse de façon comparable au gel sans tinuvin.

D'après la signature du gel à T^+ , il semble clair que la distribution de pas dans l'épaisseur de la cellule n'est pas discrète mais correspond à la signature de deux populations de molécules CL de caractéristiques différentes. La présence d'un absorbeur UV permet donc de différencier deux épaisseurs dans la cellule, liées à deux populations de molécules : une partie libre, sans doute du côté opposé à l'arrivée des UV, qui suit la variation en température du mélange non polymérisé (bande B) ; et une partie plutôt liée, du côté des UV, qui parvient pendant un temps à garder l'hélicité et le pas qui étaient les siens à T^+ (bande A). On remarque de plus que le pic de réflexion A, associé aux molécules « liées » est situé aux plus grandes longueurs d'onde que le pic avant gélification, comme cela est le cas avec ce mélange sans absorbeur UV.

La bande de réflexion reliée à la zone la plus proche des UV n'est pourtant fixée que pendant 3°C et cela est a priori lié à la situation - ou distribution - des molécules liées dans l'épaisseur correspondante. Le réseau n'est sans doute pas assez présent dans la partie liée pour permettre la réelle fixation de l'ordre cholestérique à T^+ . Les molécules libres présentes dans l'épaisseur

s'expriment alors totalement en dessous de 94°C, détruisant l'ordre initialement gardé en mémoire par le réseau.

Des photographies ont été réalisées à des températures supérieures à T_{iso} afin de connaître la signature du réseau dans le cas d'étude actuel et sont présentées en figure 4.31.

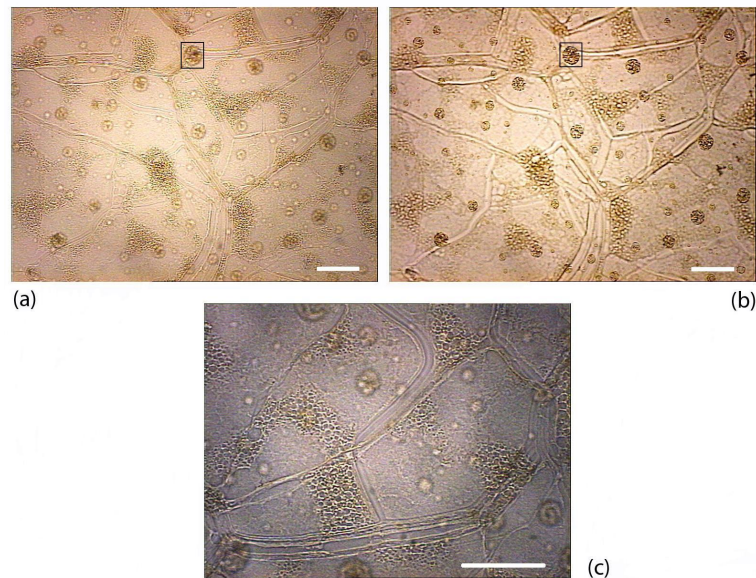


FIG. 4.31: Gel à 3,8% en réseau et 1,2% en tinuvin : signature du réseau à $T > T_{iso}$, entre polariseurs parallèles. (a) et (b) : même zone, visualisée à des focalisations différentes ; (c) zoom de la partie riche en réseau, même focalisation que (a). Les photographies ont été prises en mode transmission. La barre indique 100 μ m.

Ces photographies illustrent clairement l'influence de la présence de tinuvin sur la gélification du système. L'empreinte des stries huileuses est en effet gardée en mémoire par le réseau, ce qui n'était pas le cas lors d'une gélification similaire du système sans tinuvin. L'observation de ces photographies montre l'existence de deux plans : un plan où l'on observe des « billes » (4.31 (b)) et un plan où existe la fixation des fils défauts et de certaines régions inter-stries (4.31 (a) et (c)). Les billes, biréfringentes d'après les observations entre polariseurs croisés, sont mises en exergue sur les deux premières photographies par un carré noir. Ceci semble indiquer que la création du réseau s'est concentrée sur une épaisseur partielle de la cellule, le reste de la cellule étant quasiment exempt de réseau. Dans la partie riche en réseau, dont la signature est la bande de réflexion A, le réseau ne serait toutefois pas assez présent pour empêcher les molécules CL de rester fixes (cf. stries huileuses élargies et non homogénéité dans les domaines). La partie pauvre en réseau présentée en photographie (b) serait essentiellement constituée de molécules libres, ce qui explique le déplacement de la bande de réflexion B. Cette partie serait peut-être également composée de tinuvin, ce qui expliquerait le décalage vers les petites longueurs de ce pic après exposition (se référer à la figure 4.29 : à température constante, la longueur d'onde de réflexion se déplace vers les petites valeurs lorsque le pourcentage en tinuvin augmente).

Le gel à 5% en réseau et 1,2% en tinuvin a également été étudié : il présente des caractéristiques spectrales et morphologiques tout à fait semblables au cas à 3,8% en réseau et 1,2% en tinuvin

(fixation de la bande de réflexion A pendant quelques degrés puis aucune signature spectrale de la bande figée à T^+ ; photographies semblables à celles de la figure 4.31).

Gel à 6,25% en réseau. Afin de compléter nos connaissances sur le système avec absorbeur UV et en espérant obtenir une meilleure fixation de l'ordre cholestérique présent à T^+ , le mélange à 6,25% en monomère et 1,2% en tinuvin a été réalisé et étudié.

La figure 4.32 présente les spectres obtenus avant et après exposition UV de ce mélange.

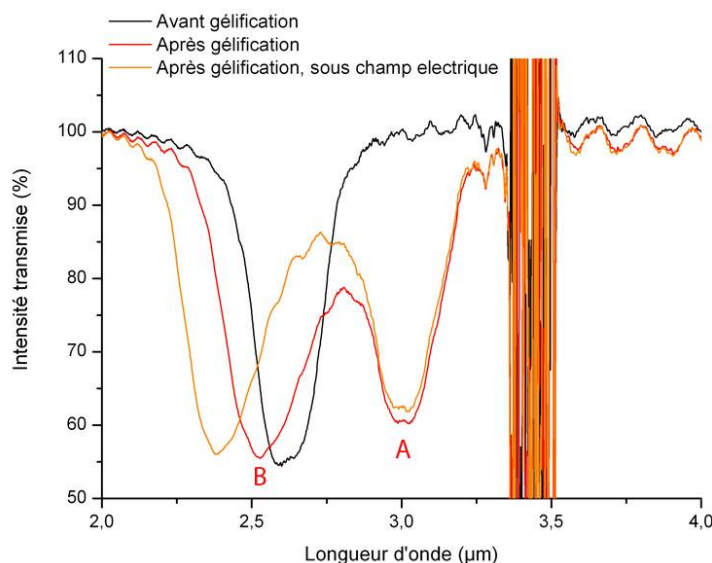


FIG. 4.32: Spectres en transmission avant et après une exposition UV classique ($0,1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 4h) d'un mélange à 6,25% en monomère par rapport au total et 1,2% en tinuvin par rapport à la masse en EPH. Un champ électrique (91,5V, 50kHz, signal triangulaire) est appliqué après exposition UV. Epaisseur de cellule : $50\mu\text{m}$.

De façon comparable au cas à 3,8% en réseau avec présence de tinuvin, il y a un dédoublement du pic après exposition. Dans le cas présent pourtant, les pics après gélification sont plus distincts l'un de l'autre et le pic A possède une profondeur honorable. L'application d'un champ électrique de (91,5V, 50kHz) fait se déplacer le pic B tandis que le pic A reste fixe. Ceci est cohérent avec les conclusions tirées pour le cas à 3,8% en réseau : le pic B est principalement constitué de molécules libres et est donc sensible au champ électrique, d'où ce déplacement vers les petites longueurs d'onde ; tandis que le pic A est principalement constitué de réseau et de molécules liées, il est donc peu sensible au champ électrique, mis à part une légère diminution de sa largeur (voir expériences du paragraphe 4.2.7).

Après gélification à T^+ , le système subit une descente en température à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous application d'un champ électrique ou non. Dans ces deux cas de figure, la figure 4.33 compare les variations en température de λ_{Bragg} et de ΔI des pics A et B après gélification.

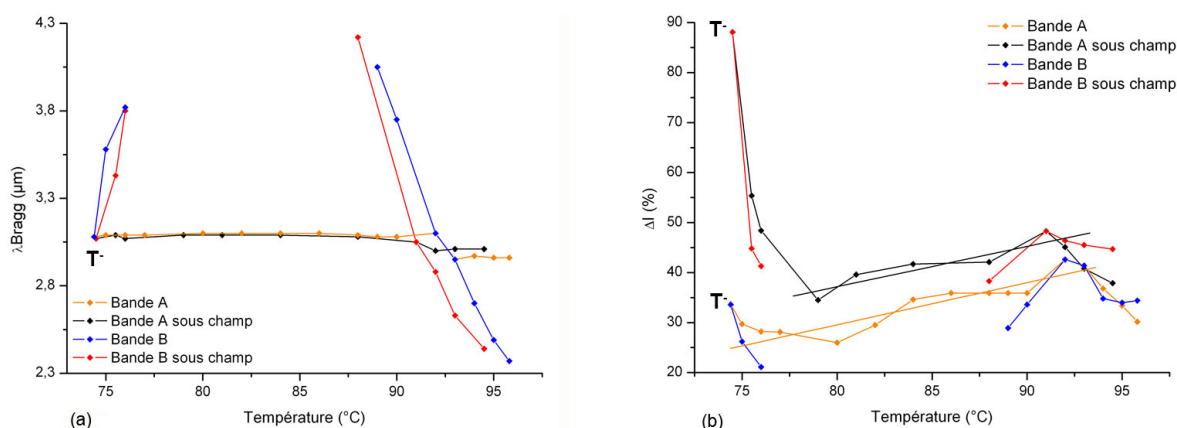


FIG. 4.33: Comparaison des variations en température des caractéristiques spectrales d'un gel à 6,25% en monomère par rapport au total et 1,2% en tinuvin par rapport à la masse en EPH : (a) position et (b) profondeur de la bande de réflexion, sous l'influence ou non d'un champ électrique (91,5V, 50kHz, signal triangulaire). Les lissages linéaires du graphique (b) ont pour équation : $y = 0,84x - 37,8$ dans le cas « bande A » et $y = 0,81x - 27,4$ dans le cas « bande A sous champ », avec respectivement les coefficients de détermination $R^2=0,911$ et $0,914$. Epaisseur de cellule : $50\mu\text{m}$.

Le graphique 4.33 (a) permet de constater que les variations en température de la position des bandes de réflexion sont comparables qu'un champ électrique soit appliqué aux bords de la cellule ou non. **Contrairement au cas à 3,8% en réseau plus tinuvin, la position de la bande de réflexion A reste fixe en température.** La bande de réflexion B, liée à la réflexion des molécules libres, se déplace de façon comparable au système avant gélification et réfléchit ainsi la lumière polarisée circulairement gauche aux températures inférieures à T_c . Les deux bandes de réflexion se superposent à la température de mesure T^- , soulignée sur les graphiques de la figure 4.33. Ainsi que l'on peut le voir sur les graphiques 4.33 (b) et 4.34 (a), malgré la présence des deux hélicités à T^- la profondeur de la bande de réflexion obtenue n'atteint pas les 35% d'intensité transmise lorsqu'il n'y a pas de champ appliqué. En effet, les molécules ne se réorientent pas bien après le passage de T_c , ce qui est la cause d'importantes pertes d'intensité par diffusion et de faibles profondeurs de bande.

En revanche, lorsqu'un champ électrique de caractéristiques convenables est appliqué aux bornes de la cellule, les molécules CL non réactives s'orientent de façon planaire après le passage de T_c , prévenant ainsi l'apparition de pertes par diffusion et permettant de conserver d'honorables profondeurs de bande de réflexion. Le graphique 4.33 (b) montre que la bande de réflexion à T^- dépasse les 88% de réflexion, ce qui est fort conséquent et supérieur par exemple au cas précédemment réalisé au CEMES où l'intensité de réflexion en lumière non polarisée atteignait les 72%.

Nous nous sommes de plus intéressés à l'aspect orientationnel du champ électrique : le champ a été appliqué à T^- après une descente en température sans champ puis il a été coupé. La figure 4.34 présente les spectres en transmission obtenus à T^- (a) après descente en température sans champ puis (b) après application d'un champ électrique de (91,5V, 50kHz) et coupure.

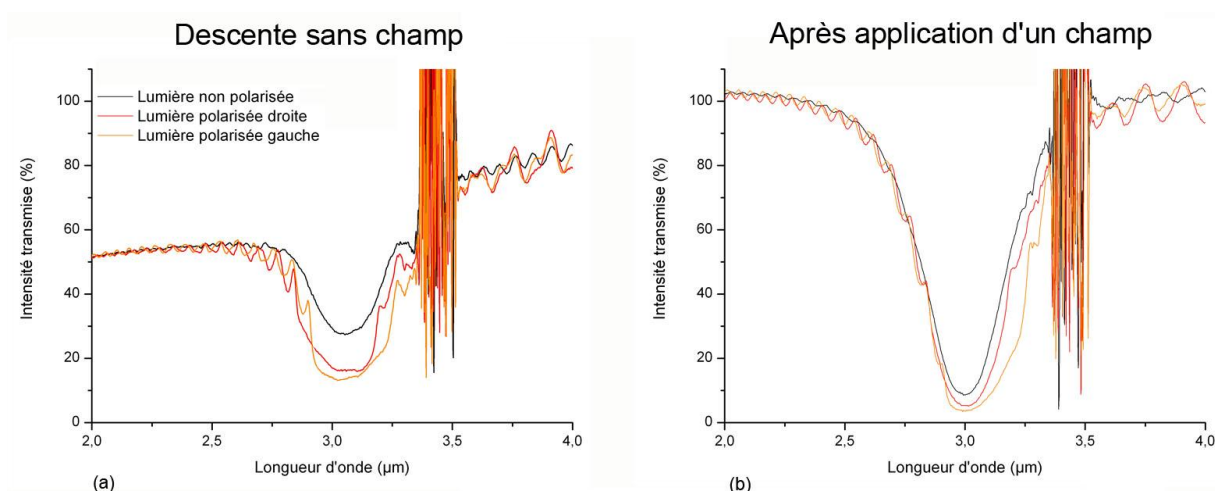


FIG. 4.34: Spectres en transmission à T^- d'un gel à 6,25% en monomère par rapport au total et 1,2% en tinuvin par rapport à la masse en EPH (a) après une descente sans champ (b) après application d'un champ électrique (91,5V, 50kHz, signal triangulaire) et coupure. Epaisseur de cellule : 50 μ m.

Nous pouvons ainsi constater que l'orientation des molécules CL par un champ électrique est conservée même après coupure, ce qui n'était pas le cas en l'absence de tinuvin (voir paragraphe 4.2.7). Ces grandes valeurs de réflexion permettent de réaliser des expériences en lumière polarisée afin de déterminer le poids de chaque hélicité dans la quantité de lumière réfléchi. Le tableau 4.4 présente les profondeurs des bandes de réflexion à T^- , correspondant en partie aux spectres de la figure 4.34 : - après une descente à 0,5°C/min sans champ, - sous l'application d'un champ électrique, - puis lorsque le champ électrique est coupé. Le tableau 4.5 expose les pourcentages d'hélicité dans les deux derniers cas.

Etat du système à T^-	Sans polariseur	Polariseur droit	Polariseur gauche
Sans champ électrique	27,5%	39%	40%
Avec champ électrique	94%	98%	98,5%
Après coupure du champ	94%	97%	98,5%

TAB. 4.4: Profondeur de la bande de réflexion en lumière non polarisée et polarisée circulairement à T^- du cas à 6,25% en réseau plus tinuvin, sous l'effet d'un champ électrique ou non. Epaisseur de cellule : 50 μ m.

Etat du système à T^-	% Hélicité droite	% Hélicité gauche
Avec champ électrique	48%	48,5%
Après coupure du champ	47%	48,5%

TAB. 4.5: Quantité de lumière réfléchi polarisée circulairement à T^- .

Les données des précédents tableaux montrent encore plus précisément la remarquable similitude entre les quantités de lumière réfléchies sous champ et après coupure du champ électrique. Les molécules libres se réorientent sous champ puis conservent le même ordre d'orientation, montrant qu'elles doivent être moins entravées que dans le cas sans absorbeur UV où l'ordre orientational n'est pas autant conservé après coupure du champ. Nous pouvons d'autre part remarquer

que les quantités de lumière polarisée circulairement sont comparables pour les deux sens de rotation considérés, ce qui est différent des résultats obtenus dans l'étude du cas sans tinuvin où les deux valeurs n'étaient pas équivalentes. En s'appuyant sur l'hypothèse d'une structuration bicouche (épaisseur proche de la source UV fortement polymérisée \equiv bande A et épaisseur éloignée de la source UV constituée de molécules libres \equiv bande B), on pourrait envisager que chaque population réflectrice occupe environ la même épaisseur de cellule.

Des photographies du gel à des températures supérieures à T_{iso} sont finalement présentées en figure 4.35 afin de connaître la signature du gel à ces températures.

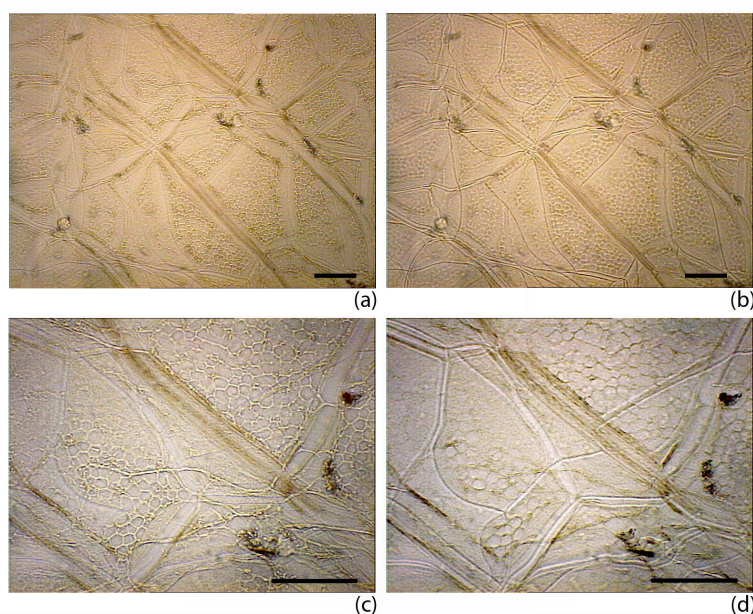


FIG. 4.35: Gel à 6,25% en réseau par rapport au total et 1,2% en tinuvin par rapport à la masse en EPH : signature du réseau à $T > T_{iso}$, entre polariseurs parallèles. (a) et (b) : même zone, visualisée à des focalisations différentes ; (c) et (d) même zone à un grandissement plus important, visualisée à des focalisations différentes. Les photographies ont été prises en mode transmission. La barre indique $100\mu\text{m}$.

Les photographies 4.35 (a) et (c) sont réalisées dans le même plan focal image et montrent une structure morcelée où le réseau est disposé en alvéoles, le centre de ces dernières paraissant peu dense en réseau. Nous pouvons remarquer que certaines des stries huileuses paraissent vides de réseau alors que d'autres non. Il semble de plus qu'il existe un autre niveau de focalisation où des structures différentes sont présentes. Les photographies 4.35 (b) et (d) proposent une autre focalisation afin de mettre cette affirmation en relief. Les deux plans ne sont pourtant pas aussi distincts que ceux du cas à 3,8% en réseau avec tinuvin.

De plus, le fait que la structure du gel ne soit pas autant figée que celle du cas à 12,5% en réseau (voir photographies en figure 4.8) semble indiquer que l'hypothèse concernant une structuration bicouche n'est pas complètement exacte : il n'existe apparemment pas une épaisseur bien figée et une autre totalement libre en réseau. Une distribution en réseau dans l'épaisseur est néanmoins attendue de par la présence de l'absorbeur UV. La connaissance de la structure de la zone interfaciale entre les régions riche et pauvre en réseau permettrait sans doute d'interpréter les photographies

obtenues mais également de comprendre la réorientation « permanente »⁵ des molécules CL après application du champ électrique puis coupure. Des méthodes d'investigation complémentaires, telles l'étude de sections transverses par MET après enrobage de la distribution du réseau dans l'épaisseur, seraient nécessaires.

L'influence de la concentration en tinuvin sur les caractéristiques spectrales du gel à 6,25% en réseau a été brièvement abordée. L'ajout de seulement 0,5% en tinuvin par rapport à la masse d'EPH permet également de voir apparaître deux bandes de réflexion à T^+ après gélification, chacune de part et d'autre de celle avant exposition. La bande de réflexion B, liée aux molécules libres, est moins profonde que pour le cas à 1,2% en tinuvin. Ceci est cohérent avec une épaisseur de molécules libres plus faible que dans le cas précédent à cause de la plus faible concentration en absorbeur UV⁶. La bande B se déplace en température tandis que la position de la bande A reste constante. A T^- les deux bandes de réflexion sont superposées mais la bande résultante est encore moins profonde que dans le cas à 1,2% en tinuvin, avec une plus forte présence de pertes par diffusion. Ceci est le signe que les molécules libres se réorganisent moins bien après le passage de T_c dans le cas présent, malgré une plus faible quantité de molécules libres. Cela est sans doute lié à la structure de la zone intermédiaire entre les régions libre et liée : la présence d'oligomères gênerait peut-être ainsi la réorientation des molécules après le passage de T_c .

Enfin, un gel à 12,5% en réseau et 1,2% en tinuvin a également été réalisé. Il s'avère que la bande de réflexion à T^+ après gélification est unique mais large, ce qui est le signe d'une certaine distribution continue de pas dans l'épaisseur. Lors de la descente en température, la largeur de cette bande de réflexion varie : elle diminue puis augmente de nouveau après le passage de T_c . Il n'y a que peu de pertes par diffusion et la profondeur de la bande reste conséquente lors de la descente en température, sans jamais toutefois atteindre les 50%. Ces comportements montrent que la forte concentration en réseau ne permet pas d'opérer une distinction notable entre deux populations de molécules, toutefois la variation de $\Delta\lambda$ en cloche nous invite à croire qu'une population de molécules libres existe. Il serait peut-être même possible que nous soyons également ici en présence des deux hélicités dans la même cellule, dans une situation différente des précédentes (augmentation de $\Delta\lambda$ au lieu de ΔI , avec tout de même les deux sens d'hélicité dans la largeur de la bande de réflexion). Des investigations complémentaires, notamment en lumière polarisée, mériteraient d'être réalisées afin de répondre aux questions soulevées par ce mécanisme.

⁵Une étude de longue durée - supérieure à trois heures - n'a pas été réalisée.

⁶Nous savons que la profondeur de la bande de réflexion décroît en-dessous d'un certain nombre de tours d'hélice cholestérique - généralement dix.

4.4 Conclusion

Les études présentées dans cette partie de thèse ont permis d'analyser le comportement d'un mélange à inversion d'hélicité gélifié après variation de divers paramètres. Il a été montré qu'un certain ensemble de paramètres permettait la présence des deux hélicités à la température de mesure :

Concentration en réseau : 6,25% en masse.
Epaisseur de cellule : 25 ou 50 μm .
Polymérisation à T^+ à puissance UV de 0,1 à 0,5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 2 à 4h.
Vitesse de descente en température : de 0,2 à 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La présence des deux hélicités à la température de mesure nous semble reliée de façon étroite à la forme en cloche de la variation de la position de la bande de réflexion du gel en température, la diminution de λ_{Bragg} après le passage de T_c étant le signe de la présence de molécules dont l'organisation hélicoïdale est gauche. Ceci a pu être révélé grâce des expériences sous champ électrique, les faibles niveaux de lumière réfléchi à la température de mesure des expériences sus-citées ne permettant sinon pas la validation de cette hypothèse. En effet, sous l'application d'un champ électrique de caractéristiques (91,5V, 50kHz, signal triangulaire), la variation en température de la position de la bande de réflexion est toujours assimilable à une forme de cloche mais les pertes d'intensité transmise par diffusion contrôlées permettent de conserver des profondeurs de bande de réflexion conséquentes, propre à des études en lumière polarisée. Ces analyses en lumière polarisée circulairement ont permis de définir les contributions de chaque sens d'hélicité à la quantité de lumière réfléchi. Il apparaît que le sens d'hélicité contribuant principalement à la réflexion du système à la température de mesure est le droit, celui figé à la température de polymérisation. Le sens d'hélicité gauche contribue néanmoins à approximativement 10% de réflexion sur les 42% de réflexion en lumière incidente non polarisée. Ces études sous champ nous permettent donc de vérifier que les pertes par diffusion sont intimement liées à la présence des molécules libres : les molécules CL qui parviennent à s'émanciper de l'influence du réseau lors de la descente en température se désorganisent après le passage de la température critique T_c et signent spectralement par des pertes d'intensité transmise par diffusion. L'application d'un champ électrique permet de réaligner certaines d'entre elles, impliquant ainsi la diminution des pertes par diffusion et l'augmentation de la profondeur de la bande de réflexion. Même sans l'application d'un champ électrique, il existe tout de même un certain nombre de molécules libres suffisamment organisées pour contribuer au déplacement de la position de la bande de réflexion vers les petites longueurs d'onde aux températures inférieures à T_c , qui consistent peut-être une couche tampon entre les deux populations bien définies de molécules, les molécules libres et les molécules liées.

Il est difficile d'affirmer comment sont réparties les molécules libres *versus* le réseau et les molécules liées. Le déplacement collectif de la bande de réflexion indique effectivement que les différents éléments réflecteurs du gel sont étroitement liés. Le caractère morcelé du réseau d'après les photographies réalisées en températures supérieures à T_{iso} (fig 4.10) ainsi que la variation continue de $\lambda_{Bragg} = f(T^{\circ})$ nous donnent à croire qu'il existe un certain équilibre entre la densité du

réseau et l'énergie d'ancrage des molécules, permettant une graduelle indépendance de certaines d'entre elles vis-à-vis du réseau mais entraînant néanmoins l'ensemble du gel. Cette structuration et sans doute morphologie du gel sont étonnantes et certainement riches en apprentissage. L'influence des fils défauts reste de plus à élucider : les photographies à températures supérieures à T_{iso} indiquent en effet qu'il existe différentes densités en réseau suivant la zone observée : la densité aux abords des fils défauts n'est pas comparable à celle des domaines inter-stries ni à celle à l'intérieur des stries huileuses. Cette structuration non homogène dans les plans des substrats est-elle nécessaire à l'obtention de la forme de cloche de $\lambda_{Bragg} = f(T)$? Ou est-ce que la distinction entre molécules liées et libres est au contraire réalisée dans l'épaisseur? L'étude du comportement en température d'un gel avec un nombre réduit de fils défauts permettrait peut-être de se faire une opinion sur la localisation des molécules libres. Ce gel pourrait être obtenu en réalisant la polymérisation d'un mélange sous champ électrique, garantissant ainsi une structure plane avec peu de défauts.

Le mode d'obtention des deux sens d'hélicité à une température donnée dans le système monocouche précédemment présenté n'est pourtant pas optimal lorsque l'on s'intéresse aux performances super-réfléctrices du système. En effet, les intensités de réflexion en lumière non polarisée dans le meilleur des cas atteignent juste les 50% de réflexion⁷ (6,25% en réseau, 50 μ m d'épaisseur, sous l'application d'un champ électrique). La découverte de l'absorption UV du constituant CL BL006 a permis d'orienter de façon stimulante nos recherches sur le nouveau mélange à base d'EPH. L'ajout d'un absorbant UV a finalement permis de découvrir une nouvelle manière de disposer des deux sens d'hélicité à une température de mesure.

Bien que les photographies à température supérieure à la température T_{iso} soient peu distinctes de celle du cas sans absorbant UV⁸, le comportement en température du mélange après gélification est fortement distinct. Dès prime abord, la polymérisation est à l'origine d'une distinction entre deux populations de molécules : des molécules fortement liées au réseau, sans doute concentrées dans l'épaisseur de cellule la plus proche de la source UV, possèdent une réflexion sélective à des longueurs d'onde distinctes de celles des molécules libres. Le comportement en température des bandes de réflexion observé permet véritablement de classer les deux populations de molécules : la première garde une position quasiment constante tandis que la seconde se déplace en température de façon comparable au mélange non polymérisé. Les deux bandes de réflexion se rejoignent à la température de mesure, permettant la présence des deux sens d'hélicité dans l'épaisseur de la cellule. La forte diffusivité de la texture ne permet pourtant pas de dépasser les 30% de lumière réfléchie.

De façon identique au cas sans absorbeur UV, l'application d'un champ électrique permet d'aider les molécules libres à s'orienter de façon plane après le passage par la phase nématique, induisant ainsi des pourcentages de réflexion en lumière non polarisée de l'ordre de 90 à 95%. Les deux sens d'hélicité contribuent pour moitié à la quantité de lumière réfléchie. Il est intéressant

⁷Ce qui est déjà un but en soi car les pertes de réflexion aux interfaces air-verre des cellules d'étude d'un film CLC ordinaire ne permettent pas de telles performances.

⁸Concernant le cas à 6,25% en réseau.

de noter que le champ électrique permet une réorganisation permanente de l'ordre des molécules libres, car celui-ci est conservé quand le champ est coupé.

Il semble en fin de compte malaisé de conclure sur la distribution relative des populations de molécules CL. L'enrobage du réseau polymère par une matrice en résine permettrait sans doute de visualiser la distribution du réseau dans l'épaisseur par MET. Suivant si le profil de distribution s'étale dans l'épaisseur ou est au contraire totalement confiné dans la partie de la cellule proche des UV lors de l'exposition, différentes conclusions pourront être tirées. La signature de la zone interfaciale entre les parties riche et pauvre en réseau nous permettrait peut-être de comprendre la réorganisation permanente due au champ électrique.

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ont eu pour vocation d'étudier les relations existantes entre l'histoire de l'élaboration d'un gel de CLC et la nature de ses propriétés optiques. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à l'étude de gels réalisés à l'équilibre thermodynamique où le paramètre permettant l'obtention de propriétés particulières est intrinsèque au mélange. Ainsi, l'absorption UV de la matrice CL est à l'origine d'un gradient d'intensité UV lors de la gélification, qui se répercute en un gradient de structure et de pas dans l'épaisseur de la cellule, engendrant ainsi l'élargissement de la bande de réflexion du système. Nous nous sommes penchés, dans une seconde partie, sur des gels réalisés en conditions hors équilibre. Nous nous sommes en particulier intéressés à la variation de paramètres extrinsèques sur les effets mémoire des gels élaborés. La question principale à laquelle nous avons tenté de répondre était liée à la possibilité de mettre en mémoire de façon plus ou moins partielle un sens d'hélicité par gélification, alors que l'étape de mesure est réalisée à une température à laquelle le CLC possède un sens d'hélicité inverse, ceci dans le but d'étudier l'augmentation de la profondeur de la bande de réflexion - un contexte exploré pour la première fois par l'équipe CL du CEMES.

Première partie. La première partie de cette thèse, liée à la création du matériau à large bande, a fait appel à l'utilisation du caractère absorbant de la matrice CL composée de cyanobiphényles. Ces derniers absorbent en effet la lumière UV nécessaire à la photoréticulation des monomères réactifs présents dans le mélange CL initial. Ceci engendre un gradient d'intensité UV dans l'épaisseur de la cellule au cours de l'exposition UV, qui se répercute en générant un gradient de concentration en réseau.

Quoique modélisé sur des gels nématiques, pour lesquels la matrice CL est également constituée de cyanobiphényles, ce type de comportement dans le cadre de gels de cholestériques n'a pas été trouvé dans la littérature. Des visualisations par MET et l'analyse de la variation des teintes de réflexion en température nous ont prouvé que le mécanisme de diffusion des monomères vers la zone la plus illuminée mis en avant par les modélisations sur des gels nématiques était approprié à notre cas d'étude. Les études réalisées par MET sont par ailleurs les premières où un gradient de structure distribué de façon non homogène dans l'épaisseur d'une cellule a pu être visualisé, permettant de prouver de façon directe la réalité de ce mécanisme de diffusion.

La particularité du système que nous étudions est la présence de molécules chirales. Le gradient de concentration en réseau implique ainsi un gradient de pas, celui-ci étant singulier dans notre cas d'étude. Il est en effet accepté que la zone la plus riche en matériau achiral - ici en réseau

- doit réfléchir de plus grandes longueurs d'onde que la zone la plus riche en matériau chiral - ou partie inférieure de la cellule. Nos études par examen de textures en réflexion directe et par spectrophotométrie nous montrent que le cas présent possède des propriétés de réflexion inverses à celles attendues. Notre analyse du système nous a permis d'envisager trois possibles explications au phénomène.

La première explication est liée à une étude systématique de la concentration relative en réseau dans le matériau composite : la dépendance asymétrique de la largeur de la bande de réflexion $\Delta\lambda$ après exposition à la concentration en monomère nous permettrait de comprendre la distribution atypique des teintes de réflexion. En effet, aux petites concentrations en monomère la pente de la courbe est importante, $\Delta\lambda$ variant beaucoup pour de faibles variations en pourcentage de monomère. A l'inverse, aux fortes concentrations en monomère la pente de la courbe est plus faible, $\Delta\lambda$ variant lentement en fonction du pourcentage en monomère. Ce comportement pourrait se répercuter au niveau des cellules du gel de CLC : en partie inférieure de la cellule, la concentration en réseau est faible comme nous l'avons montré par MET, impliquant alors de fortes variations de $\Delta\lambda$, tandis qu'en partie supérieure de la cellule, la concentration en réseau est forte, induisant de plus faibles variations de $\Delta\lambda$ et donc une distribution locale en pas hélicoïdal moins importante qu'en partie inférieure de cellule. Ainsi, la teinte de réflexion en partie supérieure pourrait être positionnée à des longueurs d'onde plus petites que celle de la face inférieure.

La seconde explication provient d'une approche du phénomène par le détail de sa composition chimique. Nous savons en effet que le CLC absorbant utilisé est en réalité un mélange de cyanobiphényles. Une possible ségrégation au sein du CL lors de la séparation de phase serait envisageable. Par exemple, une interaction accrue entre une des molécules du BL094 et le monomère réticulable lors de l'exposition UV pourrait engendrer la diffusion d'espèces chirales vers la partie la plus illuminée en même temps que celle des monomères. Excitables sous illumination UV, les molécules cyanobiphényles - ou plus particulièrement les plus réactives - pourraient migrer vers la zone la plus illuminée ce qui pourrait être à l'origine du profil de réflexion inattendu et, en tout cas, non prédictible jusqu'à ce que l'on puisse déterminer la nouvelle distribution dans l'espace des différentes espèces chirales.

Enfin, la troisième explication concerne la distribution de certaines molécules de BL094 à proximité des fibres du réseau polymère, liée à l'adsorption sélective de ces molécules par le réseau. Une déplétion en molécules chirales au centre des pores du réseau pourrait exister et se répercuter sur la distribution des teintes de réflexion dans l'épaisseur de la cellule, le phénomène étant plus marqué dans les zones où les pores sont de plus grandes tailles.

Nous pouvons enfin mentionner l'apparition d'instabilités à base carrée lors de l'exposition UV de cellules de plus de $15\mu\text{m}$ d'épaisseur, qui sont gardées en mémoire par le réseau polymère. Ceci nous semble lié à une diffusion anormale des espèces, signe d'une forte réactivité de nos constituants. Une dépendance linéaire entre la valeur moyenne des côtés des instabilités à base carré et l'épaisseur de la cellule est obtenue. Ces résultats sont appréciables et méritent d'être davantage explorés car ce phénomène est à notre connaissance un cas sans précédent dans la littérature.

Dans l'objectif de valider ou d'infirmer une des trois explications proposées ci-dessus, il serait intéressant d'étudier des gels formés à partir de molécules cyanobiphényles uniques (c'est-à-dire pas des mélanges), chirales et achirales, et du monomère réactif précédemment utilisé, le RM257. En effet, en ne nous plaçant plus dans le cadre d'un mélange de cyanobiphényles, où les interactions entre les molécules CL et le monomère sont nécessairement complexes, nous pourrions apprécier l'impact de l'absorption de chaque type de molécule, ainsi que d'autres paramètres tels la longueur des molécules, sur le profil de distribution en réseau dans l'épaisseur de la cellule, les teintes de réflexion des deux faces ainsi que l'apparition ou non d'instabilités à base carrée au delà d'une certaine épaisseur de matériau. L'influence de la longueur d'onde d'absorption du photoinitiateur - sa position par rapport à celle des molécules cyanobiphényles - devrait également être étudiée afin de connaître son importance.

Au-delà de l'analyse de molécules cyanobiphényles, il serait intéressant de réaliser une étude approfondie sur d'une part des matériaux CL à différentes absorptions, en termes de position en longueur d'onde et d'efficacité, et qui possèdent d'autre part différents profils d'élargissement de la bande de réflexion en fonction de la concentration en réseau (symétrique ou asymétriques). Nous pourrions définir l'influence de ces trois paramètres sur la distribution en réseau dans l'épaisseur et la position relative des teintes de réflexion. Une modulation versatile et contrôlée de $\Delta\lambda$ et de Δp pourrait alors être envisagée et induire des connaissances sur l'influence du phénomène d'absorption UV sur les caractéristiques optiques et structurales des gels de CLC.

Seconde partie. La seconde partie de thèse est liée à l'étude de gels réalisés à partir d'un mélange à inversion d'hélicité. L'opportunité de pouvoir utiliser ce type de mélange est des plus captivantes. Il existe en effet des températures couplées (T^+ , T^-) où ce mélange possède un seul et même pas hélicoïdal mais des sens d'hélicité opposés. Plusieurs questions fascinantes se posent alors. Une gélification à une température T^+ , où le mélange est à hélicité droite, peut-elle induire une mémorisation partielle ou totale de la structure à T^+ ? Quels sont les paramètres qui permettent d'obtenir l'une ou l'autre mise en mémoire par le réseau polymère? Comment les différents types de mémorisation vont-ils signer lors de la descente en température jusqu'à la température T^- ? Quel est l'influence de la cinétique de transition d'une température à l'autre ou par exemple de l'application d'un champ électrique, stabilisant la structure car le mélange est à anisotropie diélectrique négative? Nous avons apporté une contribution de réponse à cette liste non exhaustive de questions. Nos expériences nous ont montré que l'état de confinement des molécules CL dans le réseau polymère était l'un des paramètres les plus importants concernant la mise en mémoire de la structure à T^+ . La variation de la concentration en réseau de 3,8 à 12,5% en masse a en effet permis de visualiser des caractéristiques spectrales en température fort différentes, allant de l'absence d'une quelconque mémorisation pour les faibles concentrations (3,8 à 5%) à une rétention totale, ou quasiment, de l'ordre figé à T^+ pour les fortes concentrations (7,8 à 12,5%).

La concentration de 6,25% en réseau propose quant à elle des caractéristiques spectrales singulières, liée à une mémorisation partielle de l'ordre présent à la température de polymérisation. Il s'avère ainsi que la variation de la position de la bande de réflexion en température possède une forme de cloche : certaines molécules du gel acquièrent une liberté leur permettant de s'émanci-

per du réseau et d'adopter le sens d'hélicité gauche à la température de mesure. La morphologie intime du gel reste mystérieuse à nos yeux car les résultats obtenus ne ressemblent pas à la représentation dualiste d'un gel de CL. En effet, un gel se caractérise par la présence de molécules CL liées et libres, qui ne présentent pas les mêmes variations à des stimuli extérieurs ou lors de variations en température lorsqu'elles peuvent toutes deux s'exprimer. Il n'est pas ici possible de discerner la contribution de chacune des populations car la variation de la position de la bande de réflexion en température est réalisée de façon continue, sans augmentation de la largeur de la bande, comme si l'ensemble du gel était sollicité. Les études en lumière polarisée à la température de mesure montrent pourtant qu'il existe une quantité importante de molécules de sens d'hélicité droite, a priori les molécules liées. Une possible explication au phénomène décrit est toutefois avancée : la forme en cloche de la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ pourrait correspondre à la signature d'une couche tampon de molécules, à l'interface entre les populations de molécules libres et liées, qui posséderait un comportement en température intermédiaire à celui de ces deux populations.

Nous avons en outre montré, grâce aux manipulations sous champ électrique, qu'il existait une corrélation forte entre la signature des molécules libres et la présence de pertes par diffusion. En effet, le champ électrique permet de réorienter celles-ci à la température de mesure et diminuer ainsi les pertes par diffusion tout en augmentant la profondeur de la bande de réflexion et le pourcentage d'hélicité gauche (celui des molécules libres).

Nous avons enfin réalisé des expériences où la quantité de lumière réfléchie atteint les 90%. La mise en mémoire partielle du cas à 6,25% en réseau a été mise à profit et amplifiée par un gradient de structure dû à la présence d'un absorbeur UV et par l'application d'un champ électrique. Concernant ce second point, la structure sans doute bicouche due à l'absorption de la lumière (voir première partie) ne permet en effet pas la réorientation des molécules libres sans action extérieure. Cela est peut-être lié à la nature et la structure de la région interfaciale entre la zone plutôt riche en réseau et celle plutôt riche en molécules libres.

Ces phénomènes sont complexes et, étant très récents, dépourvus de littérature associée. C'est peu de dire que des perspectives nombreuses et passionnantes se présentent à nous. Nous pourrions tout d'abord nous intéresser à l'influence des fils défauts sur l'apparition de la courbe en cloche de $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$. Pour cela, l'application d'un champ électrique pendant l'exposition UV devrait être efficace. Nous pourrions ainsi définir un peu mieux l'influence de la présence des stries huileuses sur la distribution du réseau dans le plan des substrats : celle-ci devient-elle plus homogène ? Les pertes d'intensité transmise par diffusion pourraient-elles être réduites ? Comment le pourcentage molécules liées *versus* molécules libres évolue t'il ? L'étude de ces deux derniers points nous permettrait peut-être de déterminer le rapport qui existe entre les molécules libres et les fils défauts afin de mieux comprendre l'organisation à petite échelle du système étudié.

Des investigations par MET pourraient de plus nous permettre de déterminer la distribution du réseau dans l'épaisseur de la cellule pour le gel avec absorbeur UV ainsi que la signature de la région interfaciale entre les zones riche et pauvre en réseau. Nous avons déjà tenté ce type d'expérience mais le réseau semble très fragile car il disparaît au contact du cyclohexane. Des expériences complémentaires sont donc nécessaires. Nous pourrions ainsi penser à utiliser un

autoclave, qui permet de vider un gel de CL de sa composante CL en contrôlant proprement pression et température.

Ainsi que nous l'avons précisé, la présence de l'absorbeur UV - qui dispense une propriété d'absorption locale - nous a permis d'obtenir d'intéressants résultats. Forts des résultats de la première partie de cette thèse, nous pourrions envisager d'aller plus loin en utilisant une matrice CL absorbante, dont l'effet est global, afin d'obtenir une distribution en réseau locale et dans l'épaisseur de la cellule différente, sans doute plus homogène. Les répercussions sur la mise en mémoire de la structure à la température de polymérisation et sur le comportement en descente en température pourraient fournir des résultats plus intéressants qu'avec la présence de l'absorbeur UV. Ainsi l'application d'un champ électrique pour favoriser l'alignement planaire ne serait peut-être plus nécessaire.

D'autres perspectives sont encore envisageables, tel l'utilisation de différents monomères possédant différentes longueurs de chaînes à autres paramètres constants. Il est en effet connu que la flexibilité des monomères joue un rôle sur la morphologie du réseau polymère, à cause de la distance induite entre les noeuds du réseau. Le confinement des molécules CL semblant être un paramètre clé dans l'obtention des deux hélicités à la température de mesure ainsi que nous l'avons observé en variant la concentration en réseau, jouer sur la flexibilité du réseau - i.e. sur le confinement des molécules d'une seconde façon - devrait certainement nous donner des résultats intéressants, telle qu'une possible modulation de la réponse du système après gélification et descente en température.

Enfin nous pourrions nous intéresser à une forme d'ingénierie moléculaire pour, ajustant les températures de transition du mélange, fixer la température de mesure T^- à l'ambiante. Cela ouvrirait le champ d'investigations fondamentales du système en permettant à celui-ci de trouver des applications immédiates : vitrages intelligents régulateurs de la température et de la lumière, modulation IR dans les télécommunications ou la furtivité, etc.

Annexe A

Calcul d'incertitudes

Cette première annexe va présenter les différentes incertitudes que nous avons utilisées au cours de la première partie de la thèse. Ces incertitudes ont porté sur la position de la bande de réflexion λ_{Bragg} et sur la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$. Ces deux caractéristiques sont déterminées à partir des longueurs d'onde λ_{min} et λ_{max} , définies comme étant les longueurs d'onde extrêmes de la bande de réflexion à mi-hauteur (voir figure A.1).

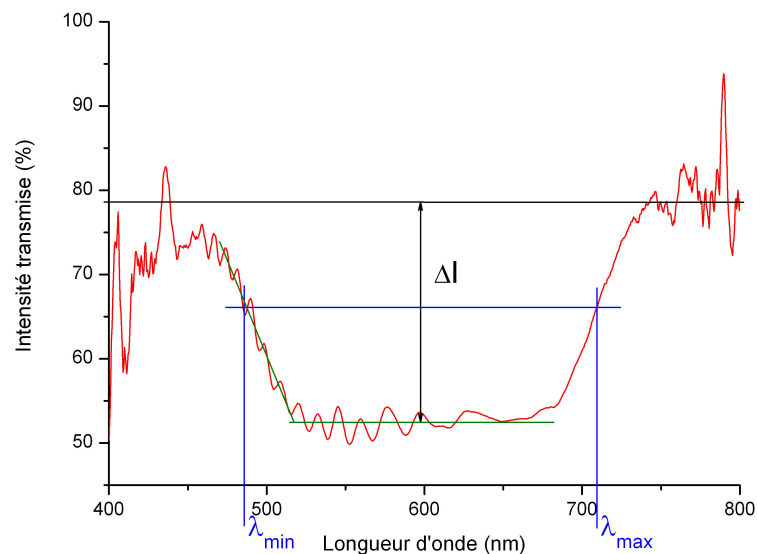


FIG. A.1: Présentation des différentes caractéristiques d'un spectre en transmission, réalisé ici avec le spectrophotomètre visible IDIL.

Les relations suivantes lient en effet les différents paramètres :

$$\lambda_{Bragg} = (\lambda_{max} + \lambda_{min})/2 \quad (A.1)$$

$$\Delta\lambda = \lambda_{max} - \lambda_{min} \quad (A.2)$$

Suivant les pentes des bandes de réflexion étudiées, l'incertitude sur λ_{min} et λ_{max} va être plus ou moins prononcée. De même, il est nécessaire de prendre en compte l'incertitude sur la déter-

mination de la profondeur de la bande de réflexion. La figure A.2 illustre la façon dont nous avons procédé afin de déterminer les incertitudes sur λ_{min} et λ_{max} .

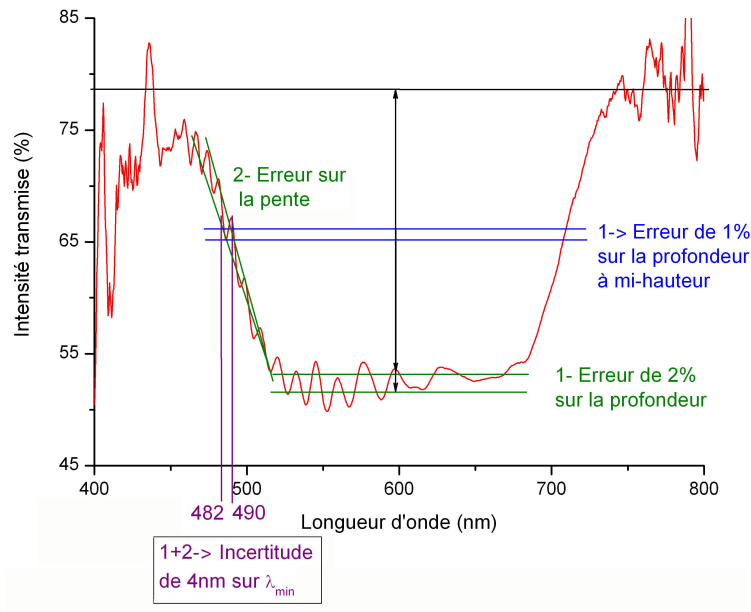


FIG. A.2: Détermination graphique des incertitudes sur λ_{min} et λ_{max} pour un spectre en transmission réalisé avec le spectrophotomètre visible IDIL. Cas d'étude : 9% en monomère après gélification classique.

La bande de réflexion élargie de la figure A.2 possède une certaine incertitude sur sa profondeur, l'erreur étant ici de 2% (la profondeur ΔI vaut alors $26 \pm 1\%$), ce qui se traduit par une erreur de 1% au niveau de la profondeur de la bande à mi-hauteur ($13 \pm 0,5\%$). Il existe d'autre part une certaine incertitude graphique sur les pentes de la bande de réflexion, reportée sur la figure A.2. Ceci nous permet d'obtenir l'incertitude sur la valeur de λ_{min} : ici, λ_{min} vaut $486 \pm 4\text{nm}$ donc $\Delta\lambda_{min}$ vaut 4nm ¹.

Les lignes suivantes rapportent les différentes incertitudes suivant les cas étudiés, toujours déterminées par la même méthode graphique.

Incertitudes sur λ_{Bragg} : L'incertitude absolue sur la position de la bande de réflexion est déterminée par :

$$d\lambda_{Bragg} = (d\lambda_{max} + d\lambda_{min}) / 2$$

$$\Rightarrow \Delta\lambda_{Bragg} = (\Delta\lambda_{max} + \Delta\lambda_{min}) / 2$$

* Lorsque les spectres **en transmission** sont obtenus sur le spectrophotomètre visible IDIL, nous avons $\Delta\lambda_{max} = \Delta\lambda_{min} = 2\text{nm}$ avant exposition (les pentes des bandes de réflexion sont très abruptes et la profondeur est bien définie - il n'existe jamais d'oscillations dans les spectres au niveau du « fond » de la bande de réflexion) et 4nm après exposition (voir figure A.2).

¹Remarque : l'incertitude du spectrophotomètre sur les longueurs d'onde est légèrement inférieure à $0,5\text{nm}$.

Les incertitudes sur la position de la bande de réflexion sont donc :

$$\Delta\lambda_{Bragg} = \mathbf{2nm}$$
 avant exposition et $\mathbf{4nm}$ après exposition.

* Lorsque les spectres **en réflexion** sont obtenus sur le spectrophotomètre visible IDIL, lors de l'étude en température des gels après polymérisation asymétrique par exemple, $\Delta\lambda_{max} = \Delta\lambda_{min} = 4nm$ après exposition.

Les incertitudes sur la position de la bande de réflexion sont donc :

$$\Delta\lambda_{Bragg} = \mathbf{4nm}$$
 après exposition.

* Lors de l'étude des variations en température après gélification symétrique, les spectres **en réflexion** obtenus sur le spectrophotomètre visible IDIL ne donnent pas des incertitudes graphiques comparables pour λ_{max} et λ_{min} au cours de la manipulation car la forme des bandes de réflexion est modifiée sous l'effet de la montée en température. Ceci est illustré en figure A.3.

Remarque : après étude du présent système, nous avons choisi de n'utiliser que la partie la plus proéminente de la bande de réflexion pour le dépouillement. De même que pour l'étude des spectres des gels obtenus après polymérisation asymétrique, cette partie représente le comportement en réflexion de chaque côté de la cellule à proprement parlé - les quantités de lumière réfléchies aux plus faibles longueurs d'onde pouvant être attribuées à la signature du volume de matériau sous-jacent l'épaisseur étudiée. En outre, cela n'a pas d'incidence sur le déplacement de la position de la bande de réflexion vers les grandes longueurs d'onde en température et nous permet seulement de pouvoir dépouiller les spectres jusqu'à des températures plus élevées qu'avec une autre méthode de dépouillement.

Pour le côté 1, $\Delta\lambda_{max} = \Delta\lambda_{min} = 9nm$ jusqu'à $36,4^{\circ}C$ et $\Delta\lambda_{max} = \Delta\lambda_{min} = 4nm$ aux températures supérieures.

Pour le côté 2, $\Delta\lambda_{max} = \Delta\lambda_{min} = 9nm$ jusqu'à $38,7^{\circ}C$ et $\Delta\lambda_{max} = \Delta\lambda_{min} = 4nm$ aux températures supérieures.

Les incertitudes sur la position de la bande de réflexion sont donc :

$$\Delta\lambda_{Bragg} = \mathbf{9nm}$$
 pour les deux côtés aux plus faibles températures,
et $\mathbf{4nm}$ aux plus fortes températures.

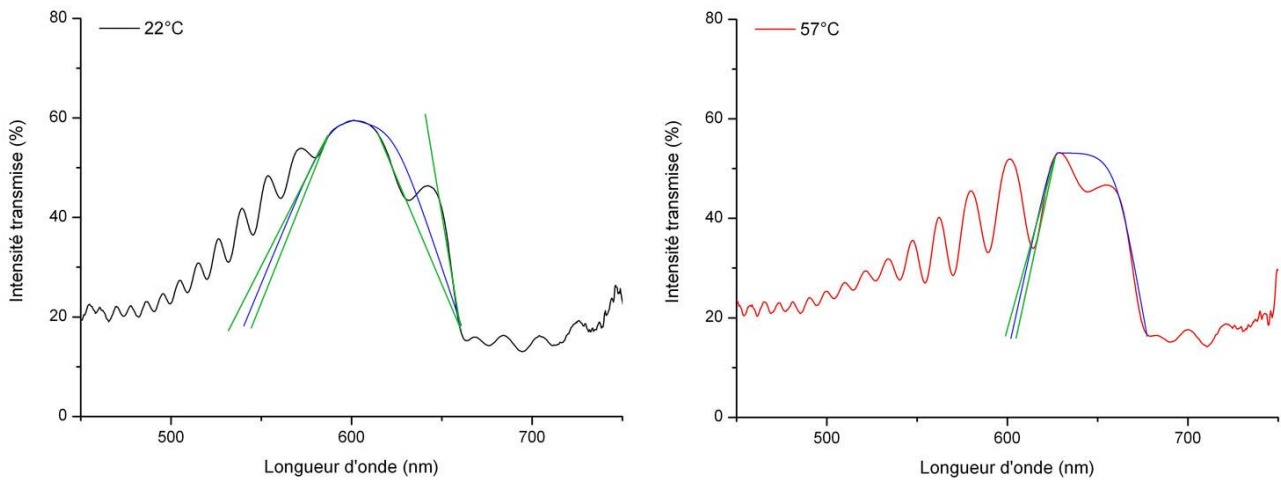


FIG. A.3: Spectres en réflexion du côté 1 du gel à 9% en réflexion après polymérisation symétrique à deux températures et incertitudes graphiques sur les pentes des bandes de réflexion associées. La bande de réflexion ne possède pas la même forme à ces deux température, impliquant un traitement graphique différent qui se répercute au niveau de $\Delta\lambda_{min}$ et $\Delta\lambda_{max}$.

* Lorsque les spectres **en transmission** sont obtenus sur le spectrophotomètre UV-Visible-IR Shimadzu UV-3100, lors de nos études sur la dépendance de λ_{Bragg} et $\Delta\lambda$ à la concentration en monomère, les incertitudes sur λ_{max} et λ_{min} sont différentes suivant la position de la bande de réflexion en longueurs d'onde. En effet, lorsque celle-ci se situe aux longueurs d'onde supérieures au micron, le changement d'échelle ne peut permettre une définition des incertitudes aussi précise qu'aux plus faibles longueurs d'onde - la forme des bandes de réflexion étant par ailleurs similaire.

Lorsque la concentration en RM257 est faible - de 3,4 à 28,6% - λ_{max} et λ_{min} ne dépassent pas les 900nm. $\Delta\lambda_{max}$ et $\Delta\lambda_{min}$ sont alors égales à 3nm avant exposition et 5nm après exposition. Lorsque la concentration en RM257 est forte - au-delà de 28,6% - λ_{max} et λ_{min} sont supérieures à 1 μ m. $\Delta\lambda_{max}$ et $\Delta\lambda_{min}$ sont alors égales à 10nm avant et après exposition.

Les incertitudes sur la position de la bande de réflexion sont donc :

$\Delta\lambda_{Bragg} = 3\text{nm}$ avant exposition et 5nm après exposition aux faibles concentrations en RM257.

$\Delta\lambda_{Bragg} = 10\text{nm}$ avant et après exposition pour les fortes concentrations en RM257.

Incertitudes sur $\Delta\lambda$: L'incertitude absolue sur la largeur à mi-hauteur de la bande de réflexion est déterminée par :

$$\begin{aligned} d\Delta\lambda &= d\lambda_{max} - d\lambda_{min} \\ \Rightarrow \Delta\Delta\lambda &= \Delta\lambda_{max} + \Delta\lambda_{min} \end{aligned}$$

* Les spectres **en transmission** obtenus sur le spectrophotomètre visible-IR Shimadzu à différentes concentrations en monomère ont également servis à déterminer l'influence de celles-ci sur la largeur de la bande de réflexion. Les incertitudes sur λ_{max} et λ_{min} ont déjà été reportées.

Les incertitudes sur la position de la bande de réflexion sont donc :

$\Delta\Delta\lambda = 6\text{nm}$ avant exposition et 10nm après exposition aux faibles concentrations en RM257.

$\Delta\Delta\lambda = 20\text{nm}$ avant et après exposition pour les fortes concentrations en RM257.

Annexe B

Etude de cellules maison

Par plusieurs occasions, nous nous sommes intéressés à la nature des propriétés optiques de gels réalisés dans des cellules dites « maison » en comparaison de celles obtenues pour les gels réalisés dans les cellules commerciales etc.

Un protocole a été établi, où sont utilisés des substrats de verre ITO (conducteur) ou de verre blanc suivant les cas étudiés.

Chaque substrat est tout d'abord nettoyé (acétone plus bombe d'air comprimé) puis est disposé sur un spin-coater (RC8 - CT62 de Karl Suss KSM) afin de pouvoir y déposer un film fin de polyimide.

Le polyimide que nous utilisons est le PI 2555, à hauteur de 5% en masse dans le solvant N-Methyl Pyrrolidone-2. Un volume de $100\mu\text{l}$ de polyimide est déposé sur le substrat à l'aide d'une micro-pipette puis son étalement est réalisé en deux temps grâce au spin-coater :

- Etape 1 : accélération de $5000\text{ tr.min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ puis vitesse de 4000 tr.min^{-1} pendant 60 secondes,
- Etape 2 : accélération de $500\text{ tr.min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ puis vitesse de 7000 tr.min^{-1} pendant 120 secondes.

Le polyimide est ensuite polymérisé thermiquement en deux étapes : sur une plaque chauffante à 120°C pendant 2 minutes puis dans une étuve à 200°C pendant 1 heure.

Après dépôt et polymérisation thermique du polyimide, les substrats sont « brossés » afin de favoriser l'ancrage planaire des molécules CL à leur contact [132]. La brosse que nous avons utilisée est un parallélépipède d'acier d'une masse d'environ 270g, recouvert d'un tissu à lunettes. Plusieurs tissus ont été essayés et il s'avère que celui-ci donne les meilleurs résultats. Afin d'obtenir un brossage uniforme et régulier, nous avons utilisé une équerre et deux cales de même hauteur que le substrat à brosser. Cinq passages de la brosse sont suffisants pour obtenir un bel alignement planaire de la texture cholestérique ainsi que nos visualisations au microscope après remplissage en attestent. La figure B.1 présente le dispositif utilisé ainsi que les outils nécessaires.

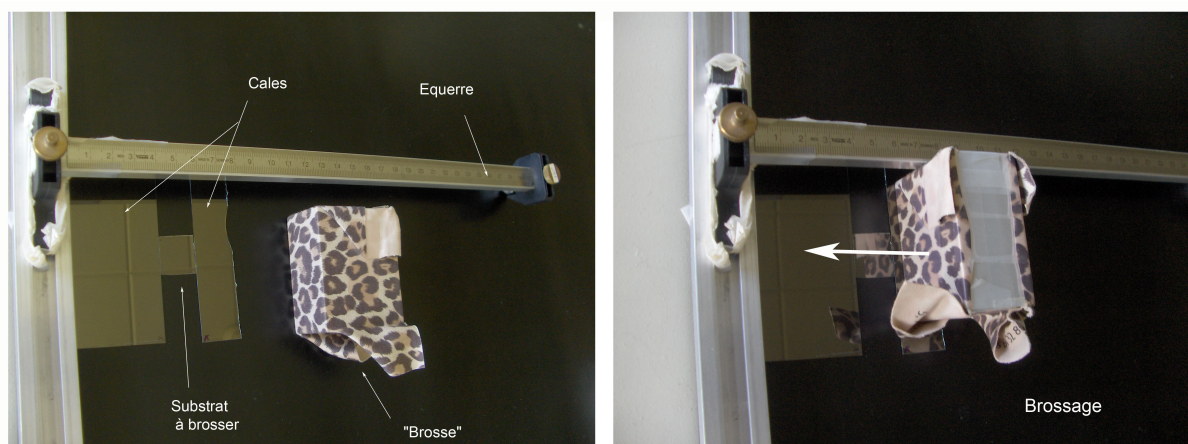


FIG. B.1: Photographies du dispositif permettant le brossage des substrats.

Les substrats brossés sont ensuite assemblés, leur direction de brossage étant disposées anti-parallèlement. Différentes épaisseurs de cales, généralement en mylar, sont disponibles. Le scelage est effectué grâce à de la résine que nous polymérisons sous UV. Nous pouvons déterminer l'épaisseur réelle de la cellule par la méthode interférométrique, avec une erreur d'environ 10% [133]. La cellule ainsi constituée peut enfin être remplie du mélange CLC désiré.

Ainsi, nous pouvons vérifier si les comportements optiques de nos gels sont dépendants d'interactions entre ceux-ci et le polyimide etc, par exemple, ou non. Il faut bien sûr prendre en compte les différentes épaisseurs entre les cellules etc et maison.

Après cette description des étapes de fabrication de cellules maison, nous allons pouvoir observer le comportement d'élargissement de nos gels à gradient de structure en une nouvelle situation. Le graphique B.2 compare par exemple les spectres en transmission après gélification asymétrique de trois cellules, dans des conditions d'exposition identiques (puissance UV de $0,1\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ pendant 30 minutes, matériau absorbant sous la cellule) : cellule maison de $6,3 \pm 0,3\mu\text{m}$ (d'après nos mesures) et cellules etc de $4,1 \pm 0,5$ et $8,0 \pm 0,7\mu\text{m}$ (d'après nos mesures et les données du fabricant).

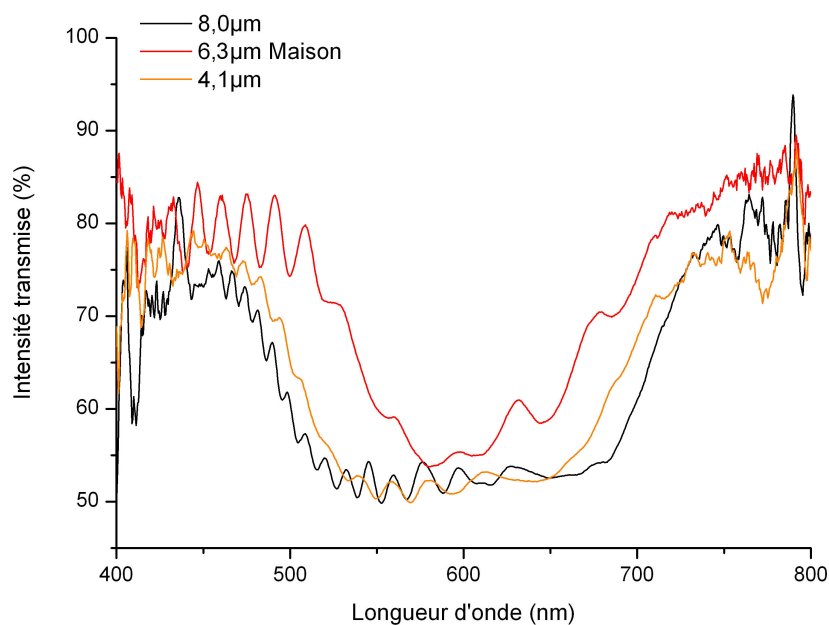


FIG. B.2: Spectres en transmission de trois cellules après exposition classique : une cellule maison de $6,3\mu\text{m}$ et deux cellules ehc de $4,1$ et $8,0\mu\text{m}$.

Nous pouvons remarquer que l'élargissement de la bande de réflexion de la cellule maison est situé entre ceux des deux cellules ehc, ce qui est attendu à ces épaisseurs. Les pertes par diffusion sont de plus comparables dans les trois cas. La faible profondeur de la bande de réflexion pour l'épaisseur de $4,1\mu\text{m}$ est simplement liée au nombre relativement faible de tours d'hélice dans l'épaisseur d de la cellule : le rapport d/p doit être supérieur à 10 pour que la profondeur de la bande de réflexion soit maximale. Ici, ce rapport est justement approximativement égal à 10. Il a enfin été vérifié que le positionnement des teintes de réflexion est analogue dans les trois cas (petites longueurs d'onde de réflexion en face supérieure et grandes en face inférieure).

Ces analyses de cellules maison ont été répétées sur d'autres expériences (puissance UV de $0,01\text{mW}/\text{cm}^{-2}$ sur une cellule de $11,0 \pm 0,8\mu\text{m}$ ou sous un filtre de BL094 pour une cellule de $7,8 \pm 0,7\mu\text{m}$) et donnent des résultats semblables à ce qui est obtenu avec les cellules ehc. La gélification d'une cellule maison d'environ $40\mu\text{m}$ d'épaisseur a par ailleurs permis de constater la formation d'instabilités à base carré ainsi que cela est le cas avec les cellules ehc. Ceci nous montre le caractère général de l'apparition de ces oscillations périodiques, non cantonnée à un seul type d'interactions molécules CL - substrat.

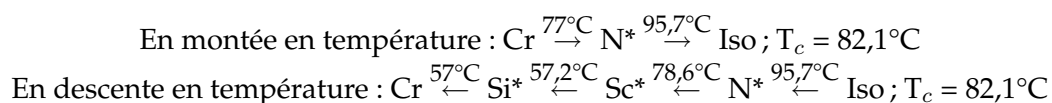
Annexe C

Détails techniques concernant l'étude du mélange à inversion d'hélicité

Cette annexe présente le polymorphisme de l'EPH, d'après nos études de texture et des données de la littérature, et celui du mélange à 12,5% en monomère, d'après nos études de texture et par Differential Scanning Calorimetry. Nous nous sommes penchés de façon précise sur ces températures de transition car leur connaissance est importante pour nous : nous recherchons en effet un mélange à inversion d'hélicité dont la phase cholestérique existe sur une plage étendue de température, tout en présentant un bon équilibre autour de la température critique. Une fois que ce mélange a été trouvé après études spectrales, les examens de texture permettent de connaître plus précisément la plage en température de stabilisation de la phase cholestérique, ce qui nous est utile lors de nos expériences ultérieures en situation gélifié.

Le comportement en température de différents mélanges à base d'EPH ainsi que le montage expérimental permettant ces études en température sont également présentés.

Polymorphisme de l'EPH par examen de texture. Celui-ci a été déterminé par des chercheurs lors de leurs travaux sur les composés à inversion d'hélicité [110]. Leurs analyses de texture leur donnent les températures de transition suivantes, d'après des études sur des cellules ehc de 4,35 et 10,35 μm d'épaisseur :



avec Cr : phase cristalline, N* : phase cholestérique, Si* : phase smectique I*, Sc* : phase smectique C*, Iso : phase isotrope.

Nos études de texture nous donnent des résultats comparables - à 2°C près - que ce soit avec des cellules ehc ou maison.

Cellule ehc de $4,3\mu\text{m}$ d'épaisseur :

$$\begin{aligned} \text{En montée en température : } & \text{Cr} \xrightarrow{78,2^\circ\text{C}} \text{N}^* \xrightarrow{97,5^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 83,8^\circ\text{C} \\ \text{En descente en température : } & \text{Cr} \xleftarrow{56,4^\circ\text{C}} \text{Si}^* \xleftarrow{58,7^\circ\text{C}} \text{Sc}^* \xleftarrow{80,3^\circ\text{C}} \text{N}^* \xleftarrow{97,3^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 83,0^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Cellules maison de 5 et $26,5\mu\text{m}$ d'épaisseur (différence de $0,3^\circ\text{C}$ max entre les 2) :

$$\begin{aligned} \text{En montée en température : } & \text{Cr} \xrightarrow{78,7^\circ\text{C}} \text{N}^* \xrightarrow{97,6^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 83,8^\circ\text{C} \\ \text{En descente en température : } & \text{Cr} \xleftarrow{57,8^\circ\text{C}} \text{Si}^* \xleftarrow{58,7^\circ\text{C}} \text{Sc}^* \xleftarrow{80,5^\circ\text{C}} \text{N}^* \xleftarrow{97,4^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 83,6^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Nous avons également étudié le cas de cellules de lames de verre non traitées (cales de $7,5$ et $20\mu\text{m}$). Les températures obtenues sont semblables aux précédentes en montée en température mais pas en descente : ainsi, la phase smectique C^* n'est plus visualisable.

Polymorphisme du mélange à base d'EPH à 12,5% en masse de RMR. De façon comparable au précédent paragraphe, nous avons déterminé le polymorphisme du mélange à 12,5% en masse de RMR et 87,5% en masse d'EPH dans différentes conditions. La phase cholestérique est maintenant plus présente en température, que ce soit en montée (environ 28°C contre approximativement 19°C dans le précédent cas) ou en descente en température ($\approx 36^\circ\text{C}$ dans le cas présent contre $\approx 17^\circ\text{C}$ pour l'EPH seul). De plus, la phase smectique I^* n'est plus visualisée dans le cas présent.

Cellule ehc de $4,4\mu\text{m}$ d'épaisseur, ainsi que reporté dans le texte :

$$\begin{aligned} \text{En montée en température : } & \text{Cr} \xrightarrow{73,5^\circ\text{C}} \text{N}^* \xrightarrow{101^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 83,0^\circ\text{C} \\ \text{En descente en température : } & \text{Cr} \xleftarrow{52^\circ\text{C}} \text{Sc}^* \xleftarrow{62^\circ\text{C}} \text{N}^* \xleftarrow{99,9^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 78,9^\circ\text{C} \end{aligned}$$

avec Cr : phase cristalline, N^* : phase cholestérique, Sc^* : phase smectique, vraisemblablement C^* , Iso : phase isotrope.

Cellule ehc de $8\mu\text{m}$ d'épaisseur, températures de transitions très proches de celles obtenues pour une cellule ehc de $4\mu\text{m}$ d'épaisseur :

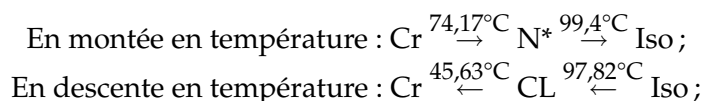
$$\begin{aligned} \text{En montée en température : } & \text{Cr} \xrightarrow{73,5^\circ\text{C}} \text{N}^* \xrightarrow{102^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 82,0^\circ\text{C} \\ \text{En descente en température : } & \text{Cr} \xleftarrow{52^\circ\text{C}} \text{Sc}^* \xleftarrow{66,2^\circ\text{C}} \text{N}^* \xleftarrow{99,7^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 80,3^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Comme pour l'étude de l'EPH, les cellules de lames de verre non traitées (cales de $20\mu\text{m}$) donnent des résultats comparables aux cellules ehc en montée en température mais pas en descente : la phase smectique C^* n'est pas visualisée :

$$\begin{aligned} \text{En montée en température : } & \text{Cr} \xrightarrow{73,5^\circ\text{C}} \text{N}^* \xrightarrow{100,5^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 81,3^\circ\text{C} \\ \text{En descente en température : } & \text{Cr} \xleftarrow{55,5^\circ\text{C}} \text{N}^* \xleftarrow{99,3^\circ\text{C}} \text{Iso} ; T_c = 80,1^\circ\text{C} \end{aligned}$$

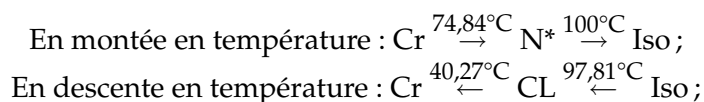
Enfin, nous avons réalisé des analyses par Differential Scanning Calorimetry, ce qui permet d'observer les températures de transition d'après les variations d'enthalpie du système (la température T_c ne peut être déterminée car il n'existe pas de changement de phase entre les phases nématique et cholestérique). Pour différentes vitesses de variations en température, nous obtenons les résultats suivants :

5°C/min :

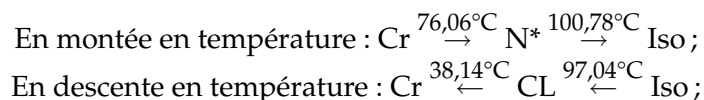


avec Cr : phase cristalline, N* : phase cholestérique, CL¹ : mésophases N* et Smc*, Iso : phase isotrope.

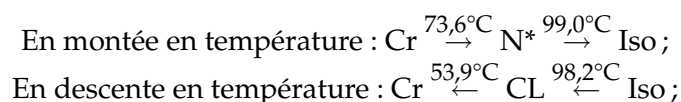
10°C/min



20°C/min



Par extrapolation, nous trouvons les températures de transition suivantes à vitesse nulle :



Les températures de transition Cr - CL sont très proches de celles que nous obtenons par examen de texture, ce qui est moins vrai pour celles de transition Iso - CL (différence de $\approx 1,5^\circ\text{C}$). Ceci est a priori dû à l'ordre des transitions de phase : celle entre les phases cristalline et mésomorphe est du premier ordre, liée à une forte variation d'enthalpie, tandis que celle entre les phases mésomorphe et isotrope est du second ordre, ce qui correspond à une faible variation d'enthalpie.

Mélanges à base d'EPH. Ainsi que nous l'avons présenté dans le corps de la thèse, nous avons étudié plusieurs mélanges entre l'EPH et d'autres CL afin de rendre son profil symétrique. Le cyclosiloxane RMR a finalement été choisi car il nous permet d'obtenir les critères désirés (grande plage en température de stabilité de la phase cholestérique, symétrisation de la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ de part et d'autre de T_c).

¹La transition entre les phases smectique et cholestérique n'est pas visualisée, ce qui devrait pourtant être le cas. Cela est sans doute caché par les trop fortes vitesses de balayage en température.

La figure C.1 présente des graphes de la variation de λ_{Bragg} en fonction de la température pour quatre CL :

- (a) Félix, un CLC à sens d'hélicité gauche,
- (b) RM257, un nématique,
- (c) BL095, un CLC à sens d'hélicité gauche,
- (d) BL094, un CLC à sens d'hélicité droit.

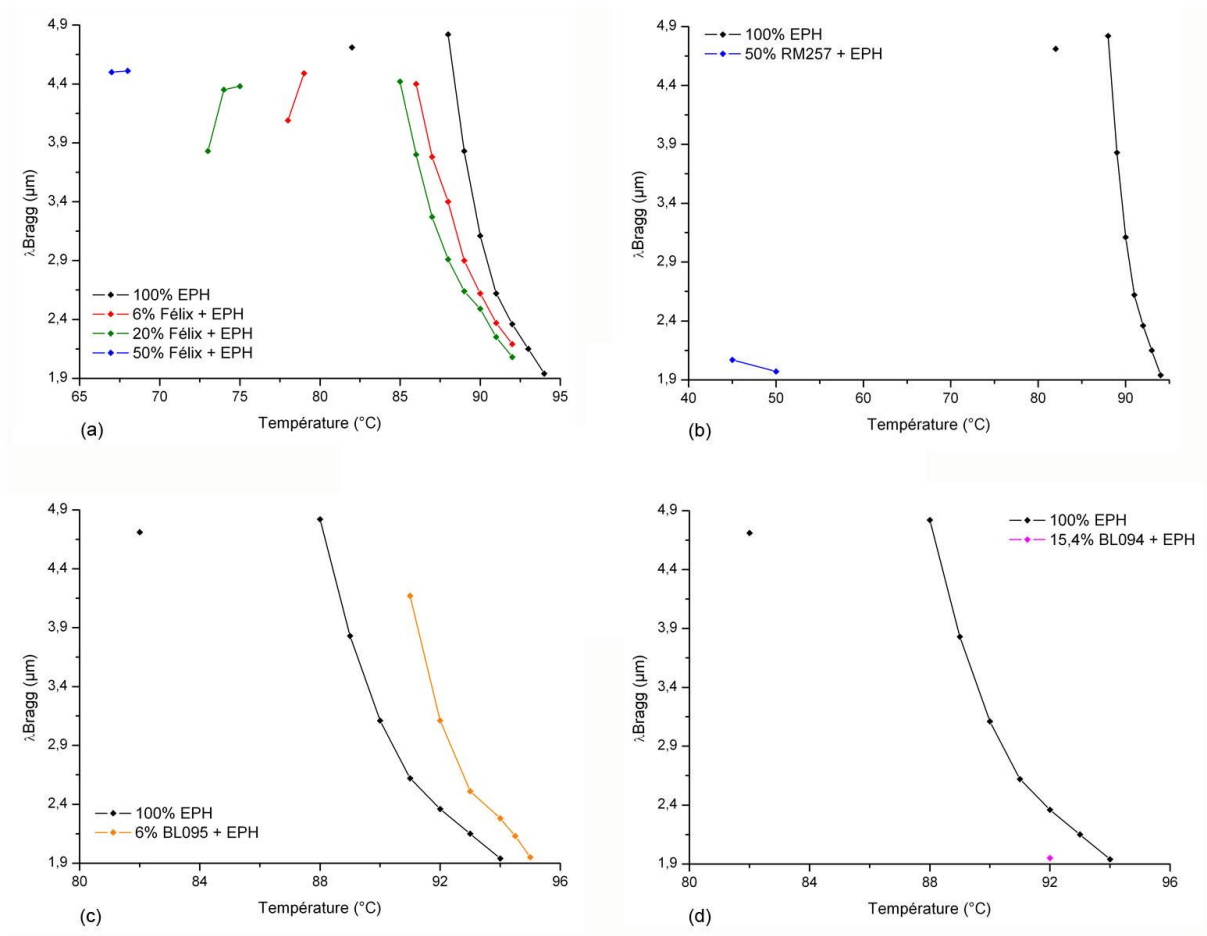


FIG. C.1: Mélanges à base d'EPH. (a) Différentes concentrations de Félix, CLC à sens d'hélicité gauche ; (b) 50% de RM257, nématique ; (c) 6% de BL095, CLC à sens d'hélicité gauche et (d) 15,4% de BL094, CLC à sens d'hélicité droit.

Une première analyse des graphes de la figure C.1 donne à penser que le mélange entre l'EPH et un CLC de sens d'hélicité gauche est le moins défavorable (C.1 (a) et (c)). Le RMR utilisé et présenté en partie II de la thèse est d'ailleurs un CLC gauche. Nous observons pourtant des différences de comportements à l'ajout d'un CLC gauche : pour Félix et RMR (voir C.1 (a) et paragraphe 4.1), le décalage de λ_{Bragg} à une température donnée est réalisé vers les petites longueurs d'onde, ce qui est le cas inverse par ajout de BL095 (C.1 (c)). Ceci doit être lié à la nature intime du mélange entre les différentes espèces - affinité de forme, de groupements chimiques...

Malgré la symétrisation de la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ par rapport à T_c quelque peu accrue par ajout de quelques pourcents de Félix, il est difficile de s'en contenter. Le RMR permet une symétrisation certaine qui est là encore sans doute due à des interactions spéciales entre l'EPH et le cyclosiloxane gauche.

Nous pouvons conclure cette étude par l'apparente versatilité des comportements des mélanges à base d'EPH. Le comportement spectral de ceux-ci est en effet non prédictible et la possibilité d'augmenter la stabilité en température de la phase cholestérique tout en symétrisant la courbe $\lambda_{Bragg} = f(T^\circ)$ par rapport à la température critique n'est pas d'un si simple accès.

Montage expérimental. Nous allons enfin présenter le montage expérimental permettant la détermination des spectres en transmission de notre système en température. La figure C.2 présente deux photographies de la platine chauffante positionnée dans la chambre du spectrophotomètre IR spectrum 100 de Perkin-Elmer.



FIG. C.2: Photographies de la platine chauffante positionnée dans la chambre du spectrophotomètre.

Nous pouvons observer sur la photographie de gauche l'ouverture de la platine chauffante, de petit diamètre. La cellule étudiée est maintenue grâce à du scotch à l'emplacement précis. La platine est ensuite placée en position verticale afin de réaliser la polymérisation UV.

Annexe D

Etude en lumière polarisée

Dans le cadre de l'étude du mélange à inversion d'hélicité, nous avons besoin de pouvoir réaliser des expériences en lumière polarisée circulairement. Nous avons choisi d'utiliser des cholestériques, qui nous permettent d'avoir rapidement et simplement des polariseurs circulaires à notre disposition.

Les bandes de réflexion de nos mélanges à base d'EPH étant dans l'IR, nous devons choisir plusieurs CLC à grands pas, à longueurs d'onde de réflexion proches ainsi que des deux sens de polarisation. Plusieurs CLC à longueurs d'onde de réflexion proches sont en effet nécessaires car les bandes de réflexion des gels étudiés à la température de mesure peuvent avoir des positions comprises entre $2,3$ et $3,2\mu\text{m}$, cette plage de longueurs d'onde ne pouvant être atteinte par un seul polariseur à bande de réflexion non élargie.

Nous avons donc décidé d'utiliser des mélanges de deux « énantiomères »¹ : le BL094 et le BL095, mélanges de CLC de pas identique mais de sens d'hélicité inverses. Le BL094 est un CLC droit (sens d'hélicité droit) et donc un polariseur gauche (la lumière transmise est circulaire gauche). L'inverse est vérifié pour le BL095. Le mélange de ces deux composés nous permet d'obtenir un panel assez large de polariseurs circulaires gauche et droit.

La figure D.1 propose les spectres en transmission de certains mélanges de CLC / polariseurs aux longueurs d'onde utiles lors de nos expérimentations. Les polariseurs à plus faibles concentrations en BL094 qu'en BL095 (D.1 (a)) sont des CLC à sens d'hélicité gauche donc des polariseurs droits. Ils vont nous être utiles pour déterminer le pourcentage d'hélicité droit des cellules étudiées comme nous allons le voir. L'inverse en terme de sens de rotation de la lumière est vérifié pour les polariseurs à plus fortes concentrations en BL094 qu'en BL095 (D.1 (b)).

¹Ceci n'est pas vraiment le cas car les CLC utilisés sont des mélanges.

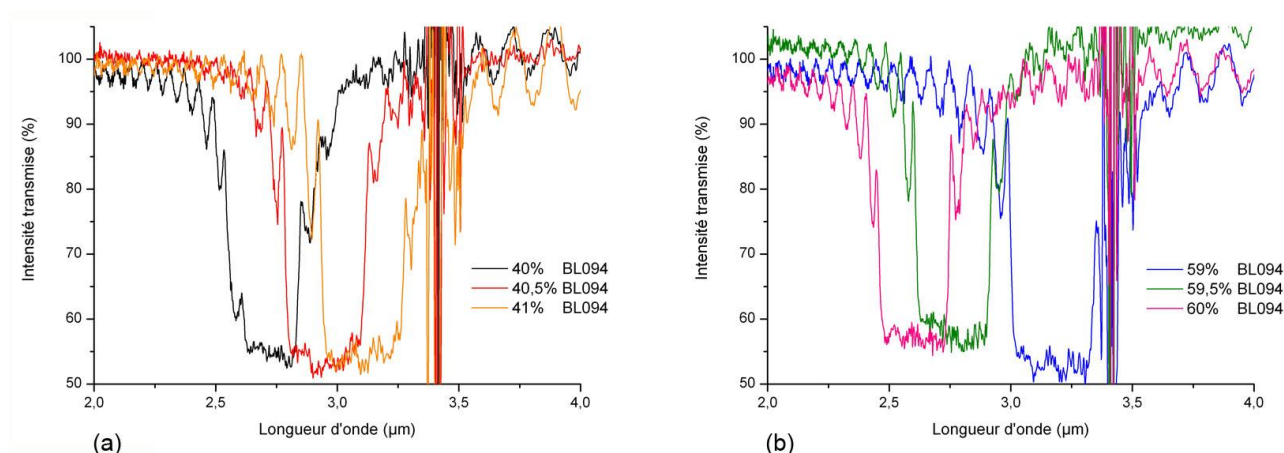


FIG. D.1: Spectres en transmission de différents polariseurs circulaires : (a) droits, (b) gauches.

La ligne de base, représentant les 100% d'intensité transmise, est réalisée avec une cellule ehc de $25\mu\text{m}$ de BL094 positionnée à l'extérieur de la platine chauffante (voir photographie en figure D.2). Cette ligne de base permet de prendre en compte les pertes d'intensité transmise dues à la présence d'une cellule sur le chemin optique ainsi que l'absorption des liaisons chimiques des mélanges de cyanobiphényles utilisés. La cellule de BL094 est conservée à cet emplacement au cours des variations en température ne nécessitant pas de mesures en lumière polarisée. Les spectres présentés en figure D.1 correspondent à la signature de cellules ehc de $25\mu\text{m}$ des différents mélanges, disposées à la place de la cellule de BL094. Ces cellules sont utilisées dès qu'il est nécessaire de réaliser des études en lumière polarisée.

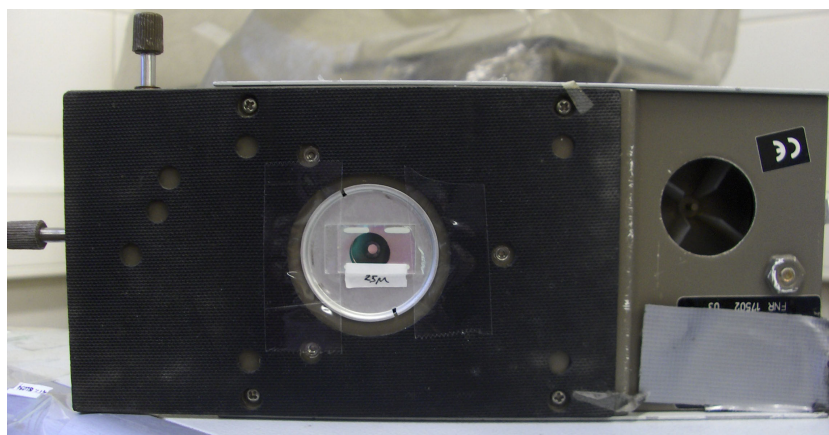


FIG. D.2: Emplacement des polariseurs circulaires à l'extérieur de la platine chauffante, lors de la ligne de base et des variations en température (100% BL094) ou lors des mesures en lumière polarisée (mélanges de BL094 et BL095).

Dans les cas que nous souhaitons étudier en lumière polarisée, généralement à une température proche de T^- après gélification et descente en température, les spectres sont réalisés dans trois différentes conditions : en lumière « non polarisée » (c'est-à-dire 100% BL094, à réflexion dans le visible et donc pas aux longueurs d'onde qui nous intéressent), polarisée circulairement gauche et polarisée circulairement droit. A partir des profondeurs de bande de réflexion obtenues dans

ces trois cas, nous pouvons en déduire les quantités de lumière polarisée réfléchie par le système étudié, à condition que le système étudié ne soit pas trop diffusif.

Lorsque la lumière incidente est polarisée circulairement, la profondeur de la bande de réflexion obtenue est due à la superposition de la quantité de lumière réfléchie par le polariseur et de celle réfléchie par le système étudié. Il est donc nécessaire de connaître la profondeur des bandes de réflexion des polariseurs circulaires, déterminée à partir des spectres réalisés sans la cellule d'étude (voir figure D.1) :

- les polariseurs droits (de 40 à 41% en BL094) possèdent une profondeur de $43,5 \pm 0,5\%$,
- les polariseurs gauches (de 60 à 59% en BL094) possèdent une profondeur de $42,5 \pm 0,5\%$.

Nous pouvons difficilement expliquer la différence de profondeur entre les deux types de polariseur mais cela a été vérifié expérimentalement sur les 8 polariseurs circulaires utilisés.

Les lignes suivantes permettent de définir les variables utiles au dépouillement des quantités de lumière réfléchie polarisée :

- En lumière non polarisée, la quantité de lumière réfléchie par la cellule d'étude est R_A et elle correspond à l'addition de la quantité de lumière polarisée droite et gauche (H_{dr} et H_g).
- En lumière polarisée droite, la quantité de lumière réfléchie par la cellule et le polariseur est R_D et elle correspond à l'addition de la quantité de lumière polarisée droite réfléchie par la cellule d'étude H_{dr} et des 43,5% de profondeur de réflexion du polariseur droit.
- En lumière polarisée gauche, la quantité de lumière réfléchie par la cellule et le polariseur est R_G et elle correspond à l'addition de la quantité de lumière polarisée gauche réfléchie par la cellule d'étude H_g et des 42,5% de profondeur de réflexion du polariseur gauche.

Nous pouvons donc estimer de trois façons différentes les quantités de lumière réfléchie polarisées circulairement gauche H_g et droite H_{dr} :

$$R_A = H_g + H_{dr} \quad (D.1)$$

$$R_D = 43,5 + H_{dr} \quad (D.2)$$

$$R_G = 42,5 + H_g \quad (D.3)$$

En pratique, les quantités de lumière polarisée sont déterminées grâce aux deux dernières équations, la première permettant de vérifier les résultats obtenus. Ces équations indiquent de plus que la profondeur de la bande de réflexion du système doit être supérieure à 42,5% en lumière polarisée gauche lorsque la cellule étudiée présente une hélicité gauche et supérieure à 43,5% en lumière polarisée droite lorsque la cellule étudiée présente une hélicité droite - celle du système à T^+ .

Lorsque la cellule d'étude est diffuseuse, il n'est pourtant pas aisé de déterminer ces quantités de lumière à cause des pertes d'intensité transmises inhérentes à ce type de texturation. A T^- après gélification et descente en température dans le cas d'étude usuel (6,25% en réseau, cellule ehc de $25\mu\text{m}$, exposition de $0,1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-1}$ pendant 4h et descente à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$), les profondeurs de bande

de réflexion en lumière polarisée ou non polarisée sont faibles. Par exemple, nous obtenons les profondeurs de bande suivantes dans les trois conditions de polarisation :

$$R_A = 28,5\%$$

$$R_D = 59\%$$

$$R_G = 40\%$$

D'après l'équation (D2), la quantité de lumière polarisée droite est $H_{dr} = 15,5\%$. Cela montre bien que la structuration à hélicité droite - celle du mélange à T^+ - est présente dans la cellule à T^- , gardée en mémoire par le réseau. Mais nous ne pouvons déterminer le pourcentage d'hélicité gauche à cause de la faible profondeur de bande obtenue en lumière polarisée gauche - inférieure à 42,5%. L'équation (D1) permet toutefois de mettre en avant la présence de l'hélicité gauche au sein de la cellule car les 15,5% de quantité de lumière polarisée droite ne peuvent être assimilés au 28,5% de quantité réfléchiée en lumière non polarisée. Ceci indique que la forte diffusivité de la texture empêche la détermination des quantités de lumière réfléchiée. Des travaux à plus long terme pourraient tendre vers la réduction des pertes par diffusion - en augmentant la flexibilité des monomères utilisés par exemple - afin de pouvoir conclure sur les quantités de lumière réfléchiée par chaque sens d'hélicité.

De façon extrinsèque au système, l'anisotropie diélectrique négative de l'EPH nous permet dès à présent de pouvoir réduire la quantité de lumière diffusée par la réorganisation planaire des molécules sous l'action d'un champ électrique. Ainsi que nous l'avons présenté dans le corps du texte, les pertes par diffusion sont diminuées en présence d'un champ électrique de (91,5V, 50kHz), permettant de conserver de plus honorables profondeurs de bande de réflexion à T^- . Ainsi, en présence du champ électrique les profondeurs de bande de réflexion pour une cellule de 25 μ m deviennent par exemple égale à :

$$R_A = 42\%$$

$$R_D = 76\%$$

$$R_G = 53\%$$

Nous en déduisons alors les quantités de lumière réfléchiée polarisée suivantes :

$$H_{dr} = 32,5\%$$

$$H_g = 10,5\%$$

et la vérification donne : $H_{dr} + H_g = 43\%$, ce qui est très proche de R_A .

Annexe E

Etude approfondie du cas à 6,25% en réseau

Cette annexe présente les spectres en température et les photographies correspondantes du cas d'étude à 6,25% en réseau après gélification classique à $T^+ = 98^\circ\text{C}$. Ce cas est en effet intéressant de par la forme en cloche de la variation en température de la position de la bande de réflexion. Les spectres ont été réalisés sur le spectromètre IR spectrum 100 de Perkin-Elmer, à une descente en température de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ tandis que les photographies ont été réalisées sur une autre cellule au microscope optique Olympus entre polariseurs croisés, les autres conditions étant identiques (configuration « capot ouvert », descente à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$).

La figure E.1 présente les spectres après gélification à T^+ de cette température jusqu'à 89°C . Les photographies correspondantes sont visualisables en figure E.2 (les deux colonnes ne présentent pas le même grandissement de la zone d'étude).

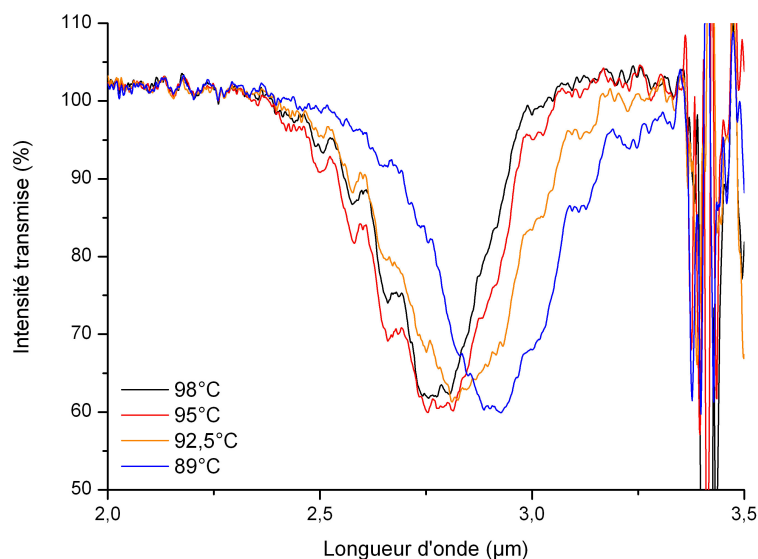


FIG. E.1: Spectres en transmission du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , de $T^+ = 98^\circ\text{C}$ à 89°C .

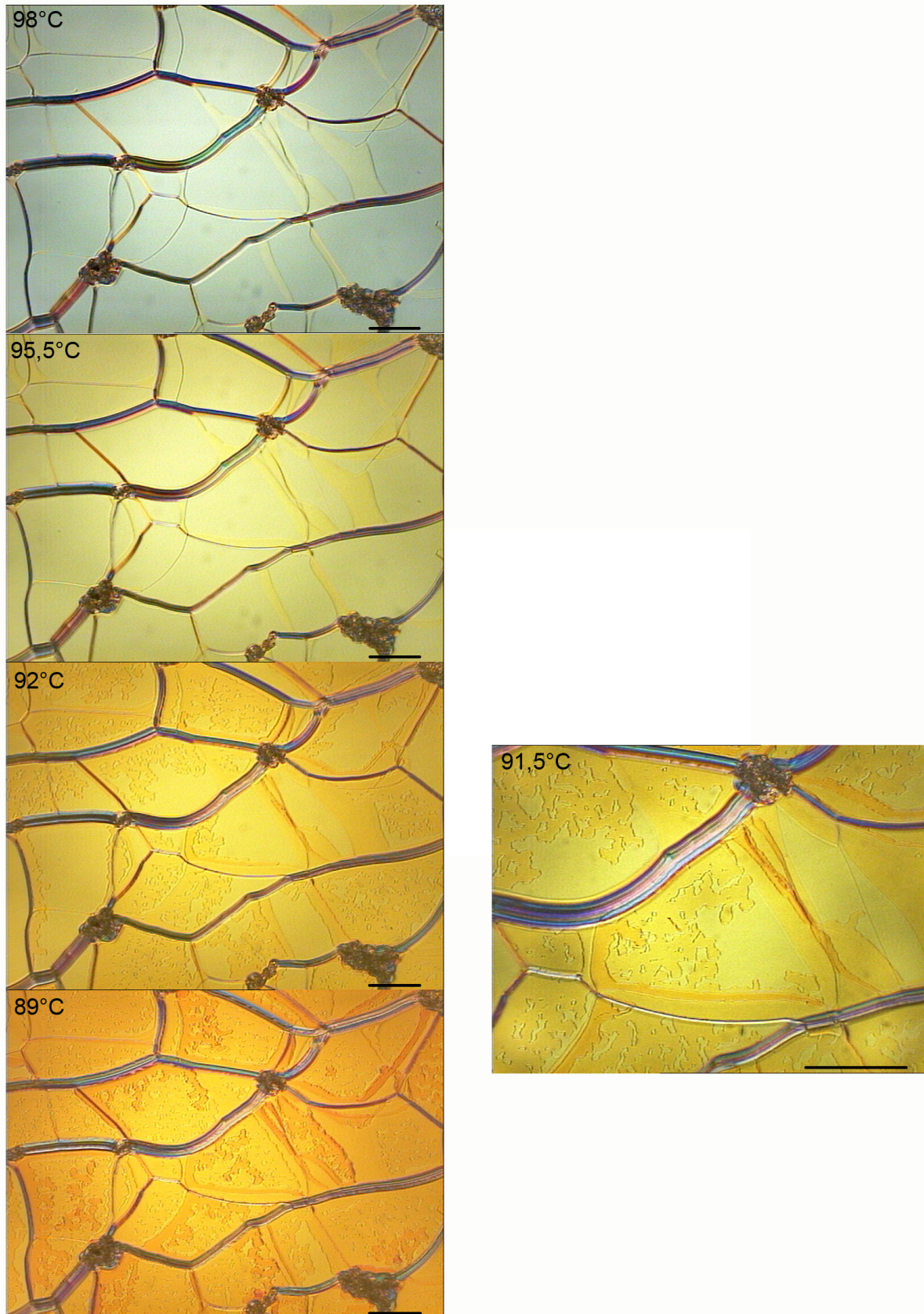


FIG. E.2: Photographies du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , de $T^+ = 98^\circ\text{C}$ à 89°C . La photographie de la colonne de droite a été prise à un grandissement double de celles de la colonne de gauche.

Ces premières informations nous permettent de faire les commentaires suivants :

- De T^+ à 95°C , la bande de réflexion présente un simple élargissement, sans apparition de pertes par diffusion ni de déplacement de sa position, ce qui est peut-être lié à la variation des indices de réfraction. Ceci correspond au niveau textuel à une simple modification de la teinte de réflexion, sans aucune dégradation de texture observable.
- De 95°C à 89°C , l'étude spectrale montre un déplacement de la bande de réflexion vers les grandes longueurs d'onde, qui ne s'accompagne toutefois d'aucune apparition de pertes par diffusion. La profondeur de la bande de réflexion reste de plus comparable à toutes ces températures. Au niveau des textures, ce déplacement de la bande de réflexion est relié à un morcellement des domaines inter-stries : la teinte de réflexion de certaines zones locales change (de jaune à orangé), ce qui pourrait être lié à un changement local de pas. Ces zones sont généralement proches des stries huileuses et fils défauts. D'autres zones, de plus en plus réduites en nombre et en taille au fur et à mesure de la descente en température, conservent la teinte de réflexion initiale. Elles correspondent peut-être à des régions où la fixation entre les molécules non réactives et le réseau est mieux réalisée. Aucune dégradation au niveau des fils défauts n'est pas contre observée.

La figure E.3 présente les spectres de 84°C (température critique du mélange non gélifié) à 78°C . Les figures E.4 et E.5 présentent les photographies correspondantes mais font également la continuité avec les précédentes (sont ainsi visualisables les photographies prises entre $86,5^{\circ}\text{C}$ et 84°C). Au niveau des spectres, entre 89°C et $86,5^{\circ}\text{C}$, la bande de réflexion continue à se déplacer vers les grandes longueurs d'onde, sans que cela n'est d'influence majeure sur l'apparition de pertes par diffusion ou de profondeur. L'apparition de diffusion intervient seulement à partir de $85,5^{\circ}\text{C}$, ce qui est proche de la température critique T_c avant gélification ($\approx 84^{\circ}\text{C}$).

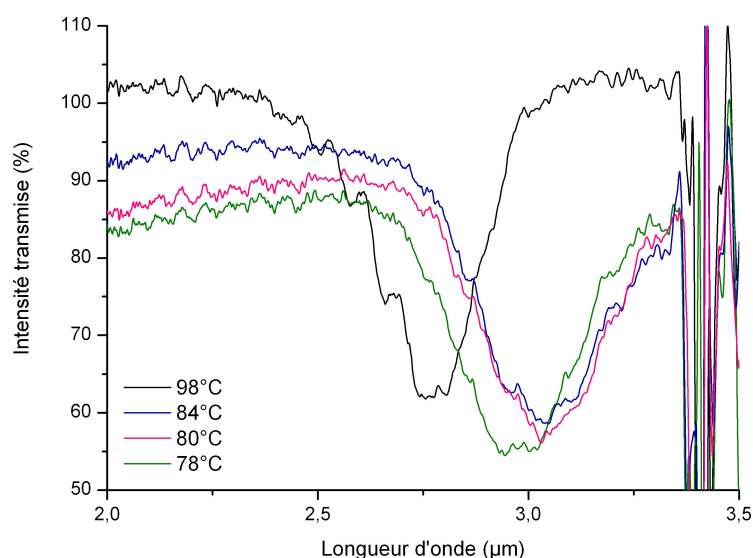


FIG. E.3: Spectres en transmission du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , de 84°C à 78°C .

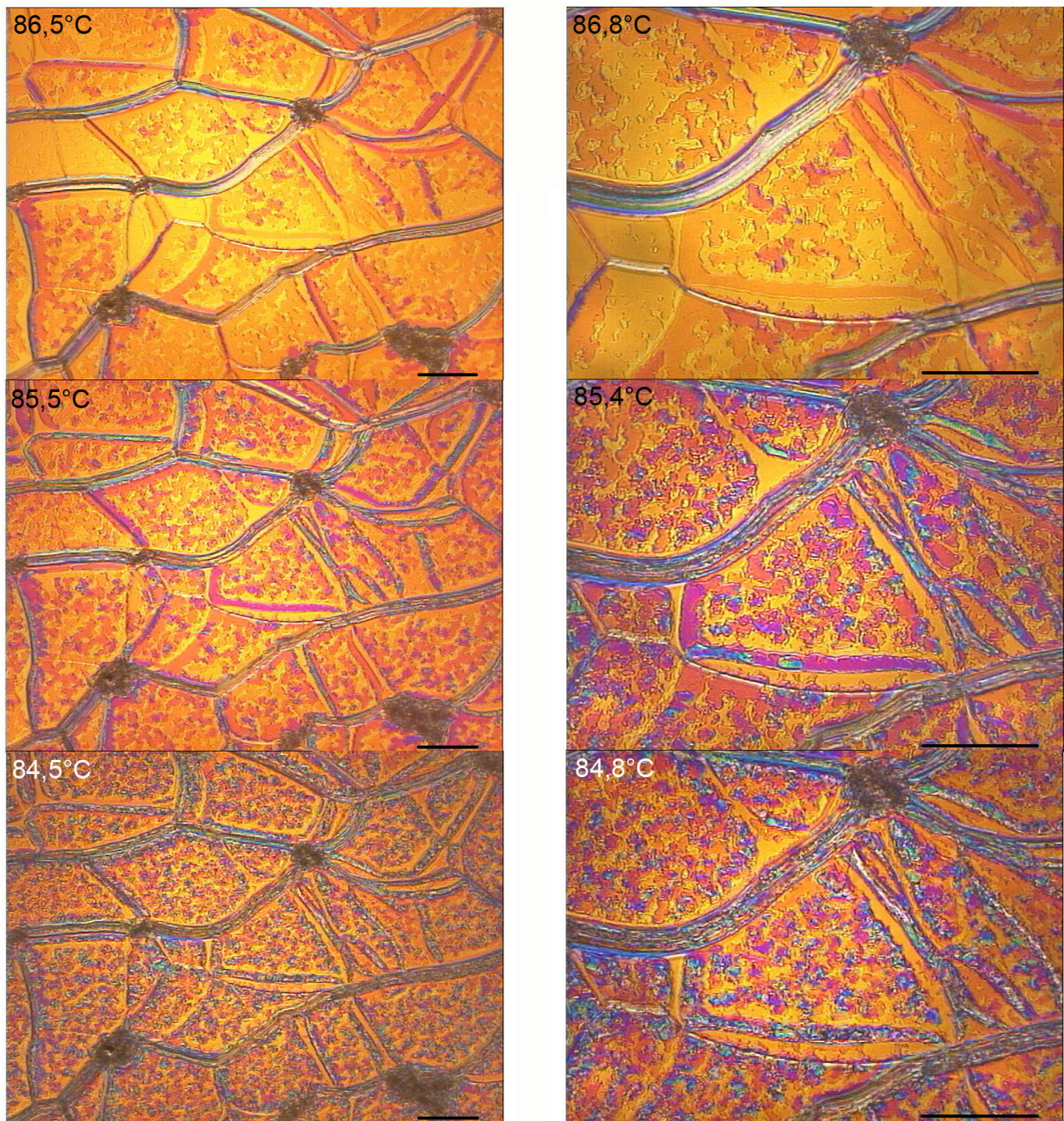


FIG. E.4: Photographies du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , de 86°C à 84,5°C. Les photographies de la colonne de droite ont été prises à un grandissement double de celles de la colonne de gauche..

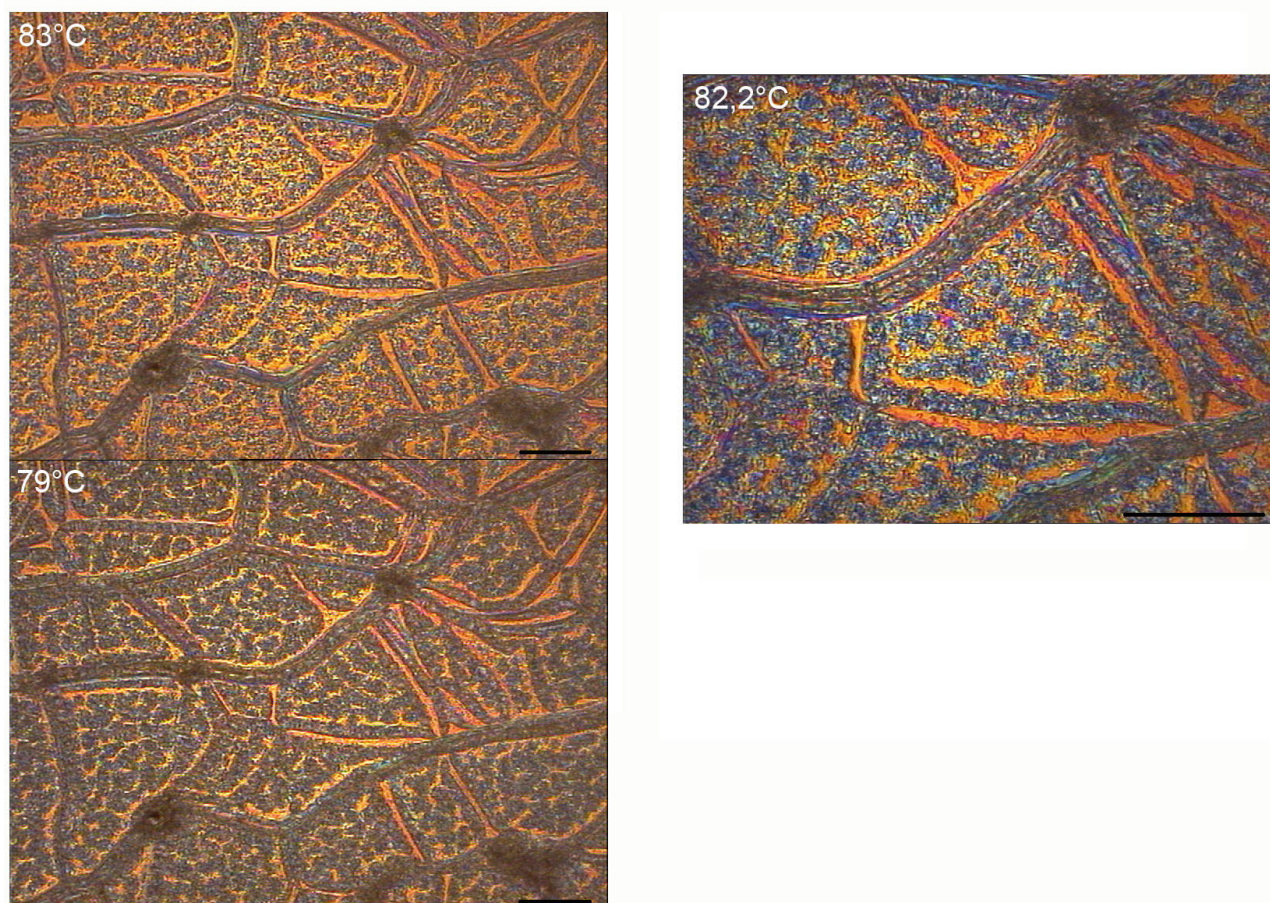


FIG. E.5: Photographies du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , de 83°C à 79°C. Les photographies de la colonne de droite ont été prises à un grandissement double de celles de la colonne de gauche.

Ces comportements nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- De 86,5°C à 85,5°C, gamme de température où la bande de réflexion continue à se déplacer vers les grandes longueurs d'onde sans apparition de pertes par diffusion, les photographies présentent un morcellement accru des domaines inter-stries et l'apparition de teintes orange foncé et violette.
- A la température de 85,5°C, où les pertes par diffusion commencent à se manifester au niveau spectral, nous pouvons apercevoir des dégradations à l'intérieur des stries huileuses. Les domaines ont maintenant plusieurs teintes entremêlées, comme si cela était la signature de zones plus ou moins bien figées. La bande de réflexion n'est toutefois pas particulièrement élargie, ce qui aurait pu correspondre à la signature de ces différentes zones.
- De 84,5°C à 79°C, nous pouvons voir l'apparition de tâches noires, qui grossissent en nombre et en taille au fur et à mesure de la descente en température. Cela est très vraisemblablement lié à l'apparition de pertes par diffusion et pourrait être la signature d'oligomères ou en tout cas du mauvais alignement des molécules CL après le passage par T_c et la diminution consécutive du pas cholestérique. On pourra remarquer que les zones qui ont gardé une teinte jaune sont les moins perturbées, ce qui semble donc bien conclure à une plus forte fixation des molécules CL au réseau dans ces zones.

Enfin, la figure E.6 présente les spectres aux températures proches de $T^- = 75^\circ\text{C}$ et la figure E.7 les photographies prises entre $77,5^\circ\text{C}$ et 75°C .

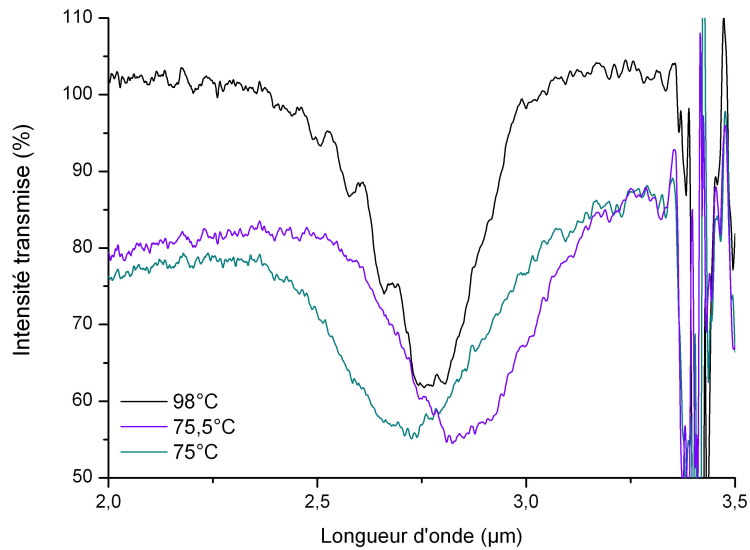


FIG. E.6: Spectres en transmission du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , de $75,5^\circ\text{C}$ à 75°C .

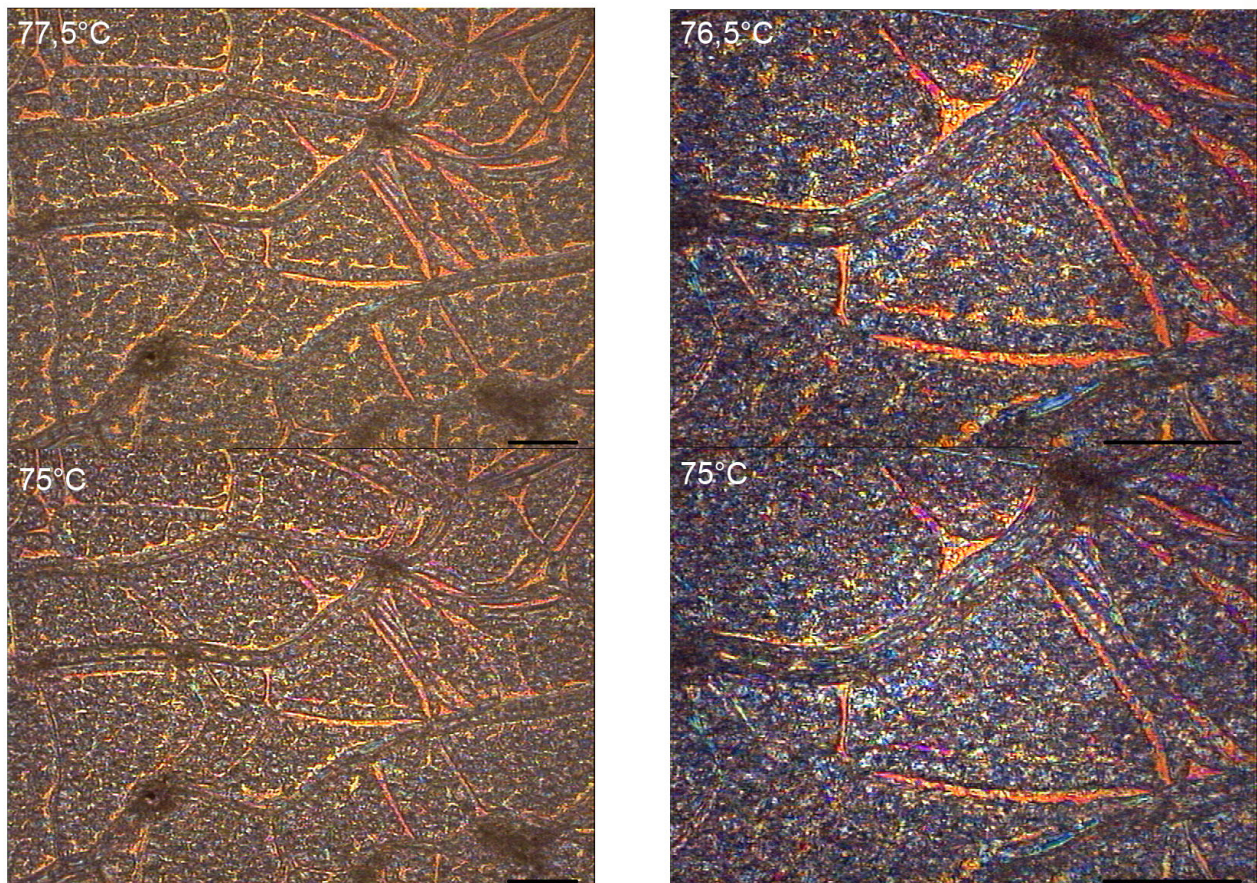


FIG. E.7: Photographies du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , de $77,5^\circ\text{C}$ à 75°C . Les photographies de la colonne de droite ont été prises à un grandissement double de celles de la colonne de gauche.

De 79°C et 75°C, la bande de réflexion se déplace à nouveau, cette fois-ci vers les petites longueurs d'onde, pour que finalement sa position à T^- soit confondue à celle qui était la sienne à T^+ . Ceci s'accompagne d'une augmentation des pertes par diffusion et d'une diminution de la profondeur de la bande de réflexion.

Ces pertes par diffusion semblent cohérentes avec l'augmentation de la densité en zones noires, visibles sur les photographies de la figure E.7. Le déplacement vers les petites longueurs d'onde est a priori relié à la présence d'hélicité gauche aux températures inférieures à 79°C, d'après les études en lumière polarisée réalisées. A la vue des textures obtenues, il est difficile d'apprécier ce fait, mais cela se passe sans doute des échelles non accessibles avec un microscope optique, surtout dans de telles conditions de diffusion.

Finalement, la figure E.8 présente des photographies prises après la descente en température jusqu'à T^- puis remonter jusqu'à $T^+ = 98^\circ\text{C}$ puis jusqu'à une température supérieure à T_{iso} (entre polariseurs parallèles), sans retour à l'état cristallin afin de ne pas détériorer davantage la texture du gel. Ces photographies nous montrent que certaines zones semblent effectivement mieux figées que les autres car elles sont exemptes de défauts, conservant leur alignement planaire. Ce sont ces zones qui ont conservé la teinte de réflexion jaune jusqu'à T^- . Nous pouvons sinon remarquer que les stries huileuses ont été endommagées car elles ne signent pas de la même façon qu'avant descente en température (à comparer avec la photographie « 98°C » visualisable en figure E.2). Le morcellement des domaines inter-stries laisse penser à une dégradation dans le plan des substrats qui serait à l'origine du déplacement de la position de la bande de réflexion.

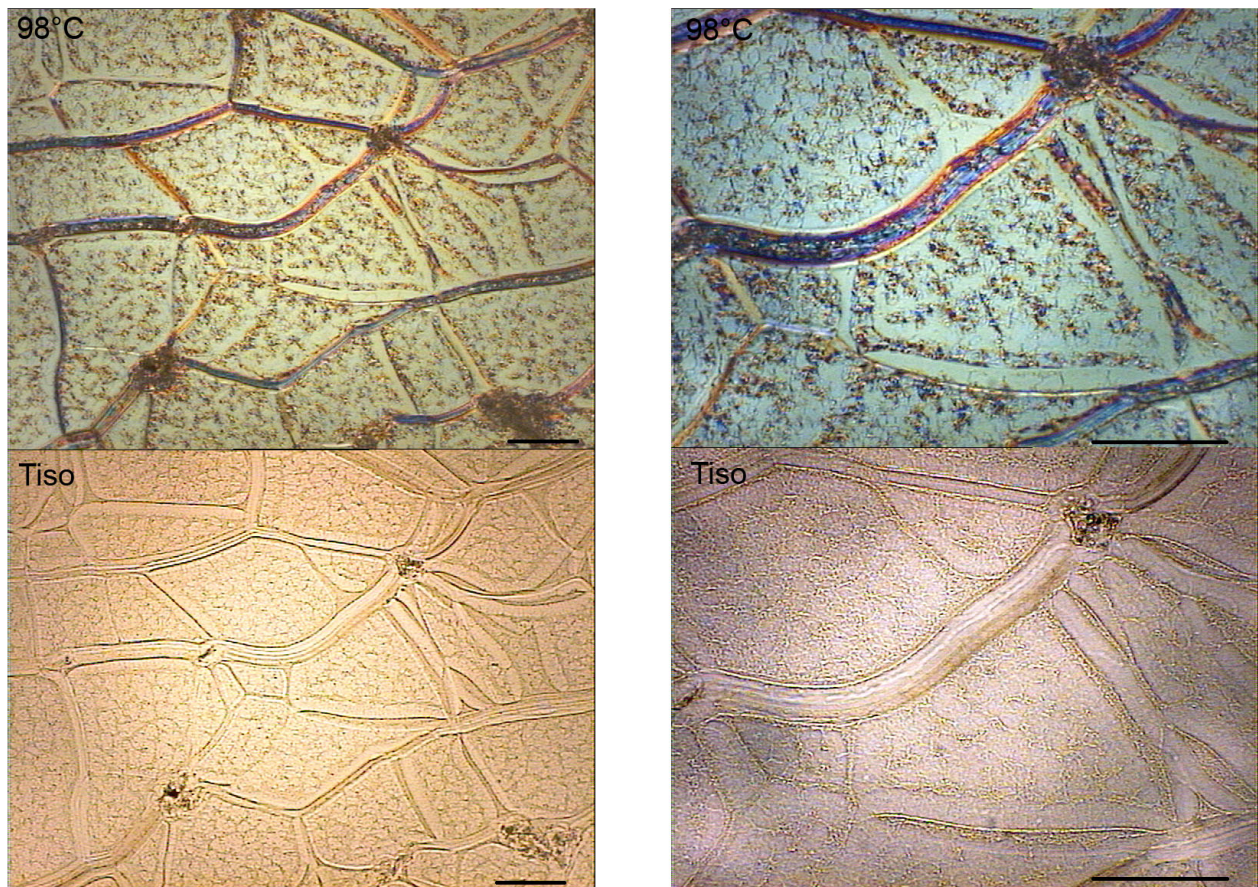


FIG. E.8: Photographies du cas à 6,25% en réseau après gélification à T^+ , à 98°C et $T > T_{iso}$ après descente en température jusqu'à T^- . Les photographies de la colonne de droite ont été prises à un grandissement double de celles de la colonne de gauche.

Bibliographie

- [1] P. Vukusic and J.R. Sambles. Photonic structures in biology. *Nature*, 424 :852, 2003.
- [2] A.R. Parker and H.E. Townley. Biomimetics of photonic nanostructures. *Nat Nanotech*, 2 :347, 2007.
- [3] J. Laegsgaard, K.P. Hansen, M.D. Nielsen, T.P. Hansen, J. Riishede, K. Hougaard, T. Sorensen, T.T. Larsen, N.A. Mortensen, J. Broeng, J.B. Jensen, and A. Bjarklev. Photonic crystal fibers. *SBMO/IEEE MTT-S IMOC 2003*, 1 :259, 2003.
- [4] D. Demus, S. Diele, S. Grande, and H. Sackmann. *Polymorphism in thermotropic liquid crystals*. G.H. Brown, Academic Press, 1983.
- [5] M. Mitov. *Les cristaux liquides*. Que sais-je ?, Presse Universitaire de France, 2000.
- [6] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, and V. Vill. *Physical properties of liquid crystals*. Wiley-VCH, 1999.
- [7] G.P. Crawford and S. Zumer. *Liquid crystal in complex geometries*. Taylor & Francis, 1996.
- [8] H. Kitzerow and C. Bahr. *Chirality in liquid crystals*. Springer, 2001.
- [9] P.J. Collings and M. Hird. *Introduction to liquid crystals : chemistry and physics*. Taylor & Francis, 1997.
- [10] Y. Bouligand. Liquid crystals and their analogs in biological systems. *Solid State Phys, Suppl.* 14 :259, 1978.
- [11] F. Livolant. Ordered phases of dna in vivo and in vitro. *Physica A*, 176 :117, 1991.
- [12] B. Bahadur. *Liquid crystals, applications and uses*. World Scientific, 1991.
- [13] S. Singh. *Liquid crystals : fundamentals*. World Scientific, 2002.
- [14] L.M. Blinov and V.G. Chigrinov. *Electrooptic effects in liquid crystal materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [15] M. Mitov, E. Nouvet, and N. Dessaud. Polymer-stabilized cholesteric liquid crystals as switchable photonic broad bandgaps. *Eur Phys J E*, 15 :413, 2004.
- [16] Y. Bouligand. *Physical properties of liquid crystals*. Wiley-VCH, 1999.

- [17] P.J. Collings and J.S. Patel. *Handbook of Liquid Crystal Research*. Oxford University Press, 1997.
- [18] A. Hochbaum, Y. Jiang, W. Niu, and S. Faris. Bright reflective color filters based on cholesteric liquid crystal polymers. *IDW (Proceedings of the 6th International Display Workshops)*, page 379, 1999.
- [19] D. Coates, M.J. Goulding, S. Greenfield, J.M.W. Hanmer, S.A. Marden, and O.L. Parri. High-performance wide-bandwidth reflective cholesteric polarizers. *SID 96 Appl Digest*, page 67, 1996.
- [20] D. Coates, O. Parri, M. Verrall, K. Slaney, and S. Marden. *Polymers in display applications*. Macromol Symp, 2000.
- [21] R.Q. Ma and D.K. Yang. Optimization of polymer-stabilized bistable black-white cholesteric reflective display. *J SID*, 7 :61, 1999.
- [22] D.J. Broer, J. Lub, and G.N. Mol. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer network with a pitch gradient. *Nature*, 378 :467, 1995.
- [23] D.J. Broer, G.N. Mol, J.A.M.M. van Haaren, and J. Lub. Photo-induced diffusion in polymerizing chiral-nematic media. *Adv Mater*, 11 :573, 1999.
- [24] J. Lub, D.J. Broer, R.T. Wegh, E. Peeters, and B.M. van der Zande. Formation of optical films by photo-polymerisation of liquid crystalline acrylates and application of these films in liquid crystal display technology. *Mol Cryst Liq Cryst*, 429 :77, 2005.
- [25] D.J. Broer, J. Lub, and G.N. Mol. Photo-controlled diffusion in reacting liquid crystals : a new tool for the creation of complex molecular architectures. *Macromol Symp*, 117 :33, 1997.
- [26] D. Katsis, D.U. Kim, H. P. Chen, L. J. Rothberg, and S. H. Chen. Circularly polarized photoluminescence from gradient-pitch chiral-nematic films. *Chem Mater*, 13 :643, 2001.
- [27] M. Mitov, A. Boudet, and P. Sopéna. From selective to wide-band light reflection : a simple thermal diffusion in a glassy cholesteric liquid crystal. *Eur Phys J B*, 8 :327, 1999.
- [28] M. Mitov, C. Binet, A. Boudet, and C. Bourgerette. Glassy cholesteric broadband reflectors with a pitch gradient : Material design, optical properties and microstructure. *Mol Cryst Liq Cryst*, 358 :209, 2001.
- [29] A. Boudet, C. Binet, M. Mitov, C. Bourgerette, and E. Boucher. Microstructure of variable pitch cholesteric films and its relationship with the optical properties. *Eur Phys J E*, 2 :247, 2000.
- [30] D.C. Zografopoulos, E.E. Kriezis, M. Mitov, and C. Binet. Theoretical and experimental optical studies of cholesteric liquid crystal films with thermally induced pitch gradients. *Phys Rev E*, 73 :061701, 2006.

- [31] P. Sixou and C. Gautier. Passive broadband reflector using photocrosslinkable liquid crystal molecules. *Polym Adv Technol*, 13 :329, 2002.
- [32] C. Binet, M. Mitov, and M. Mauzac. Switchable broadband light reflection in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals. *J Appl Phys*, 90 :1730, 2001.
- [33] A. Lavernhe, M. Mitov, C. Binet, and C. Bourgerette. How to broaden the light reflection band in cholesteric liquid crystals? a new approach based on polymorphism. *Liq Cryst*, 28 :803, 2001.
- [34] N. Leroux, W.J. Fritz, J.W. Doane, and L.C. Chien. New chiral monomers for polymer stabilized cholesteric textures. *Mol Cryst Liq Cryst*, 261 :465, 1995.
- [35] D.J. Dyer, U.P. Schröder, K.P. Chan, and R.J. Twieg. Polymer-stabilized reflective cholesteric displays : effects of chiral polymer networks on reflectance properties. *Chem Mater*, 9 :1665, 1997.
- [36] I. Dierking. Polymer network-stabilized liquid crystals. *Adv Mater*, 12 :167, 2000.
- [37] C.V. Rajaram and S.D. Hudson. Morphology of polymer-stabilized liquid crystals. *Chem Mater*, 7 :2300, 1995.
- [38] D.S. Muzic, C.V. Rajaram, L.C. Chien, and S.D. Hudson. Morphology of polymer networks polymerized in highly ordered liquid crystalline phases. *Polym Adv Technol*, 7 :737, 1996.
- [39] P. Gautier, M. Brunet, J. Grupp, L. Noirez, and E. Anglaret. Structure and texture of anisotropic nematic gels. *Phys Rev E*, 68 :011709, 2003.
- [40] G.A. Held, L.L. Kosbar, I. Dierking, A.C. Lowe, G. Grinstein, V. Lee, and R.D. Miller. Confocal microscopy study of texture transitions in a polymer stabilized cholesteric liquid crystal. *Phys Rev Lett*, 79 :3443, 1997.
- [41] H. Guillard, P. Sixou, and O. Tottreau. Atomic force microscopy study of the polymer growth in a polymer stabilized liquid crystal. *Polym Adv Technol*, 13 :491, 2002.
- [42] I. Dierking, L.L. Kosbar, A. Afzali-Ardakani, A.C. Lowe, and G.A. Held. Two-stage switching behavior of polymer stabilized cholesteric textures. *J Appl Phys*, 81 :3007, 1997.
- [43] R.A.M. Hikmet and R. Howard. Structure and properties of anisotropic gels and plasticized networks containing molecules with a smectic a phase. *Phys Rev E*, 48 :2752, 1993.
- [44] D.K. Yang, L.C. Chien, and Y.K. Fung. *Polymer-stabilized cholesteric textures*. G.P. Crawford and S. Zumer, Taylor & Francis, 1996.
- [45] G.P. Crawford, A. Scharkowski, Y.K. Fung, J.W. Doane, and S. Zumer. Internal surface, orientational order and distribution of a polymer network in a liquid crystal matrix. *Phys Rev E*, 52 :R1273, 1995.

- [46] R.Q. Ma and D.K. Yang. Fréedericksz transition in polymer-stabilized nematic liquid crystals. *Phys Rev E*, 61 :1567, 2000.
- [47] C.V. Rajaram and S.D. Hudson. Effect of polymerization temperature on the morphology and electropotics properties of polymer-stabilized liquid crystals. *Chem Mater*, 8 :2451, 1996.
- [48] N. Dessaud. *Physics of polymer networks*. PhD thesis, Oxford University, 2003.
- [49] N. Dessaud and E.P. Raynes. Modelling of the formation of non-uniform polymer networks in devices. *Mol Cryst Liq Cryst*, 410 :475, 2004.
- [50] C. Decker. The use of uv irradiation in polymerization. *Polym Inter*, 45 :133, 1998.
- [51] G.J. Kruger. Diffusion in thermotropic liquid-crystals. *Phys Rep*, 82 :229, 1982.
- [52] A.M. Lapena, S.C. Glotzer, S.A. Langer, and A.J. Liu. Effect of ordering on spinodal decomposition of liquid-crystal/polymer mixtures. *Phys Rev E*, 60 :29, 1999.
- [53] R.A.M. Hikmet and H. Kemperman. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels. *Nature*, 392 :476, 1998.
- [54] H. Guillard and P. Sixou. Active broadband polymer stabilized liquid crystals. *Liq Cryst*, 28 :933, 2001.
- [55] H. Guillard, P. Sixou, L. Reboul, and A. Perichaud. Electrooptical characterizations of polymer stabilized cholesteric liquid crystals. *Polymer*, 42 :9753, 2001.
- [56] L. Li, Y. Jiang, and S.M. Faris. Circularly polarizing reflective material having super broadband reflection and transmission characteristics and method of fabricating and using same in diverse applications. *United States Patent n° 6,034,753*, 1996.
- [57] Office Québécois de la langue française. Grand dictionnaire terminologique. <http://www.granddictionnaire.com>.
- [58] L. Li and S.M. Faris. A single-layer super broadband reflective polarizer. *SID Digest*, 27 :111, 1996.
- [59] S.T. Wu. Absorption measurements of liquid crystals in the ultraviolet, visible, and infrared. *J Appl Phys*, 84 :4462, 1998.
- [60] S.T. Wu. A semiempirical model for liquid-crystal refractive index dispersions. *J Appl Phys*, 69 :2080, 1991.
- [61] A.J. Leadbetter and A.I. Mehta. Molecular packing in the nematic phase of cyano compounds with different ring-systems. *Mol Cryst Liq Cryst*, 72 :51, 1981.
- [62] C. Decker. Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Prog Polym Sci*, 21 :593, 1996.

- [63] M.D. Goodner and C.N. Bowman. Development of a comprehensive free radical photopolymerization model incorporating heat and mass transfer effects in thick films. *Chem Eng Science*, 57 :887, 2002.
- [64] R.A.M. Hikmet and B.H. Zwerver. Cholesteric networks containing free molecules. *Mol Cryst Liq Cryst*, 200 :197, 1991.
- [65] S.M. Kelly. Anisotropic networks, elastomers and gels. *Liq Cryst*, 24 :71, 1998.
- [66] I. Dierking. Fractal dimensionality of polymer networks formed by photopolymerization in a liquid crystal medium. *J Phys D : Appl Phys*, 35 :2520, 2002.
- [67] R.A.M. Hikmet and B.H. Zwerver. Structure of cholesteric gels and their electrically induced light scattering and colour changes. *Liq Cryst*, 12 :319, 1992.
- [68] Y.K. Fung, A. Borstnik, S.Z. Zumer, D.K. Yang, and J.W. Doane. Pretransitional nematic ordering in liquid crystals with dispersed polymer networks. *Phys Rev E*, 55 :1637, 1997.
- [69] N.A. Clark and P.S. Pershan. Light scattering by deformation of the plane texture of smectic and cholesteric liquid crystals. *Phys Rev Lett*, 30 :3, 1973.
- [70] N. Scaramuzza, R. Bartolino, and G. Barbero. Buckling instabilities in cholesterics. *J Appl Phys*, 53 :8593, 1982.
- [71] W. Helfrich. Deformation of cholesteric liquid crystal with low threshold voltage. *Appl Phys Lett*, 17 :531, 1970.
- [72] W. Helfrich. Electrohydrodynamic and dielectric instabilities of cholesteric liquid crystal. *J Chem Phys*, 55 :839, 1971.
- [73] F. Rondelez and J. P. Hulin. Distorsions of a planar cholesteric structure induced by a magnetic field. *Solid State Commun*, 10 :1009, 1972.
- [74] H. Pleiner and H.R. Brand. Thermoundulations versus convection instability in cholesteric liquid crystals : A novel type of pattern competition. *Phys Rev A*, 32 :3842, 1985.
- [75] C. J. Gerritsma and P. Van Zanten. Periodic perturbations in the cholesteric plane texture. *Phys Lett A*, 37 :47, 1971.
- [76] B.I. Senyuk, I.I. Smalyukh, and O.D. Lavrentovich. Undulations of lamellar liquid crystals in cells with finite surface anchoring near and well above the threshold. *Phys Rev E*, 74 :011712, 2006.
- [77] N. Stich and H.S. Kitzerow. Superposition of patterns in cross-linked liquid crystals. *J Appl Phys*, 97 :033519, 2005.
- [78] B.I. Senyuk, I.I. Smalyukh, and O.D. Lavrentovich. Switchable two-dimensional gratings based on field-induced layer undulations in cholesteric liquid crystals. *Opt Lett*, 30 :349, 2005.

- [79] R.D. Kamien and J.V. Selinger. Order and frustration in chiral liquid crystals. *J Phys : Condens Matter*, 13 :R1, 2001.
- [80] H. Hervet, J.P. Hurault, and F. Rondelez. Static one-dimensional distortions in cholesteric liquid crystals. *Phys Rev A*, 8 :3055, 1973.
- [81] D'après une conversation avec C. Blanc.
- [82] N. Stephenson, D. Kriks, M. El-Maazawi, and A. Scranton. Spatial and temporal evolution of the photo initiation rate for thick polymer systems illuminated on both sides. *Polym Int*, 54 :1429, 2005.
- [83] T.J. Scheffer. Twisted nematic display with cholesteric reflector. *J Phys D*, 8 :1441, 1975.
- [84] S. Relaix, C. Bourgerette, and M. Mitov. Broadband reflective liquid crystalline gels due to the ultraviolet light screening made by the liquid crystal. *Appl Phys Lett*, 89 :251907, 2006.
- [85] S. Relaix, C. Bourgerette, and M. Mitov. Broadband reflective cholesteric liquid crystalline gels : volume distribution of reflection properties and polymer network in relation with the geometry of the cell photopolymerization. *accepté à la publication par Liq Cryst*, 2007.
- [86] M. Brittin, G. R. Mitchell, and A. S. Vaughan. Observation of the internal network structure of a polymer-stabilized liquid crystal via transmission electron microscopy. *Liq Cryst*, 27 :693, 2000.
- [87] M. Brittin, G. R. Mitchell, and A. S. Vaughan. A transmission electron microscopy study of polymer-stabilised liquid crystal structure. *J Mater Science*, 2001 :4911, 36.
- [88] J. Cornelisse. The meta photocycloaddition of arenes to alkenes. *Chem Rev*, 93 :615, 1999.
- [89] J. Mattay. Photochemistry of arenes \dot{U} reloaded. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :663, 2007.
- [90] R. Subramanian and L.K. Patterson. Luminescence behavior as a probe for phase transitions and excimer formation in liquid crystals :dodecylcyanobiphenyl. *Chem Phys Lett*, 93 :578, 1982.
- [91] Y.P. Piryatinskii and O. V. Yaroshchuk. Photoluminescence of pentyl-cyanobiphenyl in liquid-crystal and solid-crystal states. *Opt Spectr*, 89 :860, 2000.
- [92] Y.P. Piryatinskii and O. V. Yaroshchuk. Orientation of pentyl-cyanobiphenyl layers and variations in their luminescence spectra under uv irradiation. *Opt Spectr*, 92 :717, 2002.
- [93] E. Lacaze, M. Alba, J. Barré, A. Braslau, M. Goldmann, and J. Serreau. Organic monolayers : Interface between 8cb liquid crystals and mos₂ monocrystal. *Physica B*, 248 :246, 1998.
- [94] E. Lacaze, M. Alba, M. Goldmann, J.P. Michel, and F. Rieutord. Adsorbed organic monolayers on crystalline substrate : the example of 8cb on mos₂. *Appl Surf Sci*, 175 :337, 2001.
- [95] Discussion avec E. Lacaze.

- [96] M.I. Capar and E. Cebe. Molecular dynamic study of the odd-even effect in some 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyls. *Phys Rev E*, 73 :061711, 2006.
- [97] P.J. DeGennes and J. Prost. *The physics of liquid crystals*. New York : Oxford University Press, 1993.
- [98] D.K. Yang and X.D. Mi. Modelling of the reflection of cholesteric liquid crystals using the jones matrix. *J Phys D : Appl Phys*, 33 :672, 2000.
- [99] K.L. Woon, M. O'Neill, G.J. Richards, M.P. Aldred, and S.M. Kelly. Stokes-parameter analysis of the polarization of light transmitted through a chiral nematic liquid-crystal cell. *J Opt Soc Am A*, 22 :760, 2005.
- [100] H. Takezoe, Y. Ouchi, A. Sugita, M. Hara, A. Fukuda, and E. Kuze. Experimental observation of the total reflection by a monodomain cholesteric liquid crystal. *Jap J Appl Phys*, 21 :L390, 1982.
- [101] A.C. Neville. *Biology of fibrous composites : development beyond the cell*. Cambridge University Press, 1993.
- [102] A.C. Neville and S. Caveney. Scarabaeid beetle exocuticle as an optical analogue of cholesteric liquid crystals. *Biol Rev Camb Philos Soc*, 44 :531, 1969.
- [103] L. DeSilva, I. Hodgkinson, P. Murray, Q. Wu, M. Arnold, J. Leader, and A. Mcnaughton. Natural and nanoengineered chiral reflectors : structural colour of manuka beetles and titania coatings. *Electromag*, 25 :391, 2005.
- [104] S. Caveney. Cuticle reflectivity and optical activity in scarab beetles : the role of uric acid. *Proc Roy Soc Lond B*, 178 :205, 1971.
- [105] M.H. Song, B. Park, K.C. Shin, T. Ohta, Y. Tsunoda, H. Hoshi, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, S. Nishimura, T. Toyooka, Z. Zhu, T. M. Swager, and H. Takezoe. Effect of phase retardation on defect-mode lasing in polymeric cholesteric liquid crystals. *Adv Mater*, 16 :779, 2004.
- [106] J. Hwang, M.H. Song, B. Park, S. Nishimura, T. Toyooka, J.W. Wu, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe. Electro-tunable optical diode based on photonic bandgap liquid-crystal heterojunctions. *Nat Mater*, 4 :383, 2005.
- [107] M.H. Song, B. Park, Y. Takanishi, K. Ishikawa, S. Nishimura, T. Toyooka, and H. Takezoe. Simple electro-tunable optical diode using photonic and anisotropic liquid crystal films. *Thin Solid Films*, 509 :49, 2006.
- [108] D.M. Makow. Peak reflectance and color gamut of superimposed left- and right-handed cholesteric liquid crystals. *Appl Opt*, 19 :1274, 1980.

- [109] G. Heppke, D. Löttsch, and F. Oestreicher. Esters of (s)-1,2-propanediol and (r,r)-2,3-butanediol - chiral compounds inducing cholesteric phases with a helix inversion. *Z Naturforsch*, 42a :279, 1987.
- [110] I. Dierking, F. Giesselmann, P. Zugenmaier, W. Kuczynski, S.T. Lagerwall, and B. Stebler. Investigations of the structure of a cholesteric phase with a temperature induced helix inversion and of the succeeding sc^* phase in thin liquid crystal cells. *Liq Cryst*, 13 :45, 1993.
- [111] B.W. Van der Meer and G. Vertogen. On the odd-even effect in the helix of non-sterol cholesterogens. *Z Naturforsch*, 34a :1359, 1979.
- [112] H.G. Kuball, T. Muller, H. Bruning, and A. Schonhofer. Chiral induction by optically active aminoanthraquinones in nematic phases. *Mol Cryst Liq Cryst*, 261 :845, 1995.
- [113] I. Dierking, F. Giesselmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zschke, and W. Kuczynski. The origin of the helical twist inversion in single component cholesteric liquid crystal. *Z Naturforsch*, 49a :1081, 1994.
- [114] M. Mitov and N. Dessaud. Going beyond the reflectance limit of cholesteric liquid crystals. *Nat Mater*, 5 :361, 2006.
- [115] M. Mitov and N. Dessaud. Cholesteric liquid crystalline materials reflecting more than 50% of unpolarized incident light intensity. *Liq Cryst*, 34 :183, 2007.
- [116] D. J. Broer and I. Heynderickx. Three dimensionally ordered polymer networks with a helicoidal structure. *Macromol*, 23 :2474, 1990.
- [117] H. Yang, K. Mishima, K. Matsuyama, K.I. Hayashi, H. Kikuchi, and T. Kajiyama. Thermally bandwidth-controllable reflective polarizers from (polymer network/liquid crystal/chiral dopant) composites. *Appl Phys Lett*, 82 :2407, 2003.
- [118] M. Mitov. Method of producing a liquid crystal material having a broadened light reflection band. WO 2007/028768 A1, 15.03.2007.
- [119] M. Mitov and N. Dessaud. Method of producing a liquid crystal material that reflects more than 50% of non-polarised incident light. WO 2007/028767 A1, 15.03.2007.
- [120] F.H. Kreuzer, N. Häberle, H. Leigeber, R. Maurer, J. Stohrer, and J. Weis. *Organosilicon chemistry III*. N. Auner and J. Weis, Wiley-VCH, 1997.
- [121] I. Dierking, L.L. Kosbar, A.C. Lowe, and G.A. Held. Polymer network structure and electro-optic performance of polymer stabilized cholesteric textures ii. the effect of uv curing conditions. *Liq Cryst*, 24 :397, 1998.
- [122] Par exemple. http://fr.wikipedia.org/wiki/Conduction_thermique.
- [123] J.P. Hurault. Static distortions of a cholesteric planar structure induced by magnetic or ac electric fields. *J Chem Phys*, 59 :2068, 1973.

- [124] F. Rondelez, H. Arnould, and C.J. Gerritsma. Electrohydrodynamic effects in cholesteric liquid crystals under ac electric fields. *Phys Rev Lett*, 28 :735, 1972.
- [125] M. De Zwart and T.W. Lathouwers. Electric field-induced pitch contraction in the planar cholesteric texture of a liquid crystal with a large negative dielectric anisotropy. *Phys Lett*, 55A :41, 1975.
- [126] M. De Zwart. Distorsion of the cholesteric planar texture in liquid crystals with a negative dielectric anisotropy. *J Phys*, 39 :423, 1978.
- [127] T. Kohno, H. Miike, and Y. Ebina. The instability of planar texture in cholesteric and nematic mixture with the negative dielectric anisotropy. *J Phys Soc Jpn*, 44 :1678, 1978.
- [128] L. Komitov, S. T. Lagerwall, B. Stebler, and A. Strigazzia. Sign reversal of the linear electro-optic effect in the chiral nematic phase. *J Appl Phys*, 76 :3762, 1994.
- [129] I. Dierking, P. Rudquist, L. Komitov, S. T. Lagerwall, and B. Stebler. Investigations on the flexoelectric and electroclinic effect in a cholesteric phase with twist inversion. *Mol Cryst Liq Cryst*, 304 :389, 1997.
- [130] T.H. Lin, H.C. Jau, C.H. Chen, Y.J. Chen, T.H. Wei, C.W. Chen, and A.Y.G. Fuh. Electrically controllable laser based on cholesteric liquid crystal with negative dielectric anisotropy. *Appl Phys Lett*, 88 :061122, 2006.
- [131] T. Murashige, H. Fujikake, S. Ikehata, and F. Sato. Relationship of polymer molecular weight and cure temperature in photopolymerization-induced phase separation of liquid crystal and polymer fiber networks. *Jpn J Appl Phys*, 41 :L 1152, 2002.
- [132] A.A. Sonin. *The surface physics of liquid crystals*. Gordon & Breach Publishers, 1995.
- [133] K.H. Yang. Measurements of empty cell gap for liquid-crystal displays using interferometric methods. *J Appl Phys*, 64 :4780, 1988.

TITLE : Cholesteric liquid crystals under atypical photopolymerisation conditions : modulation of the reflection profile.

SUMMARY

Due to their helical structure, Cholesteric Liquid Crystals (CLC) selectively reflect light. The central wavelength λ_0 of the reflected light is proportional to the helical pitch, and its bandwidth is equal to a few tens of nanometres around λ_0 . Moreover, the amount of reflected light is limited to 50% of the incident non polarized light.

This PhD research work was centred on atypical reflection properties of CLC gels, with two different directions : the broadening of the bandwidth and the increase of the reflected light flux.

The first part of the manuscript presents an elaboration process which permits to enlarge the bandwidth of CLC gels. This is achieved by taking advantage of the natural UV light absorbing properties of a CLC, leading to a UV intensity gradient during the photoinduced elaboration of the gel. Optical microscopy, spectroscopy and transmission electron microscopy investigations permitted to determine the structural distribution of the polymer network at the origin of the observed reflected light distribution.

The second part is dedicated to the increase of the amount of the light reflected by a CLC gel, using a CLC whose helical sense varies with temperature. The impact of the polymerisation history and of the variation of temperature after gelation on the reflection properties are analysed, with a special emphasis on the nature and the quantity of polarisation of the reflected light.

KEY WORDS

Cholesteric liquid crystals, selective light reflection, liquid crystals gels, structural gradient, broadband filters, polarizers, elaboration, spectroscopy, optical microscopy, transmission electron microscopy.

AUTEUR : Sabrina Relaix

TITRE : Cristaux liquides cholestériques en conditions non usuelles de photogélification : modulation du profil de réflexion de la lumière

DIRECTEUR DE THÈSE : Michel Mitov

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : CEMES-CNRS, le 24 septembre 2007 à 14h

RÉSUMÉ

De part sa structuration en hélice, un Cristal Liquide Cholestérique (CLC) possède des propriétés optiques singulières. La lumière incidente sur un CLC est réfléchi sélectivement, avec une longueur d'onde λ_0 associée proportionnelle au pas hélicoïdal et ceci sur une largeur spectrale de quelques dizaines de nm autour de λ_0 . La quantité de lumière réfléchi est par ailleurs limitée à 50% de la lumière ambiante (non polarisée).

Les travaux de thèse se sont focalisés sur l'obtention de propriétés de réflexion de cholestériques gélifiés atypiques, avec deux objectifs de recherche : l'élargissement de la bande de réflexion et l'accroissement de la quantité de lumière réfléchi.

La première partie du manuscrit de thèse propose un procédé d'élaboration permettant un élargissement de la bande de réflexion de gels de CLC. Cet objectif est atteint par l'utilisation d'un CLC absorbant la lumière UV, à l'origine d'un gradient d'intensité lors de la gélification. Des études par microscopie optique, spectrophotométrie et microscopie électronique en transmission ont permis de déterminer la distribution structurale à l'origine de la distribution des longueurs d'onde de réflexion observée.

La seconde partie du manuscrit se focalise sur l'augmentation de la quantité de lumière réfléchi par un gel réalisé à partir d'un mélange cholestérique qui voit son sens d'hélicité changer avec la température. L'impact de l'histoire de la polymérisation et du parcours en température après gélification sur les propriétés du profil de réflexion sera analysé avec une attention particulière sur la nature et la quantité de la polarisation du faisceau réfléchi.

MOTS-CLÉS

Cristaux liquides cholestériques, réflexion de la lumière, gels de cristaux liquides, gradient de structure, filtres large bande, polariseurs, élaboration, spectrophotométrie, microscopie optique, microscopie électronique en transmission.

DISCIPLINE

Physique de la Matière

INTITULÉ ET ADRESSE DU LABORATOIRE

CEMES-CNRS, 29 rue Jeanne Marvig BP 94 347 31055 Toulouse Cedex 4