



HAL
open science

Microlentilles et micro-miroirs en cristal liquide cholestérique

Chloé Bayon

► **To cite this version:**

Chloé Bayon. Microlentilles et micro-miroirs en cristal liquide cholestérique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30289 . tel-01407259

HAL Id: tel-01407259

<https://theses.hal.science/tel-01407259>

Submitted on 1 Dec 2016

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
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *12/10/2015* par :

CHLOÉ BAYON

**Microlentilles et micro-miroirs en cristal liquide
cholestérique**

JURY

FRANÇOIS FORME

Pr., UT3 Paul Sabatier

Président du jury

STEFANIA RESIDORI

DR, INLN-CNRS

Rapporteur

ERIC LOUVERGNEAUX

MCF, Université Lille 1

Rapporteur

JEAN-FRANÇOIS BLACH

MCF, Université d'Artois

Examineur

MICHEL MITOV

DR, CEMES-CNRS

Directeur de thèse

GONZAGUE AGEZ

MCF, UT3 Paul Sabatier

Directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de Recherche :

CEMES/CNRS (UPR 8011)



Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse Michel Mitov et Gonzague Agez. Merci Michel d'avoir encadré mon travail au quotidien ainsi que pour tes conseils avisés, notamment en ce qui concerne la vulgarisation scientifique. Merci Gonzague pour tes qualités humaines et scientifiques, ainsi que pour ta pédagogie. Ce fut vraiment un plaisir pour moi de travailler avec toi que ce soit dans le cadre de ma thèse ou lors de l'acquisition de la fameuse œuvre avec ta caméra infrarouge. Je souhaite aussi te remercier pour le soin que tu as apporté à la relecture de mon manuscrit ainsi que pour tes simulations numériques.

Je souhaite aussi remercier vivement tous les membres de mon jury de thèse : Stefania Residori et Eric Louvergneaux d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse ainsi que pour leurs questions très intéressantes le jour de ma soutenance ; Jean-François Blach d'avoir été examinateur mais aussi pour son accueil chaleureux lors de ma semaine de mission à Lens ; François Forme pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler au cours de ces trois années, pour leur assistance scientifique et/ou technique : Jean-François Blach, Arnaud Arbouet et Peter Wiecha, Florent Houdellier, Cécile Marcelot, Sébastien Joulié, Philippe Salles, Christophe Deshayes, Antoine Zwick, Sébastien Moyano et Frédéric Neumayer.

Je remercie aussi le scarabée *Chrysina gloriosa* de s'être laissé charcuter !

Cette thèse a aussi été l'occasion pour moi de faire de nombreuses rencontres qui ont rendu ces trois années très agréables et enrichissantes.

Je veux remercier les personnes qui ont fait partie de mon entourage proche au cours de ces trois années : les Juliens (mes branlitos) qui ont gentiment accepté de partager leur bureau avec moi, c'était vraiment la meilleure période de ma thèse et j'en garde de très bons souvenirs (entre autres : des chiffres et des lettres, bonjour madame, toujours si bien, le mystérieux sac de M. Nicolai...) ; Paulo (l'embrouille, le fourbe, le juste, le bon et j'en passe) d'avoir bien voulu être mon coéquipier démoniaque de baby et mon adversaire de belote ; Robinou pour les cafés partagés dans mon bureau et d'être aussi underground ; Florent parce qu'avec toi tout est super et pas mainstream ; Fix pour tes cris de corbeau et tes jolis dessins sur mon tableau ; Marion pour les nombreuses activités partagées ainsi que le bureau des docs ; Zofia pour ta folie et tes goûts douteux ; Aurélie pour les sessions escalade et les mots croisés du matin ; Roberta parce que tu soulèves de la fonte ; Maxime pour ta gentillesse ; Yann pour tes blagues douteuses et la blatte que tu m'as offerte et enfin Lionel pour les tchikipomp !

Je tiens aussi à remercier tous les thésards, post-doc et stagiaires que j'ai pu côtoyer ces trois dernières années : Peter, Agnès, Audrey, Delphine, Fatah, Iman, Alessandro, Asia, Nabil, Marc... ; sans oublier les anciens (Anna, Lulu, Manon, Nuria, Matteo, Loranne, Maxime B., Julien DdB, Roman, Romain...) ainsi que la relève prometteuse (Arthur, Barth, Thomas, Xavier...).

Je vais maintenant passer aux "adultes" à qui je souhaite adresser des remerciements : Joël (ou Jojo l'embrouille) merci d'être une sorte de "maman" pour les doctorants et pour tes nombreux conseils, Marc L., Florence, Marie-jo, Caroline, Aurélien, Alain Claverie, Renaud, Sébastien J., Cécile, Magali, Christophe G., Béné, Adnen, Arnaud, Rémi, la dame de la cantine (pour m'avoir gardé des ananas!), Mireille, Jean Nono, Aurore... Je remercie aussi Renaud Mathevet de m'avoir donné l'opportunité de participer à diverses actions de vulgarisation scientifique.

Je souhaite adresser un remerciement particulier à celui qui a été présent pendant ces années, qui a été d'un soutien inébranlable et qui m'a permis d'évacuer la pression : le baby ! Le baby ne serait rien sans ses joueurs invétérés : Julien N. et Paulo (mes coéquipiers successifs), le Stod (et sa légendaire Stodolnette), Victor et Fix les corbillards ou encore Water et Signal, Jouxou et ses fourberies, Marc L. (le mécène qui nous a permis d'avoir le baby!), Aurélie (et ses demi-poteaux), Maxime (tout mignon tout gentil), Robin le dictateur du baby et Fatah (les vincibles), Yann (et encore ses blagues douteuses), Lionel (et ses cris efféminés), Christophe C. (Oh mais il y a égalité!), Matteo (le ninja)...

Je veux remercier mes amis extérieurs au laboratoire : le gang et ses soirées girly (Sanson, Gig', Char et Estellou), Aurélien, Laurie, Blé, Romain, Julien, Laura, Aude, Pitchoune, Joan... Une mention spéciale pour mon copain Valentin qui est beaucoup trop loin !

Je souhaite aussi remercier la famille. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de mes parents pour leur soutien tout au long de mes études et pour être des parents aussi cools. Je n'oublie pas mon bro d'amour. Je remercie aussi mes grands-parents, Titou ainsi que la belle-famille (en particulier Laurence, François et la belle-sœur).

Et le meilleur pour la fin : Victor ou encore le bourreau (pour les intimes). Cette fois-ci je ne t'ai pas oublié ! Merci pour tout ce que tu m'as apporté au cours de ces six dernières années. J'admire ton calme et ton intelligence et je n'imagine pas une vie sans Bourreau.

Table des matières

Introduction générale	1
1 La phase cristal liquide cholestérique	5
1.1 L'état cristal liquide	5
1.2 La phase cholestérique	6
1.2.1 Propriétés structurales	7
1.2.2 Propriétés optiques	8
1.2.3 Organisation cholestérique dans la nature	10
1.2.4 Applications industrielles	11
I Microlentilles et micro-miroirs cholestériques	13
2 Microlentilles cholestériques sélectives en longueur d'onde	15
2.1 Introduction sur la texture polygonale dans les cristaux liquides	15
2.1.1 Les textures des cristaux liquides	15
2.1.2 La texture polygonale	17
2.1.3 Texture polygonale à l'interface libre	20
2.2 Matériaux et méthodes	20
2.2.1 Matériaux	20
2.2.2 Préparation du film	22
2.2.3 Rappel des propriétés structurales	22
2.2.4 Dispositif expérimental	25

2.3	Résultats expérimentaux	27
2.3.1	Choix d'une étude dans différentes gammes spectrales	27
2.3.2	Description 3D des propriétés optiques	29
2.3.3	Etude de l'influence du temps de recuit	35
2.3.4	Formation d'une image	36
2.3.5	Caractérisation des microlentilles	38
2.4	Discussion et simulations numériques	47
2.4.1	Morphologie du réseau de Bragg	47
2.4.2	Détails sur les simulations numériques	49
2.4.3	Résultats des simulations numériques	49
2.4.4	Discussion	50
2.5	Vers les réseaux de microlentilles	53
2.5.1	Motivation du domaine de recherche	53
2.5.2	Réseau de microlentilles cholestériques auto-organisé	54
2.6	Conclusions	56
2.7	Perspectives	57
3	Micro-miroirs sphériques biologiques	61
3.1	Introduction sur les structures photoniques dans les systèmes biologiques . .	61
3.2	Etat de l'art pour le cas des scarabées	64
3.2.1	Quelques notions relatives à l'anatomie des scarabées	64
3.2.2	Un peu d'histoire	65
3.2.3	<i>Plusiotis boucardi</i>	66
3.2.4	<i>Chrysina gloriosa</i>	68
3.3	Caractérisation des propriétés structurales	76
3.4	Etude expérimentale de réflectivité	78
3.4.1	Cas du scarabée	78
3.4.2	Cas du film cholestérique	80
3.4.3	Comparaison biologique/synthétique	81

3.5	Simulations numériques	82
3.5.1	Détails sur les simulations numériques	82
3.5.2	Résultats des simulations numériques	83
3.6	Des microlentilles convergentes hybrides	87
3.7	Conclusions	89

II Propriétés optiques de nanocomposites CL cholestérique/nanoparticules d'or **91**

4	Propriétés optiques de nanocomposites CL cholestérique/nanoparticules d'or	93
4.1	Motivation du domaine de recherche et état de l'art	93
4.1.1	Problématique générale	93
4.1.2	Le choix des cristaux liquides pour organiser des particules	93
4.1.3	Les différentes voies de dopage d'un cristal liquide par des nanoparticules	94
4.1.4	Les cristaux liquides cholestériques dopés en nanoparticules	94
4.1.5	Les cristaux liquides cholestériques dopés en nanoparticules d'or . . .	95
4.2	Matériaux et méthodes	96
4.2.1	Matériaux	96
4.2.2	Protocole expérimental	98
4.3	Rappels sur l'auto-organisation des GNPs	99
4.3.1	Le rôle crucial de l'épaisseur	99
4.3.2	Lien entre organisation des nanoparticules et orientation moléculaire .	100
4.3.3	Influence des nanoparticules sur la bande de réflexion	100
4.4	Nouvelle voie de fabrication	101
4.4.1	Formation de films cholestériques purs	102
4.4.2	Formation de films cholestériques dopés en GNPs	104
4.4.3	Influence de la viscosité sur l'auto-organisation	104
4.4.4	Influence du nombre de couches déposées	105

4.5	Problématique liée à l'étude des propriétés optiques des nanocomposites . . .	105
4.6	Etude plasmonique	108
4.6.1	Etat de l'art	108
4.6.2	Etude préliminaire sur les GNPs seules	109
4.6.3	Cas CLC/GNPs	109
4.7	Etude Raman	116
4.7.1	Introduction sur la diffusion Raman	116
4.7.2	Etude préliminaire sur les CLCs	118
4.7.3	Cas CLC/GNPs : excitatrice à 514,5 nm	121
4.7.4	Cas CLC/GNPs : excitatrice à 784 nm	128
4.7.5	Comparaison pour deux longueurs d'onde différentes	129
4.7.6	Etude préliminaire en Raman basse fréquence	132
4.8	Conclusions	134
	Conclusion et perspectives	137
	Bibliographie	141

Introduction générale

Cette thèse a pour objectif de décrire et comprendre l'interaction de la lumière avec différents types de structures cholestériques. Dans cette optique nous nous sommes intéressés aux structures suivantes : films cholestériques synthétiques, matériau biologique et matériaux hybrides dopés en nanoparticules d'or. Différentes techniques de caractérisation optique ont été utilisées ainsi que des simulations numériques afin d'appréhender les phénomènes observés.

Motivation du domaine de recherche.

Les cristaux liquides cholestériques tiennent leur nom de leur découverte dans des cristaux de benzoate de cholestérol, provenant de racine de carotte, par le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer en 1888. La structure moléculaire d'un cristal liquide cholestérique (CLC) est hélicoïdale et donne lieu à des propriétés optiques remarquables comme la réflexion sélective de la lumière. La lumière va être réfléchi sur une gamme de longueur d'onde qui dépend des propriétés intrinsèques du cristal liquide (par exemple le pas de l'hélice) et des conditions d'illumination. Elle possède d'autres propriétés optiques singulières comme une polarisation sélective de la lumière et un fort pouvoir rotatoire de la lumière transmise. Ces propriétés ont donné naissance à de nombreuses applications technologiques : en cosmétologie, dans les afficheurs nématiques super-torsadés, les écrans réflecteurs, les capteurs de température ou de pression, les logos antiphotocopie, des vitrages intelligents gérant la chaleur et la lumière du soleil et les matériaux pour les applications photoniques en général. La structure cholestérique a aussi la particularité d'être omniprésente dans le monde du vivant, elle concerne notamment l'organisation de la chitine, de la cellulose, du collagène ou de la chromatine. Ainsi la phase cholestérique est intrinsèquement intéressante, pour les questions fondamentales qu'elle soulève (par exemple sur la chiralité) mais aussi pour les applications qui peuvent découler de son utilisation.

Texture polygonale synthétique.

Nous avons élaboré, en transformant par auto-organisation spontanée, un film à structure monotone planaire en film à texture non-monotone, appelée texture polygonale. Cette texture optique est caractérisée par une mosaïque de cellules (de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres de diamètre) en forme de polygones. La texture polygonale dans les cristaux liquides est connue depuis de nombreuses années, en revanche ses propriétés optiques n'avaient jamais été sondées. La première partie de mon travail de thèse a donc été consacrée à l'étude de la texture polygonale cholestérique. Pour cela une technique combinant microscopie confocale et spectrophotométrie a été utilisée. Cette méthode nous a permis d'étudier le comportement optique en trois dimensions et en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Les propriétés de microlentilles des polygones synthétiques étaient soupçonnées ; nous avons par ailleurs découvert que la focalisation de ces microlentilles est

sélective en longueur d'onde. En effet le motif de focalisation (spot ou donut) s'adapte à la longueur d'onde de la lumière qui traverse les microlentilles. Ces microlentilles ont été caractérisées : effet de polarisation, étude de l'influence de l'épaisseur du film, du diamètre des microlentilles, formation d'une image *etc.* La possibilité d'obtenir un réseau de microlentilles auto-organisé a aussi été montrée. Des simulations numériques ont été réalisées afin de mieux appréhender les résultats expérimentaux et comprendre pourquoi un polygone se comporte comme une lentille. Ces microlentilles cholestériques sont différentes des lentilles optiques conventionnelles pour lesquelles c'est la forme de la surface qui est à l'origine du phénomène de focalisation. Nous verrons que ces polygones lentilles sont un nouveau type de lentille que l'on pourrait appeler "lentille de Bragg".

Texture polygonale biologique.

La nature fournit de nombreux exemples de matériaux structurés à l'échelle micro ou même nanométrique, à l'origine de propriétés fascinantes comme l'iridescence. La structure hélicoïdale est particulièrement récurrente dans le monde biologique que ce soit dans le règne animal ou végétal. Nous pouvons citer par exemple l'organisation des fibrilles de cellulose de la peau de certains fruits (comme la peau de poire) ou celle des fibres de chitine qui constituent la carapace de nombreux arthropodes (scarabées, crabes. . .). Dans cette thèse je me suis particulièrement intéressée au cas du scarabée *Chrysina gloriosa* dont la carapace est verte métallique brillante avec des bandes argentées. Sa microtexture optique est une texture polygonale cousine de la texture polygonale synthétique des films cholestériques. Nous avons fait une étude en réflectivité de leur carapace et plus précisément des cellules polygonales biologiques. Il existe peu d'étude des propriétés optiques de ce scarabée dans la littérature, de plus la compréhension de sa structure et son impact sur ses propriétés optiques n'était pas complète. L'étude en réflectivité a permis de souligner le comportement de micro-miroirs sphériques de ces polygones biologiques. La structure de la cuticule du scarabée a été caractérisée à l'aide de techniques d'imagerie. Des simulations numériques ont été réalisées afin de corréler le comportement optique d'un polygone biologique à sa structure. Cette étude soulève de nombreuses questions notamment sur la fonction biologique de la texture polygonale chez les scarabées. Pour finir nous avons montré que les polygones biologiques peuvent faire office de microlentilles, tout comme les polygones synthétiques.

Organisation de nanoparticules.

Dans la seconde partie de cette thèse, les films cholestériques semi-libres ont été utilisés comme lieu d'auto-organisation anisotrope de nanoparticules d'or. Différents motifs d'auto-organisation peuvent être obtenus, et en particulier des doubles spirales d'or dans le cas de la texture polygonale. Nous avons mis au point un nouveau protocole de fabrication permettant d'obtenir des films cholestériques avec nanoparticules organisées, de façon simple et reproductible. L'interaction entre la lumière et ces matériaux composites était jusqu'à maintenant inexplorée. Comment sont modifiées les propriétés optiques du CLC et des nanoparticules d'or (GNPs) dans le cas d'un matériau hybride CLC/GNPs? Cette question a été abordée de deux façons. Dans un premier temps nous avons regardé si les propriétés des nanoparticules d'or (réponse plasmon) sont différentes dans le cas d'une auto-organisation périodique dans le CLC. Puis la réponse du CLC a été sondée (spectroscopie Raman) afin de savoir si celle-ci est bouleversée par la présence des nanoparticules.

Plan du manuscrit.

Après un court chapitre rappelant les propriétés structurales et optiques de la phase cholestérique, la première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude de microlentilles et de micro-miroirs cholestériques. Dans le chapitre 2, nous démontrerons que la texture polygonale cholestérique peut être assimilée à un réseau de microlentilles. La découverte de la sélectivité en longueur d'onde des propriétés de focalisation de ces microlentilles sera aussi détaillée. Dans le chapitre 3, nous discuterons l'analogie entre la texture polygonale cholestérique et la carapace du scarabée *Chrysina gloriosa*. Nous montrerons que les polygones biologiques de la carapace du scarabée correspondent à un réseau de micro-miroirs sphériques. La seconde partie de ce manuscrit est dédiée aux matériaux composites cristal liquide cholestérique/nanoparticules d'or ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés optiques.

Chapitre 1

La phase cristal liquide cholestérique

1.1 L'état cristal liquide

Les cristaux liquides (de faible masse moléculaire) sont des fluides anisotropes qui présentent la propriété de pouvoir s'écouler comme les liquides tout en ayant des propriétés physiques anisotropes comme les solides cristallins. C'est pour cela qu'ils sont appelés "états intermédiaires de la matière" ou encore états mésomorphes (du grec *mesos* qui signifie intermédiaire et *morphê* forme). Les molécules bâtonnets constitutives de la phase cristal liquide nématique (figure 1.1) sont en moyenne parallèles les unes aux autres mais n'ont pas de position particulière. Les molécules d'un cristal liquide présentent ainsi un ordre d'orientation et un désordre de position.

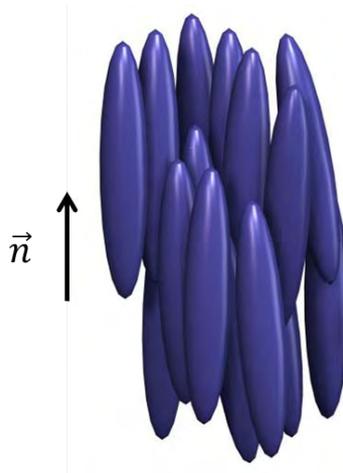


FIGURE 1.1 – Représentation de l'organisation des molécules bâtonnets dans la phase cristal liquide nématique. Le vecteur directeur \vec{n} représente la direction moyenne d'orientation préférentielle des molécules.

Il est possible d'effectuer une classification des cristaux liquides (CLs) en fonction des conditions expérimentales qui permettent leur observation (classification proposée en 1957 par Brown et Shaw [Brow57]) :

- (i) CLs thermotropes : apparition de la phase CL par variation de température (par exemple les CLs des écrans plats). Dans ce cas le cristal liquide présente deux tem-

pératures caractéristiques : la température de fusion (passage de l'état solide à l'état CL) et la température de clarification (passage de l'état CL à l'état isotrope).

- (ii) CLs lyotropes : phase CL obtenue par dilution dans un solvant (c'est le cas des cristaux liquides biologiques)
- (iii) CLs amphotropes : à la fois thermotropes et lyotropes (par exemple les dérivés cellulose)

Une phase cristal liquide est aussi appelée phase mésomorphe (ou mésophase), et les molécules à l'origine de celle-ci sont des molécules mésogènes. Ces molécules mésogènes peuvent être de différentes formes anisotropes : bâtonnets (pour les phases calamitiques), disques (pour les phases discoïdes), bananes *etc.* En plus de leur forme anisotrope, les molécules mésogènes ont une structure chimique particulière : elles possèdent un cœur rigide (souvent composé de cycles aromatiques) et des chaînes latérales flexibles (généralement des chaînes hydrocarbonnées).

Une autre classification des CLs a été établie par Friedel en 1922, celle-ci se base sur le degré d'ordre et de symétrie dans les arrangements moléculaires [Frie22] :

- (i) Phase nématique : les molécules ont tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres ce qui engendre un ordre d'orientation le long de l'axe moléculaire, mais il n'y a pas d'ordre de position (figure 1.1). Le directeur est parallèle à la direction d'orientation préférentielle des molécules. La phase nématique est la moins ordonnée des mésophases.
- (ii) Phase smectique : elle présente un degré d'ordre supplémentaire par rapport à la phase nématique car les molécules mésogènes s'organisent en couches. Pour la phase smectique A (SmA) le vecteur directeur est perpendiculaire au plan des couches de molécules. Pour la phase smectique C (SmC) il existe un angle θ entre le directeur et la normale aux couches.
- (iii) Phase nématique chirale ou cholestérique : c'est la version chirale de la phase nématique ou encore "une manière d'être spéciale de la phase nématique" (Friedel). Nous allons la détailler dans le paragraphe suivant.

Durant cette thèse nous avons travaillé uniquement avec des cristaux liquides thermotropes et cholestériques.

1.2 La phase cholestérique

Cette mésophase doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol extraits de la racine de carotte par Friedrich Reinitzer, un botaniste autrichien, en 1888 [Rein88]. Elle a été nommée ainsi par Georges Friedel lorsque celui-ci établit une classification des cristaux liquides [Frie22]. La phase cristal liquide cholestérique (CLC) est aussi appelée phase nématique chirale, car elle correspond à la version chirale de la phase nématique. Nous allons expliciter les propriétés structurales et optiques des CLCs, ainsi que leurs principales applications.

1.2.1 Propriétés structurales

Structure de la phase cholestérique

Les molécules constitutives d'un CLC s'agencent spontanément sous forme d'une hélice (figure 1.2). Si la structure est coupée dans une direction perpendiculaire à l'axe hélicoïdal, un ordre nématique local apparaît; d'où le nom de phase nématique chirale. La phase nématique est quant à elle achirale, et ses molécules constitutives présentent uniquement un ordre orientationnel; cette orientation définit le vecteur directeur \vec{n} . La phase cholestérique est souvent représentée comme une succession de plans moléculaires pour lesquels les molécules tournent d'un angle fixe d'un plan à l'autre. Une rotation de 360° correspond à une distance égale au pas de l'hélice. Cette représentation n'a pas de réalité physique car la phase cholestérique n'est pas un système à couches, elle permet toutefois de se faire une image simplifiée de cette mésophase. Un CLC est caractérisé par deux paramètres structuraux : le pas de l'hélice p et le sens d'hélicité.



FIGURE 1.2 – Représentation de l'organisation des molécules pour la phase cholestérique. La direction du vecteur directeur \vec{n} n'est pas constante dans l'espace, le directeur est parallèle au grand axe des molécules. Les molécules forment une structure en hélice.

Le pas cholestérique

Le pas cholestérique ou pas de l'hélice p correspond à la distance (le long de l'axe hélicoïdal) pour laquelle les molécules bâtonnets effectuent une rotation de 360° (figure 1.3). Du fait de la symétrie des molécules, la périodicité du cholestérique est en réalité donnée par le demi-pas hélicoïdal. Le pas cholestérique peut atteindre des valeurs allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres et plus.

Lorsqu'une faible quantité de dopant chiral est ajoutée à un cristal liquide en phase nématique, celle-ci est facilement transformée en phase cholestérique. Cet effet peut être révélé par différents types de mesures tels que le dichroïsme circulaire, la rotation optique et le pouvoir de torsion hélicoïdale (HTP pour Helical Twisting Power).

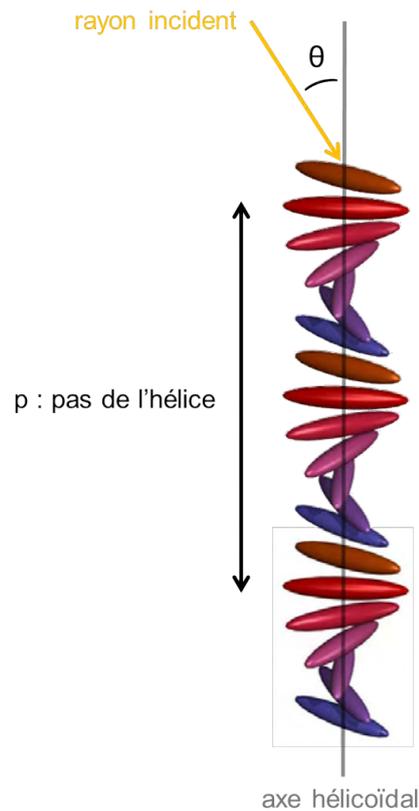


FIGURE 1.3 – Représentation d’une hélice cholestérique et définition du pas hélicoïdal (distance pour laquelle la molécule-objet effectue une rotation de 360°) et de l’angle θ entre la direction de propagation de l’onde incidente et l’axe hélicoïdal.

Le sens d’hélicité

Le sens d’hélicité détermine si l’hélice cholestérique est de sens gauche ou droite. Celui-ci dépend par exemple de la configuration du groupement chiral au sein de la molécule mésogène. A ce jour il n’est pas possible de prédire quelle configuration moléculaire chirale privilégiera une hélice de sens gauche (ou droite).

1.2.2 Propriétés optiques

Réflexion sélective de la lumière

La structure en hélice des CLCs est à l’origine de la propriété de réflexion sélective de la lumière (figure 1.4). Considérons un CLC confiné entre deux lames de verre, ayant une texture planaire (axe hélicoïdal perpendiculaire aux interfaces) et dont le pas est dans la gamme des longueurs d’onde du domaine visible. En l’observant à l’œil nu le film présente une couleur iridescente qui traduit la propriété de réflexion sélective du CLC. Plus précisément, lorsque le pas du cholestérique p est du même ordre de grandeur que la longueur d’onde de la lumière incidente, le phénomène de réflexion sélective se produit, suivant la loi de Bragg associée aux CLCs :

$$\lambda_0 = np \cos \theta$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale de la bande de réflexion du CLC appelée bande de Bragg (figure 1.4), p est le pas de l'hélice cholestérique, n est l'indice moyen de réfraction (soit $n = (n_o + n_e)/2$ avec n_o et n_e les indices optiques ordinaire et extraordinaire du CLC) et θ est l'angle entre la direction de propagation de l'onde incidente et l'axe hélicoïdal (figure 1.3). Pour une incidence normale, c'est-à-dire une propagation de la lumière le long de l'axe hélicoïdal, la relation devient :

$$\lambda_0 = np$$

La couleur de réflexion dépend : (i) des paramètres intrinsèques du matériau tels que la chiralité moléculaire ou la concentration en dopant chiral, le pas hélicoïdal et les indices optiques ; (ii) de l'angle θ entre la lumière incidente et l'axe hélicoïdal et d'autres paramètres externes tels que la température, la pression, le champ électrique ou magnétique, la polarisation de la lumière incidente ou encore la géométrie de la cellule expérimentale (par exemple les traitements de surface ou l'épaisseur).

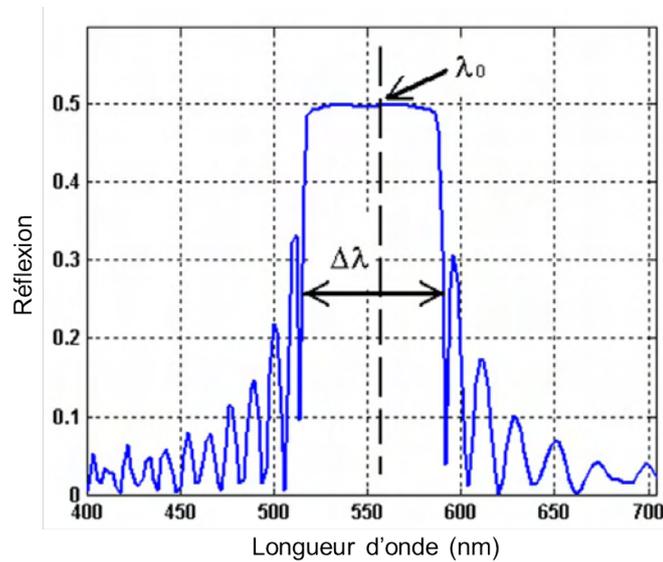


FIGURE 1.4 – Réflexion sélective de la lumière d'un cristal liquide cholestérique. Cette réflexion sélective est centrée sur la longueur d'onde λ_0 et a lieu sur une largeur spectrale $\Delta\lambda$.

La réflexion sélective a lieu sur une largeur de bande $\Delta\lambda$ définie comme :

$$\Delta\lambda = \Delta np \cos \theta$$

où Δn est la biréfringence du CLC (soit $\Delta n = n_e - n_o$). A incidence normale, la relation devient :

$$\Delta\lambda = \Delta np$$

$\Delta\lambda$ est mesurée comme étant la largeur à mi-hauteur de la bande de réflexion sélective (figure 1.4). Cette largeur spectrale est généralement limitée à quelques dizaines de nanomètres dans le spectre visible car la biréfringence est typiquement limitée à 0,5. Différentes stratégies ont été mises en œuvre pour outre passer cette limite et avoir une plus large gamme spectrale, indispensable pour certaines applications (polariseurs large bande, vitrage intelligent *etc*) [Mito12].

Règle de sélectivité en polarisation

Rappelons tout d'abord les conventions pour les ondes polarisées circulairement. Pour une onde polarisée circulairement, un observateur qui regarde l'onde lui arrivant de face verra l'amplitude résultante tourner dans un sens ou dans l'autre. Si l'observateur voit le plan de polarisation tourner dans le sens des aiguilles d'une montre, la polarisation est dite droite, inversement elle sera gauche. Une onde polarisée circulairement possède ainsi un vecteur de propagation qui peut tourner dans le sens des aiguilles d'une montre (polarisation circulaire droite) ou dans le sens inverse (polarisation circulaire gauche).

Lorsqu'une onde électromagnétique incidente non polarisée ou polarisée linéairement est envoyée sur un CLC, celle-ci va être divisée en deux composantes polarisées circulairement, une droite et une gauche. Prenons l'exemple d'un cholestérique de sens d'hélicité gauche, il va réfléchir l'onde polarisée circulairement dans le même sens que son hélice (donc polarisée circulairement gauche) et transmettre l'onde polarisée circulairement droite (figure 1.5). C'est la règle de sélectivité en polarisation. Ainsi un CLC ne peut pas réfléchir plus de 50% d'une lumière incidente non polarisée et il réfléchit 0% lorsque la lumière incidente est polarisée circulairement de sens opposé à son hélice. Pour un miroir conventionnel une onde polarisée circulairement gauche qui se réfléchit est transformée en onde polarisée circulairement droite. Nous venons de voir que ce n'est pas le cas pour un CLC pour lequel l'onde de même sens que l'hélice est réfléchie.

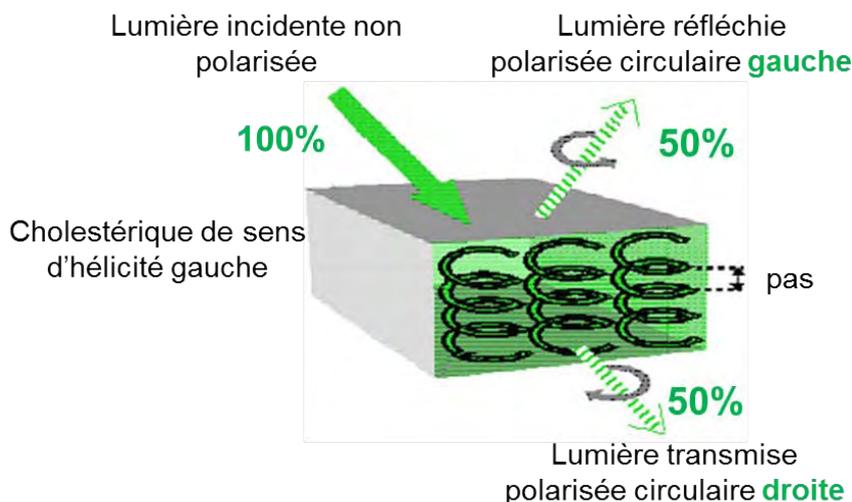


FIGURE 1.5 – Illustration de la règle de sélectivité en polarisation pour un cristal liquide cholestérique de sens d'hélicité gauche et en incidence normale.

1.2.3 Organisation cholestérique dans la nature

La chiralité est une caractéristique très importante dans la matière vivante. En particulier, l'organisation cholestérique est omniprésente dans le monde du vivant. Celle-ci est adoptée par exemple par les esters du cholestérol (artériosclérose) [Smal77], les dérivés cellulosiques (peau de poire) [Haml10], le collagène dans la cornée [Trel82], l'os compact [Gira88] et les écailles de poisson [Gira78], la chromatine *in vivo* et *in vitro* (association de l'ADN, d'ARN

et de protéines) [Boul68] [Lefo93], la chitine de la cuticule de nombreux arthropodes (carapace de crabes ou de scarabées) [Boul69] [Nevi69] *etc.*

Le rôle de la structure cholestérique dans le monde du vivant est loin d'être complètement compris, et de nombreuses questions restent ouvertes.

1.2.4 Applications industrielles

La structure en hélice de la phase CLC, et les propriétés optiques qui en découlent, concernent de nombreuses applications dans le domaine de l'optique. La réflexion sélective de la lumière par un CLC est à l'origine de plusieurs applications industrielles. Le pas hélicoïdal étant dépendant de la température (lorsque la température augmente, l'hélice se contracte et donc le pas diminue), la couleur de réflexion va varier en fonction de la température. Ce phénomène a été utilisé dans une application bien connue : les capteurs de température par thermographie [Smit01]. Il en va de même pour la pression appliquée au CLC. La longueur d'onde dépend aussi de l'angle d'incidence, cette propriété a été mise à profit dans la conception des logos de sécurité des billets de banque ou encore des logos anti-photocopie. Nous pouvons aussi citer les filtres passe-bande ajustables et les enregistrements de couleur réinscriptibles [Tama01], les écrans réflecteurs sans polariseurs [Wu01], ou les prototypes de vitrages intelligents tirant profit des propriétés optiques de la phase cholestérique [Bine01] [Mito06]. Les CLCs lyotropes sont quant à eux largement utilisés en cosmétologie, du fait de leurs belles couleurs irisées [Enge98].

Première partie

**Microlentilles et micro-miroirs
cholestériques**

Chapitre 2

Microlentilles cholestériques sélectives en longueur d'onde

Dans ce chapitre nous allons nous concentrer sur l'étude des propriétés optiques de films cholestériques semi-libres présentant une texture particulière connue sous le nom de texture polygonale. Les objectifs de la présente étude sont de : (i) mettre au point un protocole permettant de sonder les propriétés optiques de la texture polygonale cholestérique dans les trois dimensions de l'espace ; (ii) mettre en évidence son comportement de réseau de microlentilles ; (iii) démontrer et comprendre ses propriétés de sélectivité en longueur d'onde. Dans un premier temps nous ferons des rappels sur la notion de texture polygonale dans les cristaux liquides.

2.1 Introduction sur la texture polygonale dans les cristaux liquides

2.1.1 Les textures des cristaux liquides

Texture. Le terme texture sert à l'origine à désigner l'image au microscope optique de l'organisation des défauts dans un cristal liquide [Mito00]. Ce terme englobe aussi l'ensemble des caractéristiques de forme, de couleur et de contraste souvent révélées par lumière polarisée. Les cristaux liquides ont la particularité de pouvoir générer une très grande variété de textures optiques, comme par exemple la texture polygonale (figure 2.1d) dont il est question dans ce chapitre. Une même phase cristal liquide peut présenter des aspects texturaux très différents.

Textures cholestériques. La phase cholestérique peut engendrer de multiples textures qui vont dépendre de différents paramètres tels que l'épaisseur de la couche, les traitements de surface (par exemple brossage ou couche d'alignement), le traitement thermique *etc.* Pour les cristaux liquides cholestériques, les principales textures sont les plans (ou texture planaire), les éventails, les empreintes digitales et les polygones [Dier03] (figure 2.1).

La texture planaire, aussi appelée texture de Grandjean, est caractérisée par des plans moléculaires parallèles au plan d'observation. L'axe hélicoïdal du cristal liquide cholestérique est ainsi perpendiculaire au substrat. La couleur de réflexion dépend du pas cholestérique et de l'angle d'incidence, dans le cas présenté en exemple la couleur réfléchi est le rouge (figure

2.1a). Les défauts d'alignement de la texture planaire ont été appelés "stries huileuses" par Friedel car ils donnent à celle-ci un aspect cellulaire (figure 2.1a). Les stries huileuses sont un réseau de lignes de défaut.

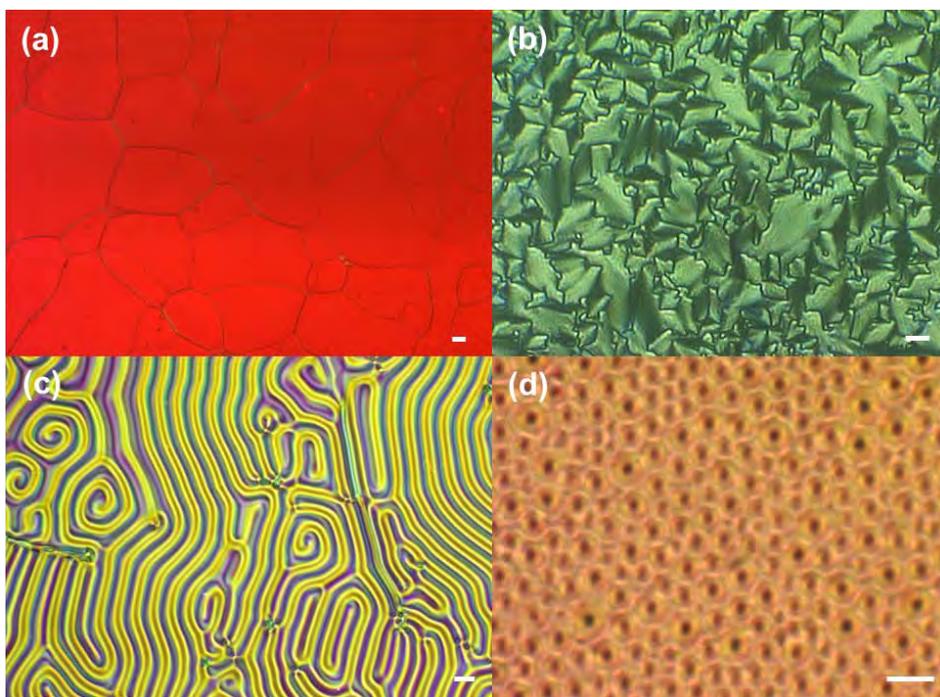


FIGURE 2.1 – Collection d'images de microscopie optique de différentes textures cholestériques. CEMES-CNRS. (a) Texture planaire avec stries huileuses (réflexion, polariseurs croisés). (b) Texture en éventails (transmission, polariseurs croisés). (c) Texture homéotrope en empreintes digitales (transmission, polariseurs croisés). (d) Texture polygonale (transmission, sans polariseurs). Sur chaque image la barre d'échelle indique $10 \mu m$.

La texture en éventails est caractérisée par des domaines en forme d'éventail séparés par des lignes (figure 2.1b). Celle-ci a été reportée pour la première fois par Friedel [Frie22] puis expliquée en détail par Bouligand [Boul73]. Cette texture peut être très similaire à celle observée dans les cristaux liquides smectiques A. Les défauts de la texture en éventails sont appelés des coniques focales, ils sont caractéristiques des cristaux liquides smectiques et seront explicités par la suite.

Dans le cas d'une texture homéotrope, les plans moléculaires sont perpendiculaires au substrat, l'axe hélicoïdal est donc parallèle à celui-ci. Cette texture est aussi appelée en "empreintes digitales" car lorsque le pas est micrométrique, nous observons au microscope optique une alternance périodique de lignes brillantes et sombres qui font penser à des empreintes digitales (figure 2.1c). En effet entre polariseurs croisés, l'intensité de la lumière transmise est maximale pour les régions où les molécules sont parallèles au substrat et minimale lorsqu'elles sont perpendiculaires à celui-ci. La distance séparant deux lignes de même couleur correspond au demi-pas cholestérique.

2.1.2 La texture polygonale

Texture polygonale. La texture polygonale dans les cristaux liquides est connue depuis de nombreuses années [Boul72] [Saup73]. Cette texture a été décrite pour la première fois par Bouligand dans des cristaux liquides cholestériques, à l'époque il qualifie de "champs polygonaux" la texture observée au microscope optique. La texture polygonale fait référence à une texture particulière composée d'un assemblage de petites cellules (polygones) (figure 2.1d). Chaque polygone présente un centre autour duquel les couches cholestériques forment des doubles spirales (visibles en optique si le pas hélicoïdal est micrométrique [Boul72], ce qui n'est pas notre cas).

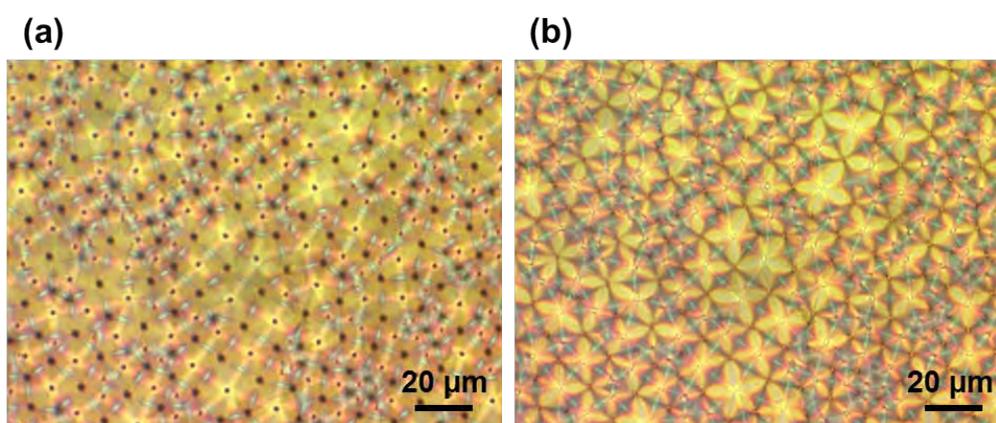


FIGURE 2.2 – Images optiques en mode transmission (lumière non polarisée) d'un échantillon présentant une texture polygonale conjuguée. La zone est la même mais la focalisation change pour les images (a) et (b) afin de pouvoir observer les deux réseaux de polygones conjugués.

Néanmoins la texture polygonale décrite par Bouligand diffère de celle que nous étudierons par la suite car elle est dite "conjuguée", cela signifie que deux réseaux de polygones coexistent (figure 2.2). La représentation schématisée de la disposition des couches dans le cas de la texture polygonale conjuguée (figure 2.3a) montre qu'il existe un champ polygonal au niveau de la lamelle du haut (centre d'un polygone indiqué par la ligne verte sur la figure) et un champ polygonal conjugué au niveau de la lame de verre du bas (centre d'un polygone indiqué par la ligne bleue sur la figure). Les doubles spirales au centre des polygones du réseau côté lame peuvent être de sens opposé à celles du réseau polygonal côté lamelle (dans le cas du MBBA avec baume de Canada par exemple) [Boul72]. Dans notre cas de film semi-libre, le champ polygonal est situé à l'interface avec l'air (figure 2.3b). Une des premières études de film cholestérique semi-libre présentant une texture polygonale à l'interface avec l'air a été réalisée par Meister et al. [Meis96]. Le terme texture polygonale n'est pas employé mais ils parlent de "domaines coniques focaux" à l'interface libre. Chaque domaine est une double spirale ayant une forme conique et dont le centre est à une position plus élevée que les vallées du polygone. Toutes les doubles spirales possèdent le même sens de rotation. Le nom de conique focale correspond à un type de défaut présent dans les cristaux liquides smectiques (figure 2.3c). Ces défauts présentent des similitudes du fait de l'analogie entre la distance intercouches dans les cristaux liquides smectiques et le demi-pas hélicoïdal dans les CLCs.

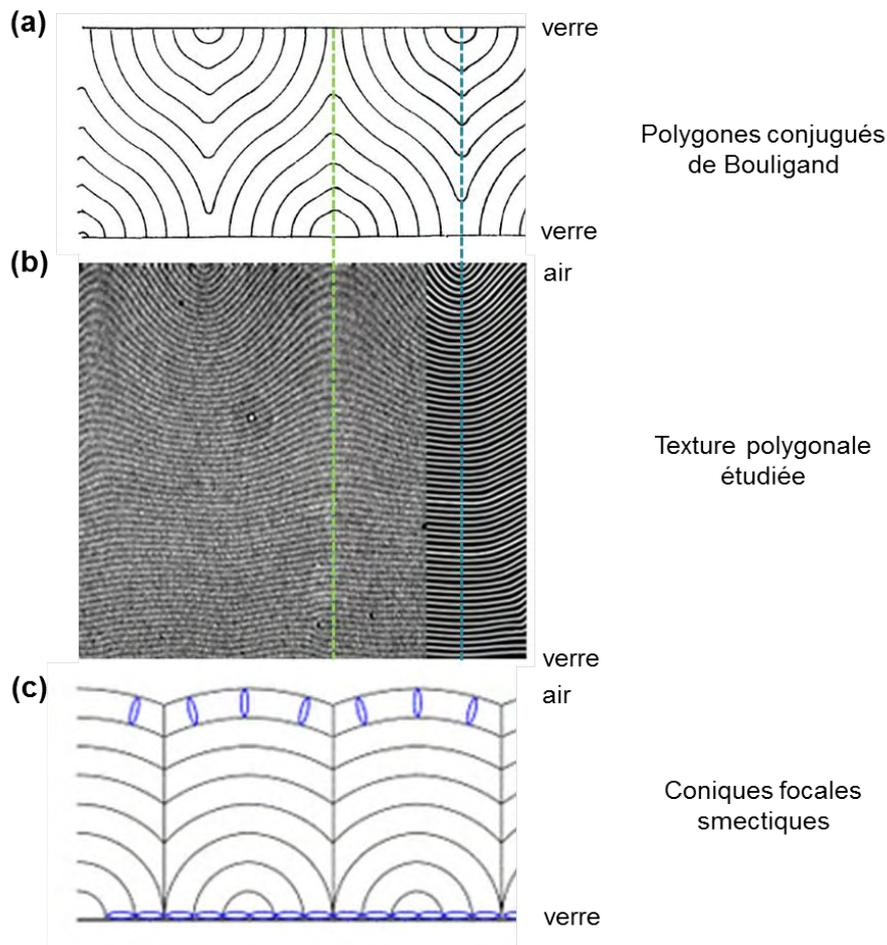


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la disposition des couches pour différentes textures. (a) Texture polygonale cholestérique avec polygones conjugués (figure extraite de [Boul72]) - (b) Texture polygonale cholestérique avec réseau de polygones à l'interface libre (image d'une section transverse réalisée par microscopie électronique en transmission issue de [Agez11]) - (c) Texture smectique à coniques focales (figure provenant du site de l'institut Max Planck). La ligne verte indique le centre d'un polygone pour (a) et (b) (interface du haut). La ligne bleue indique le centre d'un polygone (interface du bas) dans le cas des polygones conjugués (a).

Coniques focales et texture polygonale smectique. Les coniques focales sont des défauts caractéristiques des cristaux liquides smectiques, qui peuvent aussi se retrouver dans la texture cholestérique en éventails. Les textures en éventails de la phase cholestérique (figure 2.1b) et de la phase smectique A (figure 2.4a) sont très ressemblantes. Une différence subtile est que les éventails sont moins "lisses" pour les CLs smectiques [Dier03]. Dans le cas d'un smectique A (vecteur directeur perpendiculaire aux plans des couches smectiques), la construction d'une conique focale part d'un ensemble de cylindres concentriques d'axe E. Les cylindres représentent les couches smectiques. Ces cylindres sont refermés sous forme de tore et l'espace est rempli en ajoutant des couches partout où c'est possible. La construction ainsi obtenue présente deux singularités : l'axe vertical H où les couches forment un cône, et l'axe

circulaire E du tore. Les courbes E et H sont des coniques dont le sommet de l'une passe par le foyer de l'autre, d'où le nom de coniques focales [Mito00]. Les coniques focales sont donc des défauts à deux dimensions caractérisés par deux lignes de défaut : une hyperbole H et une ellipse E conjuguées (figure 2.4b). Les couches smectiques prennent la forme de "cyclides de Dupin" pour garder leur équidistance. Lorsque les films smectiques sont épais, les domaines coniques focaux s'arrangent en réseau régulier. Une étude par AFM a révélé une dépression à l'interface avec l'air au dessus de chaque conique focale [Desi06] en accord avec la structure décrite (figure 2.3c).

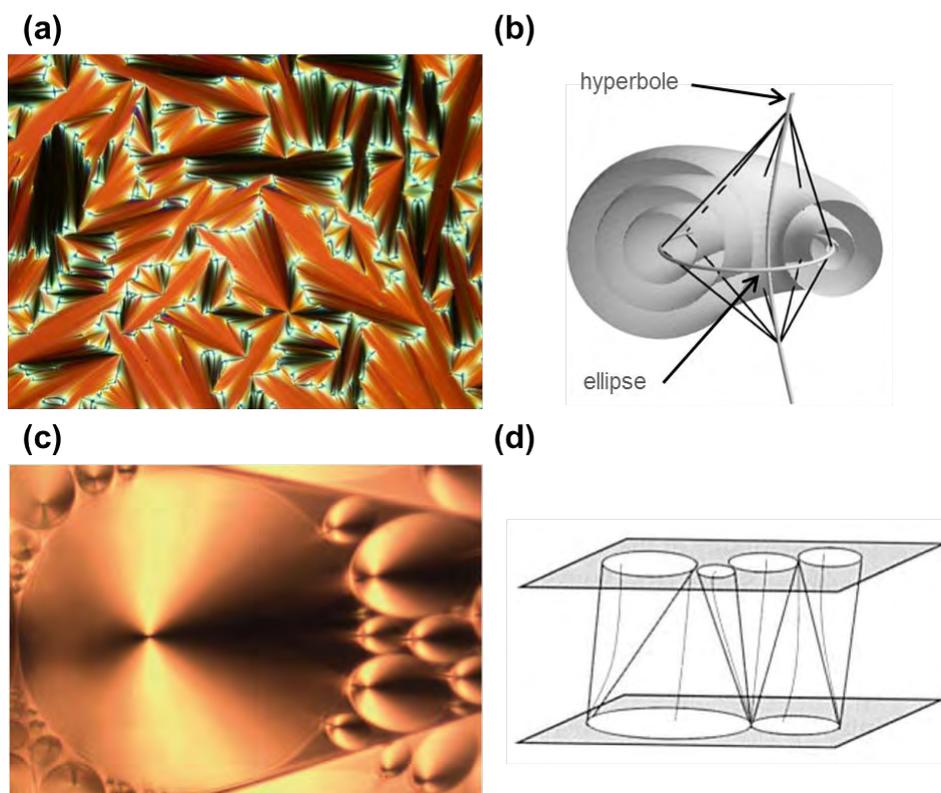


FIGURE 2.4 – Les coniques focales. (a) Texture en éventails et à coniques focales d'un cristal liquide smectique A. Image de Sonja Findeisen, provenant du site de l'Université de Cambridge. (b) Représentation schématique de défauts à deux dimensions : les coniques focales. Figure adaptée de [Schi05]. La texture polygonale smectique. (c) Image optique de la texture polygonale smectique [Meye14]. (d) Illustration de l'arrangement des domaines focaux de la texture polygonale smectique, avec les ellipses focales dans le plan du substrat. Figure extraite de [Dier03].

Si les ellipses focales se situent dans le plan des substrats sur les lames de verre supérieure et inférieure, avec le sommet des domaines focaux attaché au substrat opposé, une texture aussi appelée texture polygonale est observée (figure 2.4c). L'arrangement schématisé des domaines focaux dans le cas de la texture polygonale smectique est présenté en figure 2.4d. Cette texture polygonale a été décrite en détail [Lavr86], cependant ce cas dépasse le contexte de cette étude. Récemment Meyer et al. ont expliqué la formation des cyclides de Dupin dans le cas de la texture polygonale smectique A [Meye14].

2.1.3 Texture polygonale à l'interface libre

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la texture polygonale cholestérique dans le cas de film semi-libre (figure 2.3b). Ainsi le réseau de polygones est présent à l'interface avec l'air (figure 2.5). Bien que cette texture soit connue depuis de nombreuses années, c'est un sujet de recherche très actuel et qui soulève encore des questions, comme le prouvent plusieurs travaux récents [Agez11], [Bobr12], [Bobr13], [Sini14].

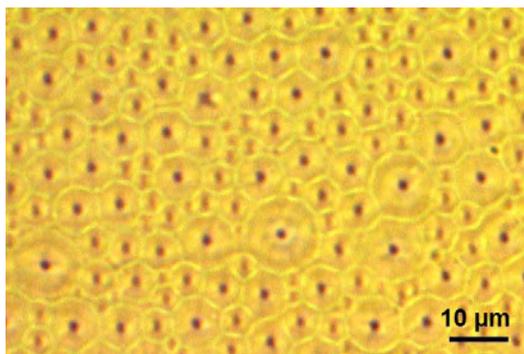


FIGURE 2.5 – Image optique de la microtexture polygonale (microscope en lumière non polarisée, mode transmission) d'un film cholestérique semi-libre de 12,5 micromètres d'épaisseur.

Nous pouvons citer par exemple la modification de la topographie de surface sous l'action d'une lumière polarisée dans des films cholestériques photochromiques [Bobr12]. Ici aussi ils parlent de "domaines coniques focaux" avec une super-structure en double spirale. L'introduction d'un dopant photochromique permet d'avoir un matériau photo-contrôlable. Suite à une irradiation laser, des changements de topographie sont initiés, par exemple l'augmentation d'un ordre de grandeur de l'amplitude de topographie des polygones. Dans ce cas (CL + dopant photochromique) la vitesse de refroidissement de l'échantillon (un oligomère cholestérique dont nous allons présenter les propriétés ci-après) a une importance cruciale sur la topographie de surface (forme concave pour un refroidissement lent et forme convexe pour une trempe thermique rapide). Cette même équipe a étudié des topographies de films cholestériques avec pas photo-accordable [Bobr13]. Le pas diminue suite à une irradiation UV du fait de la présence d'un dopant chiral photochromique.

Bien que cette texture ait été décrite en détail [Boul72], les propriétés de propagation de la lumière au travers de celle-ci n'ont jamais été étudiées. Dans ce chapitre, nous allons chercher à comprendre comment la lumière interagit avec cette structure cholestérique particulière.

2.2 Matériaux et méthodes

2.2.1 Matériaux

Les cristaux liquides cholestériques utilisés pour cette étude sont des oligomères, fournis par Wacker Chemie GmbH, dont la structure est présentée en figure 2.6. La molécule est constituée d'une chaîne siloxane cyclique à laquelle sont attachées, *via* des espaceurs aliphatiques,

deux types de chaînes latérales : un mésogène biphenyl achiral et un mésogène cholestérol chiral [Bunn95]. Le pourcentage molaire des mésogènes chiraux peut varier de 31% (dans le cas du *Silicon Red* (SR)) à 50% (dans le cas du *Silicon Blue* (SB)) [Kreu97]. De cette proportion SB:SR va dépendre le pas de la structure hélicoïdale et donc la longueur d'onde de réflexion du cristal liquide. En effet, cette longueur d'onde est inversement proportionnelle à la concentration en mésogène chiral, suivant la relation :

$$\lambda = \frac{cste}{C_{chiral}}$$

où C_{chiral} est la concentration en mésogène chiral.

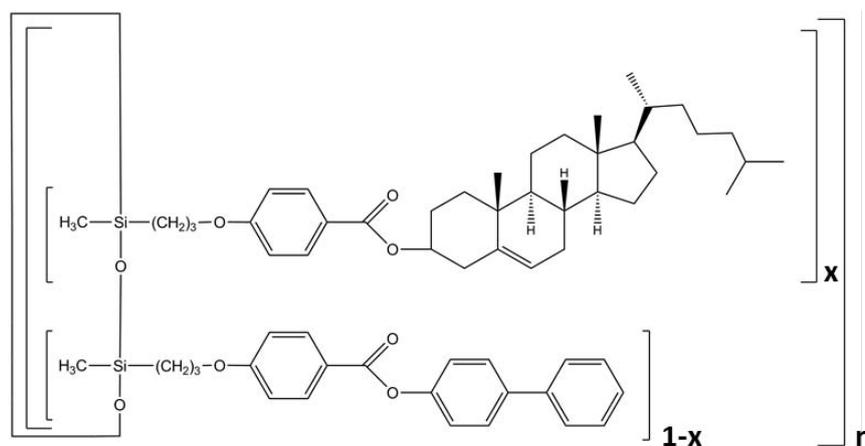


FIGURE 2.6 – Structure chimique des matériaux utilisés. La quantité x correspond à la fraction molaire en mésogène chiral, la quantité $1-x$ à celle en mésogène achiral, et n à la taille de la chaîne siloxane cyclique.

Ainsi pour le SB (avec 50% de mésogène chiral) la longueur d'onde centrale de réflexion est 450 nm tandis que pour le SR (avec 31% de mésogène chiral) elle est de 675 nm . Pour cette étude, nous avons mélangé les deux composés SB et SR dans des proportions de 40:60% en masse, de cette façon le centre de la bande de réflexion est situé au milieu du spectre visible (560 nm).

Ces matériaux vitrifiables peuvent être utilisés dans de nombreuses applications [Kreu97] : filtres optiques coupe-bande [Tsai89], réflecteurs optiques, lames à retard d'onde, dispositifs anti-photocopie des documents ou des billets de banque à l'aide de décorations cholestériques qui changent de couleur en fonction de l'angle d'observation, applications décoratives (par exemple pigments de peinture ou revêtements de voiture), incorporation de colorant pour l'émission laser [Shib03] *etc.* Notre équipe de recherche, Cristaux Liquides pour l'Optique, a déjà mené de nombreuses études sur ces matériaux : relation entre la microstructure de films cholestériques à pas variable et leurs propriétés optiques [Boud00], étude du contraste d'irradiation induit par observation par microscopie électronique en transmission [Boud01], cartographie Raman d'une structure à gradient de pas qui permet de déterminer les compositions en SB et SR et d'en déduire le pas [Bela06], modification de la couleur de réflexion par le temps de recuit [Agez11], auto-organisation de nanoparticules d'or dans ces CLCs

selon différents motifs [Bita11] *etc.*

La phase cholestérique apparaît entre 180-210°C (température de clarification) et 40-50°C (température de transition vitreuse). Il est possible de figer le film dans un état solide vitreux à l'aide d'une simple trempe thermique sur une plaque de métal après recuit. Les propriétés uniques de la couche cholestérique peuvent ainsi être étudiées à température ambiante, cela nous permettra d'avoir accès à la structure par différentes techniques de microscopie (microscopie électronique en transmission, à balayage et microscopie à force atomique).

2.2.2 Préparation du film

Nous sommes en mesure de préparer des films minces d'oligomères sur différents types de substrats : lame de verre, substrat souple, eau, surface courbe *etc* (figure 2.7).



FIGURE 2.7 – Film optique sur différents substrats. (a) Une feuille de plastique flexible - (b) un substrat solide courbe - (c) une lame de verre, c'est le cas qui correspond aux échantillons étudiés dans ce chapitre. La couleur du film dépend des conditions d'illumination.

Dans le cadre de cette étude, le film d'oligomère est confiné entre une lame de verre et une lamelle, séparées par des espaceurs afin de contrôler l'épaisseur du film. Dans ce cas nous avons utilisé des espaceurs de Mylar de $12,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous n'avons eu recours à aucun traitement de surface ni à des couches d'alignement. Les échantillons sont fabriqués à 140°C, la structure cholestérique est ensuite figée en effectuant une trempe thermique rapide par dépôt sur une plaque métallique à température ambiante. Le film passe alors d'un état fluide à un état solide vitreux, la structure cholestérique peut ainsi être étudiée à température ambiante. Les échantillons sont maintenus à basse température (2°C) pendant 15 minutes afin de faciliter le décollement de la lamelle et de favoriser l'obtention d'une interface lisse et homogène (figure 2.7c). Le film semi-libre est alors prêt pour subir un recuit à 140°C. Le temps de recuit est un paramètre clé que nous ferons varier.

2.2.3 Rappel des propriétés structurales

La figure 2.8 montre la texture polygonale à l'interface libre (interface avec l'air) après 5 heures de recuit à 140°C, suivi d'une trempe thermique à température ambiante pour figer l'organisation cholestérique. Les cellules polygonales nucléent et grandissent de façon spontanée durant le recuit. La texture polygonale est une mosaïque de cellules présentant des tailles variées (en majorité comprises entre 5 et 10 μm).

En transmission non polarisée et avec une mise au point faite sur la surface côté interface libre (figure 2.8a), chaque cellule est un polygone jaune foncé avec un point noir au

centre et des bordures jaunes brillantes. En transmission polarisée (polariseur et analyseur croisés, figure 2.8b), une croix de Malte est associée à chaque cellule polygonale, et celles-ci ont des bordures vertes brillantes. Seules les bordures des polygones réfléchissent du bleu en mode réflexion (figure 2.8c), tandis qu'en mode réflexion polarisée (figure 2.8d) la couleur bleue est aussi présente dans les polygones pour lesquels nous retrouvons un motif rappelant les croix de Malte du cas transmission polarisée.

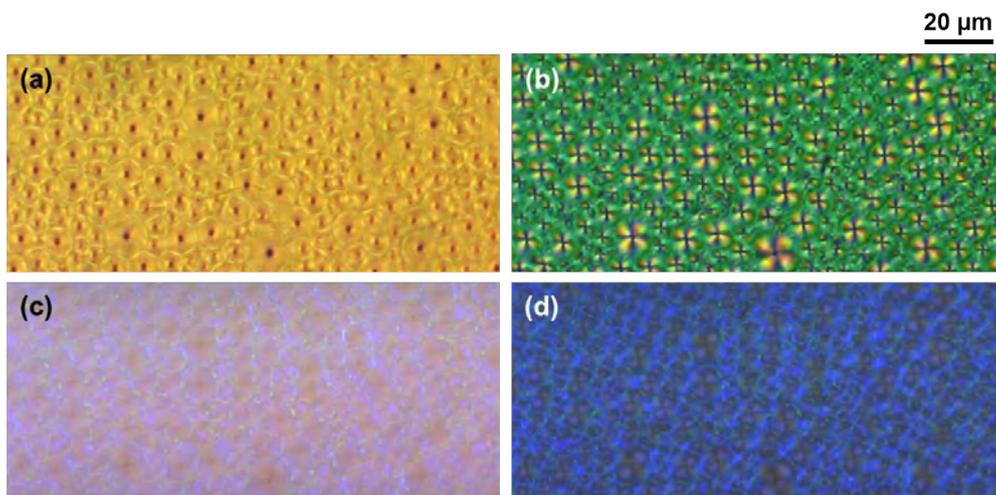


FIGURE 2.8 – Images optiques de la même zone à l'interface libre d'un échantillon après 5 heures de recuit à 140°C . (a) Transmission, lumière non polarisée - (b) Transmission, polariseurs croisés. (c) Réflexion, lumière non polarisée - (d) Réflexion, polariseurs croisés.

La structure de ces films cholestériques présentant une texture polygonale a été étudiée en détail [Agez11]. Une représentation en trois dimensions de la structure, de l'échelle macroscopique à l'échelle mésoscopique, a été obtenue en combinant des techniques d'imagerie complémentaires (2.9a). La micrographie optique met en avant la texture polygonale déjà présentée en figure 2.5. L'imagerie par microscopie à force atomique (AFM) révèle que les cellules polygonales sont des cônes convexes (ayant une hauteur comprise entre 20 et 100 nm). Le relief des polygones résulte de la compétition entre l'énergie de surface et l'énergie libre du volume. Les cônes exhibent une sous-structure en double spirale témoignant de l'adaptation du pas cholestérique. Il est courant d'observer des motifs en spirale dans les textures cholestériques que ce soit pour des matériaux synthétiques [Boul72] ou biologiques [Boul69]. Ces motifs peuvent aussi être induits par l'application d'un champ électrique [Mito92] ou par auto-organisation de nanoparticules d'or dans des cristaux liquides cholestériques [Bita11]. La connexion entre les lignes obliques de la section transverse réalisée par MET avec les doubles spirales vues par MEB est mise en évidence. L'origine du contraste sur les images MET est un contraste d'irradiation qui engendre un décapage sélectif du film cholestérique [Boud01]. Ce contraste est directement lié à la microstructure périodique de l'échantillon ; en effet le décapage sélectif permet de différencier les zones pour lesquelles les molécules sont perpendiculaires (lignes claires) ou parallèles (lignes sombres) au plan d'observation [Pier95]. L'axe hélicoïdal est partout perpendiculaire aux lignes ; la distance entre deux lignes claires (ou foncées) correspond au demi-pas de l'hélice cholestérique.

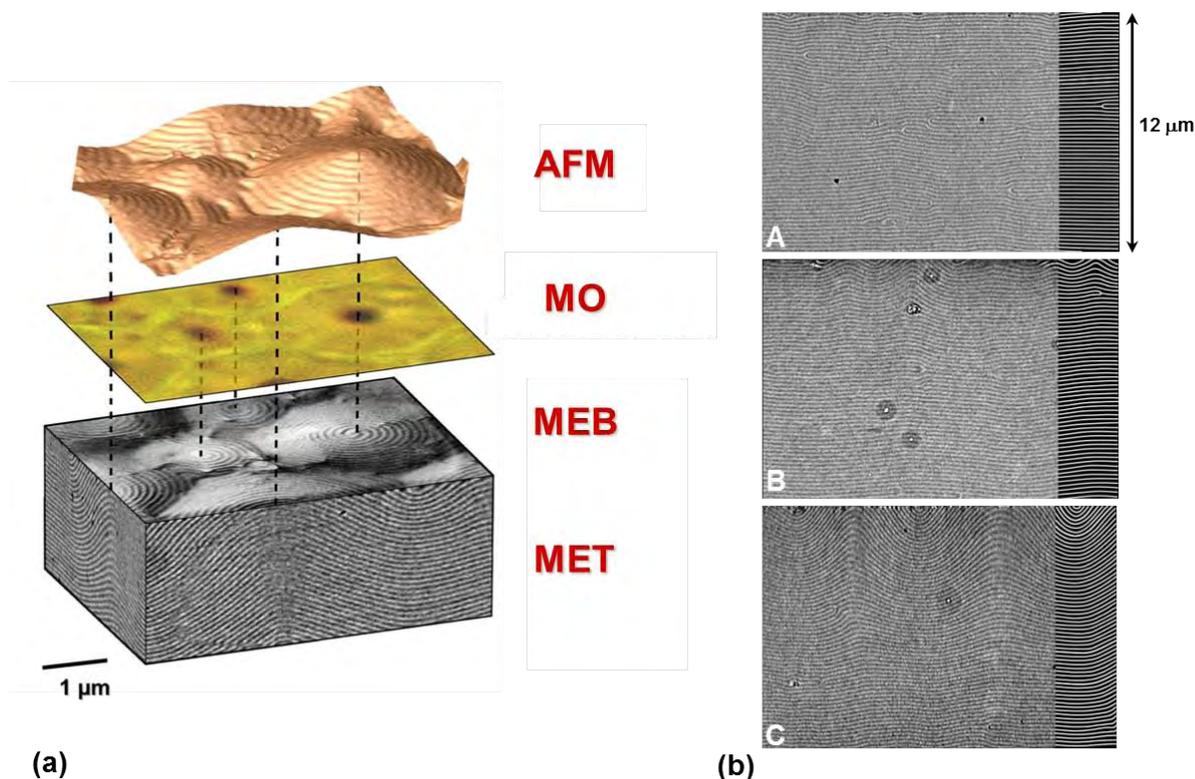


FIGURE 2.9 – Structure de la texture polygonale [Agez11]. (a) Structure 3D obtenue en combinant les techniques de microscopie suivantes : microscopie à force atomique (AFM), microscopie optique (MO) en mode transmission, microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET). Les lignes verticales en pointillés permettent de mieux visualiser la correspondance entre les centres des polygones d'une image à l'autre. (b) Images de sections transverses de la couche cholestérique réalisées par MET, pour différents temps de recuit. La partie droite de chaque image a été redessinée pour faciliter l'observation des changements dans la texture. (A) Pas de recuit ; (B) temps de recuit = 1 minute ; (C) temps de recuit = 13 heures.

Il a été montré, au sein de l'équipe, que la couleur de réflexion du film cholestérique peut être accordée en contrôlant le temps de recuit [Agez11]. Pour la première fois, la bande de réflexion est modulée en fonction d'un paramètre clé qui est le temps de recuit du film cholestérique. Ce film semi-libre, ayant une interface avec le verre et une interface avec l'air, présente un ancrage hybride. L'orientation moléculaire préférentielle est planaire (les molécules sont parallèles au substrat) à l'interface avec le verre, tandis qu'elle est homéotrope (les molécules sont perpendiculaires au plan de la couche) à l'interface libre en contact avec l'air. Un décalage vers le bleu de la bande de réflexion est causé par les changements d'orientation de l'axe hélicoïdal lors du recuit. Les sections transverses de la couche cholestérique pour différents temps de recuit permettent de visualiser la propagation de la déformation dans le volume (2.9b) quand le temps de recuit augmente. Lorsque le film n'a pas connu de recuit (2.9bA), l'organisation moléculaire est planaire suite au procédé de fabrication. La texture est faite d'une alternance périodique de lignes claires et foncées parallèles aux deux interfaces. Dès la première minute de recuit (2.9bB), les molécules en surface commencent à basculer

d'un ancrage planaire vers un ancrage homéotrope. En conséquence, les lignes commencent à onduler près de l'interface avec l'air. Proche de l'interface avec la lame de verre, les lignes sont toujours parallèles. Pour un long temps de recuit, par exemple 13 heures (2.9bC), les déformations se sont propagées dans tout le volume. Il ne reste des lignes parallèles que sur une faible épaisseur proche du verre. Il est possible de rendre compte du décalage vers le bleu observé macroscopiquement lorsque le temps de recuit augmente avec un unique paramètre : l'angle "moyen" entre la normale à la surface et l'axe hélicoïdal (plus précisément c'est l'écart type de la distribution des angles dans l'échantillon qui a été utilisé [Agez11]).

L'organisation des couches cholestériques explicitée ici n'est pas en accord avec celle proposée par Meister et al. [Meis96] (figure 2.10a, où la coupe oblique à l'interface libre est faite en interceptant un polygone entouré de texture planaire). Dans cet article les auteurs ont fait une étude de stabilité de la structure mais seulement sur un domaine unique. Ils en déduisent une représentation schématique de la structure (figure 2.10b) qui peut être trompeuse au titre de la présentation de la texture polygonale car elle offre une vision discontinue de la structure cholestérique. En effet elle montre une inclusion triangulaire dans un fond continu d'empreintes digitales qui n'a pas de réalité intrinsèque (elle est la résultante de la direction de coupe particulière). Pour pouvoir conclure sur la structure et sa stabilité il est nécessaire de tenir compte de l'interaction entre polygones. La représentation de la structure 3D (2.9a) décrit quant à elle un ensemble de polygones ainsi que leurs connexions. Ces observations montrent bien une continuité des couches cholestériques.

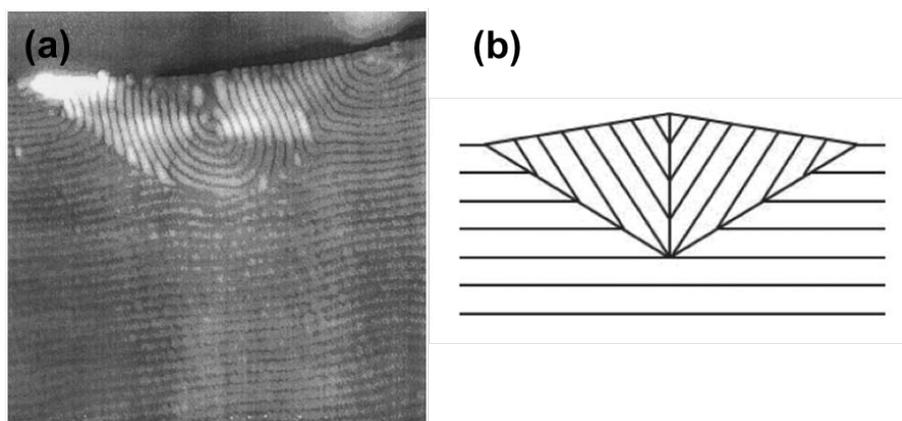


FIGURE 2.10 – Organisation des couches cholestériques proposée par Meister et al. (a) Image AFM d'une coupe oblique à l'interface libre, réalisée par ultra-microtomie. La longueur de l'image fait $7 \mu m$. (b) Représentation schématique des couches cholestériques. Images adaptées de [Meis96].

2.2.4 Dispositif expérimental

Afin d'étudier la propagation de la lumière au travers de cette structure non monotone, nous avons utilisé une technique d'investigation qui combine la spectrophotométrie et la microscopie confocale (figure 2.11). Ceci a été possible grâce au spectromètre XploRA (HORIBA

Jobin Yvon) équipé d'un microscope confocal standard. L'originalité est de faire de la microscopie confocale résolue en longueur d'onde. Un trou circulaire de 3 mm de diamètre est placé sur la source de lumière blanche à une distance de 8 cm en dessous de la couche de cristal liquide. La source peut ainsi être considérée comme ponctuelle. La lumière arrive sur la couche côté substrat (lame de verre) et la lumière transmise au travers de l'échantillon est recueillie après passage par le trou confocal.

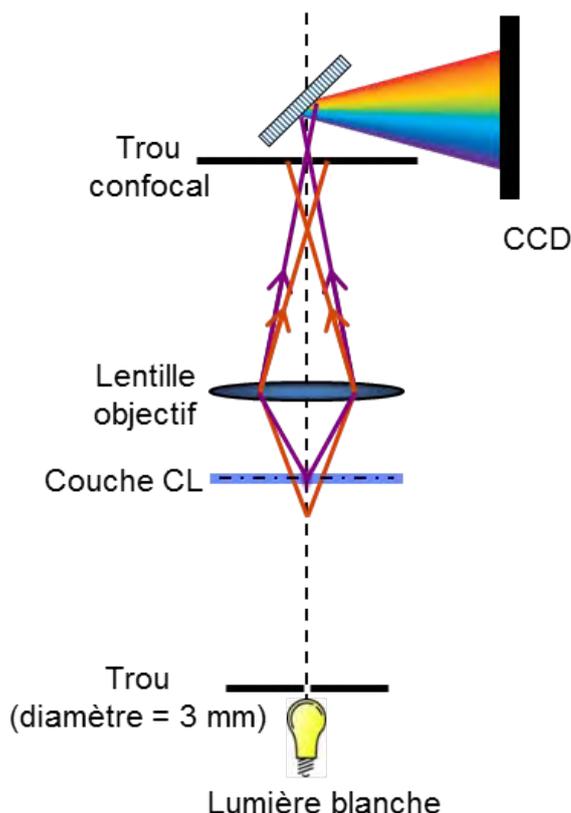


FIGURE 2.11 – Dispositif expérimental. Un trou circulaire de 3 mm de diamètre est disposé sur une source lumineuse à une distance de 8 cm sous la couche de cristal liquide. Les cartographies sont réalisées avec un pas de $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$ dans le plan XY et de $4 \mu\text{m}$ selon la direction longitudinale Z. Pour chaque position, un spectre de l'intensité lumineuse transmise en fonction de la longueur d'onde (dans le domaine du visible) est enregistré.

Nous avons réalisé des cartographies de la lumière transmise centrées sur un polygone unique (dans le plan XY c'est-à-dire le plan de la couche de CL). L'espace au dessus et en dessous de la couche a aussi été balayé. Toutes les mesures optiques ont été effectuées à température ambiante.

Pour toutes les cartographies, la taille d'un pixel a été gardée constante : $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$. Pour chaque pixel de la cartographie un spectre est enregistré (intensité de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible : de 400 à 800 nm), une cartographie est donc associée à une collection de spectres (à chaque pixel correspond un spectre de transmission). Une cartographie XY est composée de 841 (29×29) pixels, ainsi la

surface scannée de chaque cartographie est de $14,5 \times 14,5 \mu\text{m}^2$. La résolution longitudinale (Z) du microscope confocal étant de $2 \mu\text{m}$, un pixel comprend alors l'information d'un voxel (élément volumétrique) de dimensions $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Pour avoir une description 3D complète nous avons décidé de réaliser des cartographies XY pour 27 focalisations consécutives (espacées de $4 \mu\text{m}$). Nous avons ainsi balayé $104 \mu\text{m}$ dans la direction longitudinale Z .

Normalisation. Afin de normaliser les empilements de spectres (associés à chaque cartographie), il est nécessaire de faire un blanc de transmission lors de chaque campagne d'expériences. Ainsi, un spectre de la lumière blanche transmise au travers d'une lame de verre est enregistré. Il suffit ensuite de diviser chaque empilement de spectres par ce blanc. De cette manière, une échelle absolue en intensité correspondant au pourcentage de lumière transmise par unité de surface est obtenue.

Mise en forme des données. Les cartographies brutes obtenues après normalisation correspondent à un ensemble de pixels auxquels sont attribués un niveau de gris (8 bits) (figure 2.12a). Les cartographies sont ensuite lissées (lissage des pixels) et mises à la même échelle compte tenu du maximum et du minimum absolu de toutes les cartographies de la série (figure 2.12b). Ensuite l'échelle en niveaux de gris est changée en échelle en couleurs pour une meilleure lisibilité de la répartition de la lumière transmise (figure 2.12c).

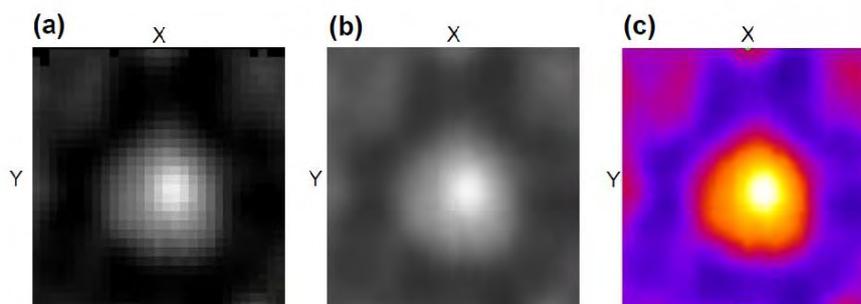


FIGURE 2.12 – Mise en forme des cartographies. (a) Cartographie brute pixelisée et en niveaux de gris. (b) Cartographie après lissage des pixels et renormalisation par rapport au minimum et maximum absolu de la série de cartographies. (c) Cartographie finale avec une échelle d'intensité en couleurs.

2.3 Résultats expérimentaux

2.3.1 Choix d'une étude dans différentes gammes spectrales

Il nous a semblé judicieux de décrire les propriétés optiques des microlentilles dans plusieurs gammes spectrales dans le domaine du visible, afin de mettre en évidence différents comportements optiques. Le spectre de réflexion (figure 2.13a) permet de déterminer la bande de Bragg (Bragg band) du cristal liquide cholestérique. C'est tout naturellement que nous avons souhaité sonder les propriétés de transmission dans cette gamme de longueur d'onde caractéristique du CLC. De plus le spectre de transmission (figure 2.13b) met en avant une bande de

transmission élevée (appelée "band edge" car située en bord ("edge") de la bande de Bragg) et pour laquelle nous isolerons aussi les propriétés optiques. La troisième gamme spectrale d'intérêt que nous appellerons "red band", car située dans le domaine spectral correspondant à la couleur rouge, est éloignée du régime de Bragg. Ainsi, pour chaque échantillon les résultats seront détaillés pour ces trois bandes spectrales.

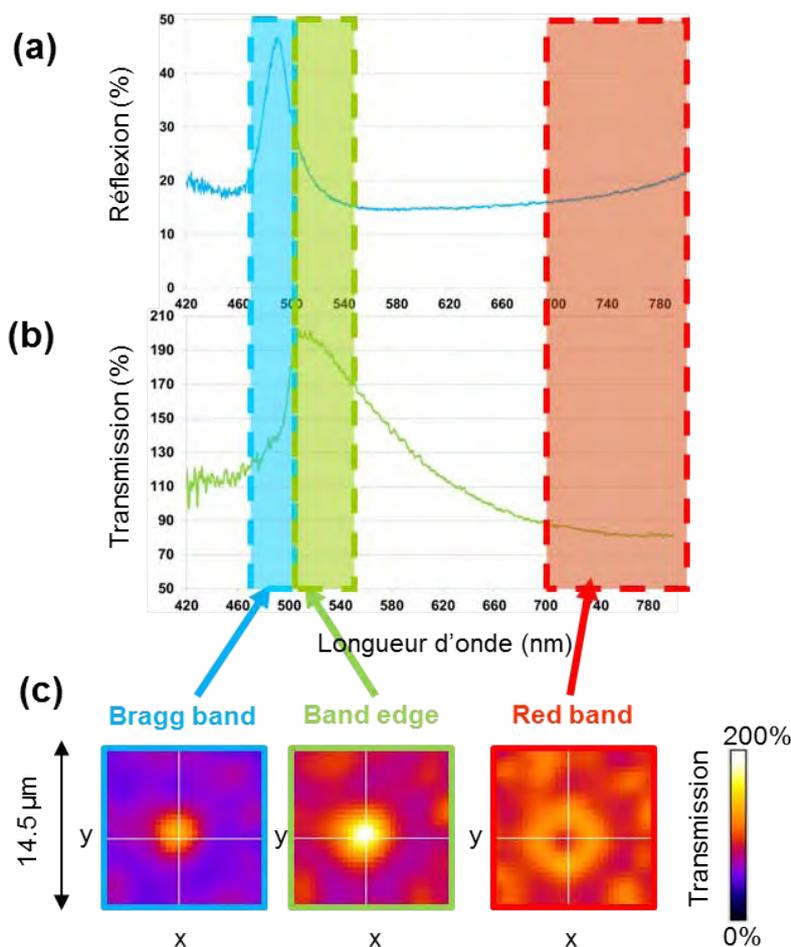


FIGURE 2.13 – Définition des trois bandes spectrales. Les propriétés optiques d'un polygone unique ont été étudiées en fonction de la longueur d'onde et ce dans trois bandes spectrales différentes. (a) Spectre de réflexion et (b) spectre de transmission, pour lesquels la bande de Bragg (rectangle bleu), le band edge (rectangle vert) et la red band (rectangle rouge) sont mis en évidence. (c) Cartographies XY de la lumière transmise dans ces trois bandes. Les croix blanches sur les cartographies indiquent le pixel associé aux spectres (a) et (b).

La bande de Bragg et le band edge subissent un décalage vers le bleu lorsque le temps de recuit augmente (figure 2.14). Ce comportement découle directement du changement, au cours du recuit, de l'orientation de l'axe hélicoïdal entre l'interface avec l'air (ancrage homéotrope) et celle avec le verre (ancrage planaire) [Agez11]. Par ailleurs, la red band est identique pour tous les temps de recuit et elle correspond à l'intervalle spectral 700-800 nm.

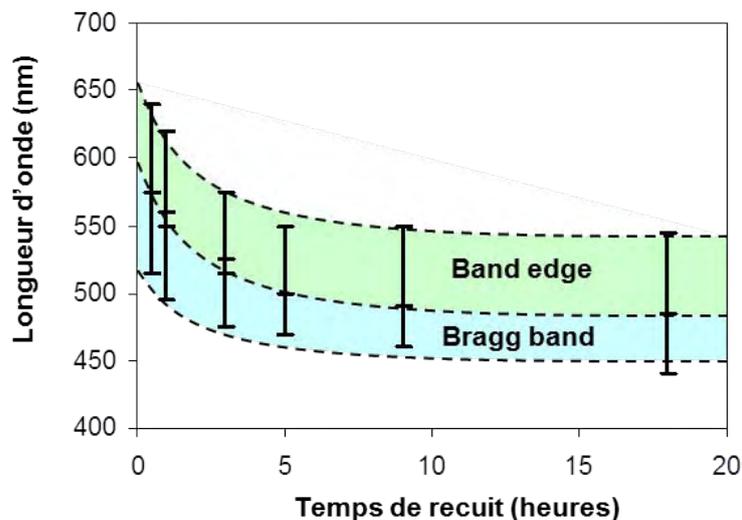


FIGURE 2.14 – Décalage vers le bleu de la bande de Bragg et du band edge au cours du processus de recuit. Les barres verticales indiquent la gamme spectrale utilisée pour définir la bande de Bragg et le band edge en fonction du temps de recuit. Après 18 heures, la couleur de réflexion ne change plus et le système est considéré comme ayant atteint un état d'équilibre.

2.3.2 Description 3D des propriétés optiques

Nous allons exposer ici la description complète des propriétés optiques 3D pour un film cholestérique semi-libre qui a connu un recuit de 5 heures à 140°C , suivi d'une trempe thermique à température ambiante (figure 2.15). La zone sondée est centrée sur un polygone unique ayant un diamètre de $11,5 \pm 1 \mu\text{m}$.

Les trois colonnes correspondent aux trois différentes bandes spectrales (Bragg band, band edge et red band). Pour une description du comportement en 3D nous présentons des cartographies XY dans le plan du film (en haut de la figure 2.15) et des sections transverses XZ et YZ (en bas de la figure 2.15). Les sections transverses sélectionnées sont celles passant par le centre du polygone. La barre d'échelle correspond au pourcentage de lumière transmise par unité de surface. La lumière étant concentrée différemment sur la surface du polygone, l'intensité lumineuse transmise peut atteindre localement des valeurs supérieures à 100%. Nous avons choisi de présenter les cartographies XY correspondant au Z pour lequel l'intensité de la lumière transmise est maximale. Ces cartographies définissent donc le plan focal de la lentille (indiqué par une ligne en pointillés sur les sections transverses XZ et YZ).

Comportements dans la bande de Bragg et le band edge

Dans la bande de Bragg et le band edge, une concentration de la lumière sous forme de spot est observée, cela traduit le comportement de microlentille du polygone. Les plans focaux sont situés en dessous de la couche de cristal liquide (représentée par un rectangle en pointillés), cela signifie donc que la distance focale est négative et que la microlentille est divergente. Le point de focalisation est une image virtuelle du point source formée par la microlentille. Les

sections transverses verticales (XZ et YZ) ont été reconstruites à partir d'un empilement de cartographies XY enregistrées pour différents Z (espacés de $4 \mu m$). Dans la bande de Bragg et le band edge, nous remarquons à l'aide de ces vues transverses, que le point focal a une symétrie cylindrique. Dans la bande de Bragg (respectivement, le band edge) la distribution radiale de l'intensité peut être ajustée par une fonction gaussienne (figure 2.16) ; l'intensité maximale atteint 290% (respectivement, 360%) et la largeur à mi-hauteur est égale à $2,5 \mu m$ (respectivement, $2,8 \mu m$). Les profils sont donnés en figure 2.16. Le niveau d'intensité du fond (c'est-à-dire autour du spot) est d'environ 50% (respectivement, 80%) et il est assez homogène.

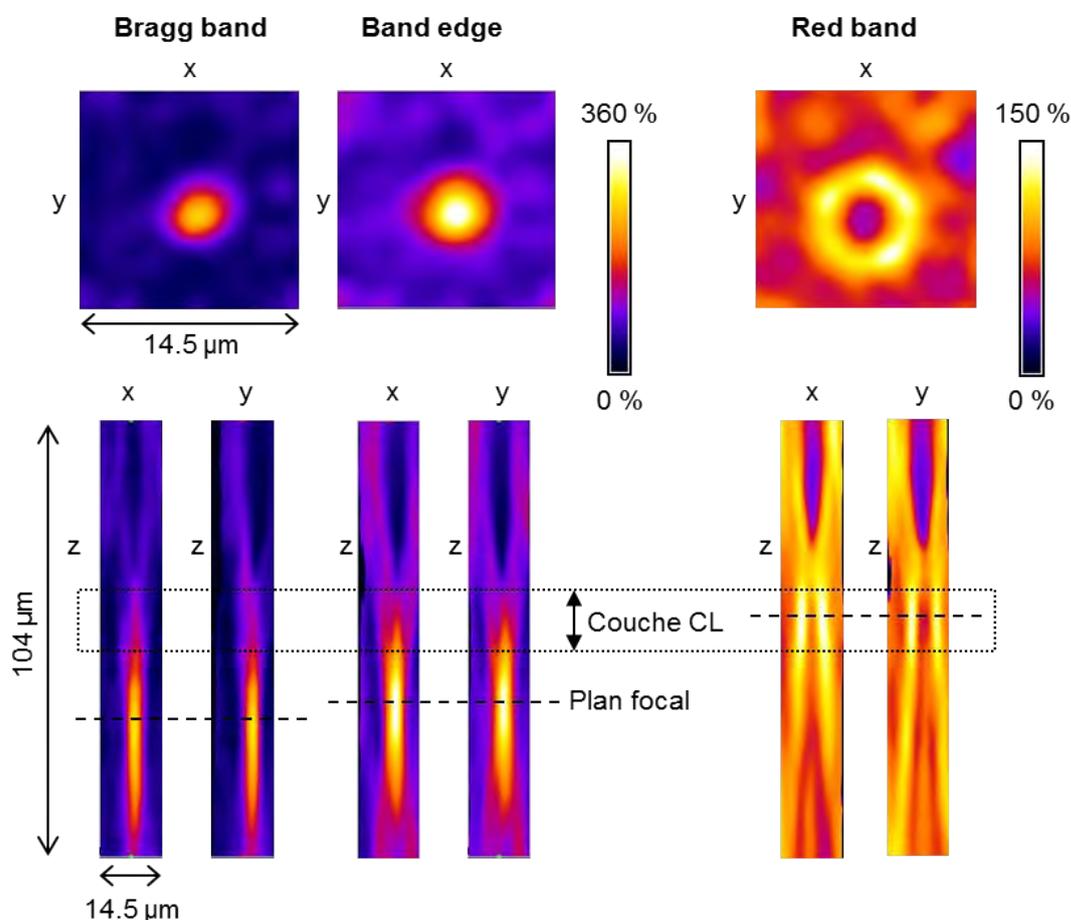


FIGURE 2.15 – Dépendance en longueur d'onde du point de focalisation. Cartographies de la lumière transmise à travers un film cholestérique (recuit pendant 5 heures à $140^{\circ}C$) dans le plan XY du film (en haut) et dans les sections transverses XZ et YZ (en bas). Trois bandes spectrales d'intérêt ont été choisies comme telles : Bragg band ($470-500 \text{ nm}$), band edge ($500-550 \text{ nm}$) et red band ($700-800 \text{ nm}$). L'échelle de couleur correspond au pourcentage de transmission par unité de surface. La position de la couche de cristal liquide est indiquée sur les sections transverses, ainsi que le plan focal à l'aide d'une ligne en pointillés. Les cartographies XY sont présentées pour le Z associé au maximum local de transmission. Les cartographies XZ et YZ ont été construites en empilant des cartographies XY pour différents Z.

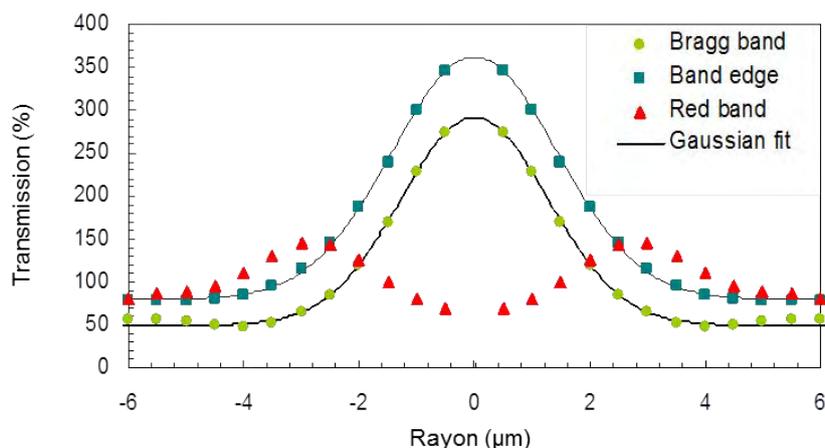


FIGURE 2.16 – Profils radiaux dans le plan focal. Tracés de la transmission normalisée et intégrée autour de cercles concentriques en fonction de la distance à l’axe optique (qui correspond au centre du polygone). Le taux de transmission à une distance donnée du centre représente la somme de la valeur des pixels de la cartographie XY autour d’un cercle. Ce cercle est centré sur l’axe optique, et son rayon est la distance à cet axe. Le taux de transmission intégré est divisé par le nombre de pixels du cercle, afin d’obtenir des valeurs normalisées comparables entre elles. Les points décrivent les valeurs expérimentales pour la bande de Bragg (cercles verts), le band edge (carrés bleus) et la red band (triangles rouges). Les lignes continues correspondent aux ajustements gaussiens.

Une des différences notables dans les comportements optiques dans la bande de Bragg et le band edge est la taille du spot lumineux. En effet pour un même polygone (une même microlentille) celui-ci sera moins étendu dans la bande de Bragg. La deuxième différence significative, entre ces deux gammes spectrales, est le niveau d’intensité du spot de focalisation (plus intense dans le band edge). En effet dans la bande de Bragg, 50% de l’intensité lumineuse incidente est réfléchi. Une étude en lumière incidente polarisée circulairement (figure 2.17, colonne de gauche) montre que les taux de transmission sont très différents suivant que l’onde incidente possède le même sens d’hélicité que la structure (en l’occurrence, gauche, figure 2.17e) ou de sens opposé (droite, figure 2.17c). Ainsi, dans la bande de Bragg, les performances maximales en terme d’intensité du point de focalisation sont atteintes pour une lumière incidente droite avec un taux de transmission de 362% au centre du spot. Dans le band edge la polarisation circulaire de la lumière n’a pas d’influence notable sur le spot de focalisation (figure 2.17d et f).

Comportement dans la red band

Dans la red band, le comportement de mise en forme de la lumière change radicalement. Le plan focal est désormais situé dans la couche CL et l’intensité maximale de lumière transmise est distribuée selon un anneau (donut) entourant le centre du polygone (figure 2.15, en haut de la colonne de droite). Les sections transverses XZ et YZ montrent que la lumière est guidée à travers l’échantillon le long d’un cylindre creux ayant un diamètre moyen d’environ $6 \mu\text{m}$. Le niveau d’intensité est très faible au centre du polygone.

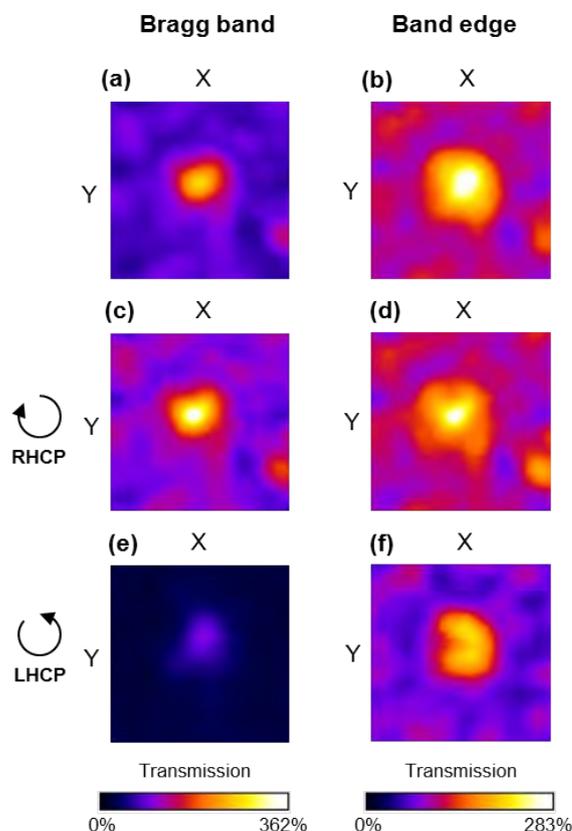


FIGURE 2.17 – Dépendance en polarisation des performances de focalisation. Profils d'intensité de la lumière transmise lorsque la lumière incidente est : (a-b) non polarisée ; (c-d) polarisée circulairement droite ; (e-f) polarisée circulairement gauche. La polarisation circulaire est obtenue en combinant un polariseur linéaire et une lame quart d'onde. Le taux de transmission dans la bande de Bragg est très faible (e) lorsque la lumière est polarisée dans le même sens (gauche) que celui de l'hélice. Lorsque la lumière incidente est polarisée dans le sens opposé (droite), la taille du spot de focalisation est plus petite que dans le band edge. Quand la lumière incidente n'est pas polarisée l'efficacité maximale est obtenue dans le band edge (b).

Ce profil singulier de la lumière est le même dans toute l'épaisseur de la couche CL, le matériau agit donc comme un sélecteur de mode de propagation. Dans cette bande particulière, nous avons analysé en polarisation la lumière transmise (figure 2.18) dans le plan XY. La lumière incidente n'est pas polarisée. Si la lumière est analysée horizontalement (X) seuls les lobes de l'anneau dans la direction X sont visibles (figure 2.18b), de même quand elle est analysée verticalement (Y) seuls les lobes dans la direction Y apparaissent (figure 2.18d). Il en va de même pour une lumière analysée dans des directions intermédiaires, par exemple pour une polarisation à 45° ou 135° (figure 2.18c et e). Nous avons ainsi mis en évidence la distribution radiale des états de polarisation de ce mode "donut".

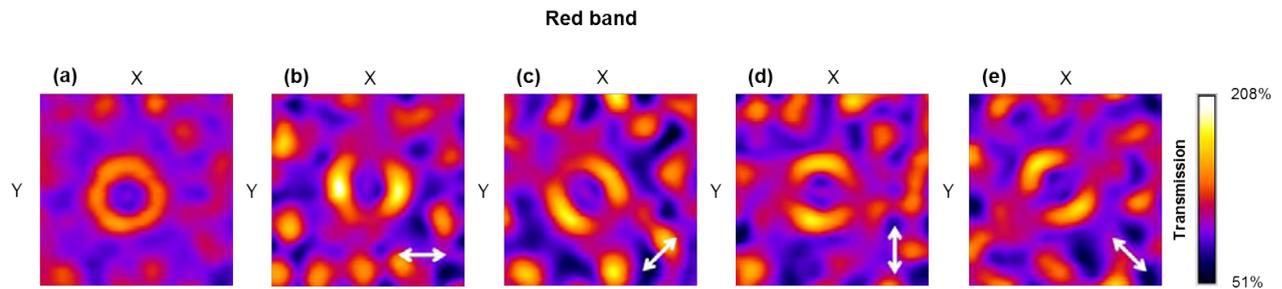


FIGURE 2.18 – Mise en évidence de l'état de polarisation radiale du donut. Profils d'intensité de la lumière transmise au niveau du plan focal et dans la red band : (a) sans analyseur ; (b) analyseur linéaire en X ; (c) analyseur tourné à 45° ; (d) analyseur linéaire en Y ; (e) analyseur tourné à 135° . La lumière incidente est non polarisée. La couche a connu un recuit de 5 heures à 140°C . Le long du donut la polarisation est colinéaire à k_\perp , où k_\perp est la composante orthogonale du vecteur d'onde du réseau de Bragg.

2 modes de focalisation : spot et donut

Les deux types de focalisation (spot et donut) peuvent être assimilés à des modes de Laguerre-Gauss LG_p^l qui sont des modes propres d'une cavité laser (figure 2.19). Ces modes possèdent une symétrie cylindrique et sont caractérisés par deux indices p et l : p est un entier positif ou nul et l est un entier relatif appelé charge topologique (si il est différent de zéro l'intensité au centre du mode est nulle). Le spot a une géométrie transverse assimilable au mode TEM_{00} (mode 00 sur la figure 2.19). Quant au donut, compte tenu de ses distributions d'intensité et de polarisation, il est assimilable au mode de charge topologique $l = 1$ (mode 10 sur la figure 2.19).

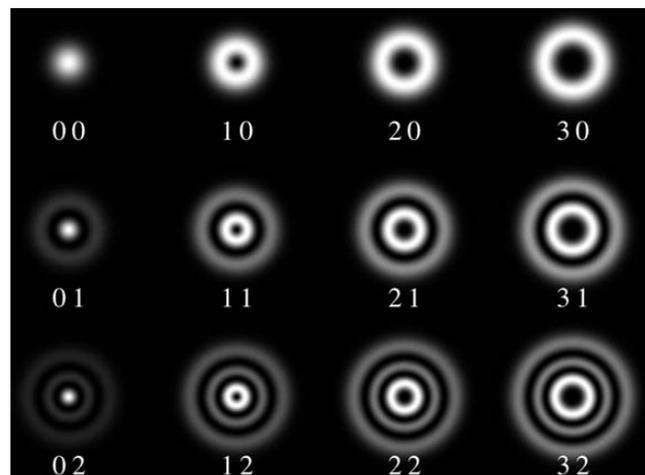


FIGURE 2.19 – Distribution spatiale de l'énergie pour les modes de Laguerre-Gauss. Sous chaque mode sont indiqués les deux indices caractéristiques : le premier est l'indice l et le deuxième l'indice p .

Être capable de générer ce type de mode de propagation ayant la forme d'un donut et une polarisation radiale est particulièrement intéressant du fait des nombreuses applications qui en découlent : la microscopie à déplétion par émission stimulée super-résolue [Neup13], le piégeage optique [Ashk70] ou encore les expériences avec des atomes froids (piégeage [Kuga97], guidage [Schi98] ou transfert de moment angulaire orbital [He95]).

La mise au point de la microscopie à déplétion par émission stimulée (ou STED pour STimulated Emission Depletion) a été récompensée du prix Nobel de chimie en 2014 [Hell94]. C'est une technique de microscopie confocale à fluorescence et à balayage. L'innovation, qui permet de repousser les limites imposées par la diffraction, repose sur l'utilisation de deux faisceaux lasers : un faisceau d'excitation (utilisé en microscopie à fluorescence "classique" ; figure 2.20a à gauche) et un faisceau de déplétion en forme de donut (figure 2.20a au centre). Le laser de déplétion ou laser STED induit une transition par émission stimulée et vide l'état excité avant que la fluorescence n'ait lieu. Ce laser inhibe ainsi la fluorescence dans les zones périphériques du faisceau d'excitation. La fluorescence résultante est donc limitée spatialement par le faisceau de déplétion (figure 2.20a à droite). Cette astuce ne suffit pas pour outre passer la limite de diffraction car les faisceaux sont eux-mêmes limités par la diffraction. Cependant la taille de la tâche lumineuse diminue lorsque l'intensité du faisceau de déplétion augmente (figure 2.20b) et c'est cela qui permet d'améliorer la résolution et ainsi aboutir à une technique de microscopie optique "super-résolue".

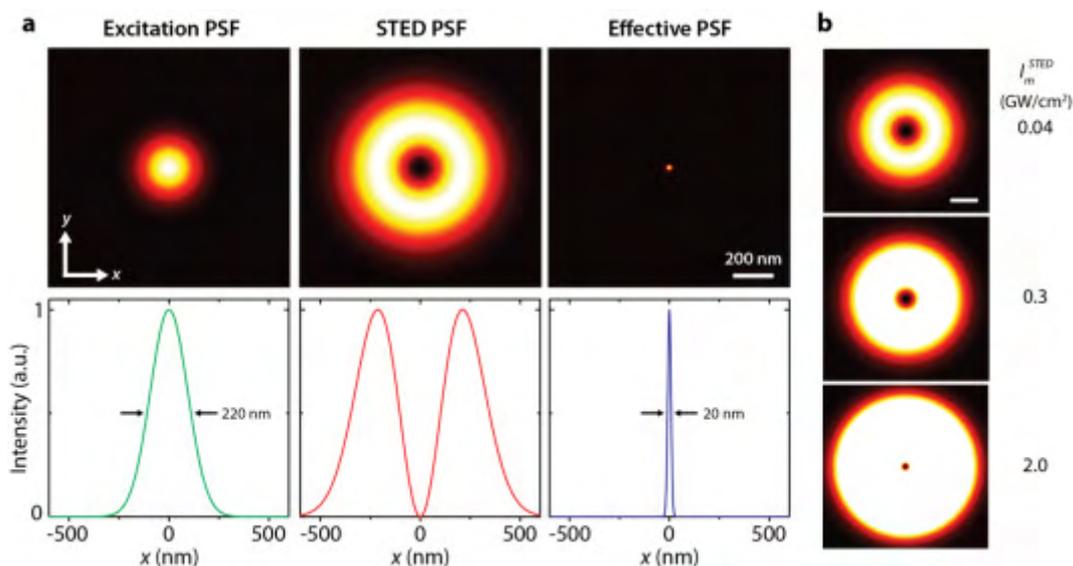


FIGURE 2.20 – Microscopie à déplétion par émission stimulée. (a) Principe de la microscopie STED. A gauche : faisceau d'excitation et son profil. Au centre : faisceau de déplétion et son profil. A droite : fluorescence résultante et son profil. (b) Dépendance entre l'intensité du faisceau de déplétion et la résolution finale. Figure provenant du site de l'Université Nationale de Séoul.

Dans les expériences de piégeage d'atomes froids et de piégeage optique, la même idée est exploitée. En utilisant un faisceau ayant la forme d'un donut, les atomes (ou les particules) sont piégés dans le centre du donut, et la force exercée par l'anneau de lumière contraint à y rester. En plus de la réalisation de piège il a été montré que les atomes froids (ou les

particules) peuvent être guidés le long du centre du faisceau en forme de donut [Schi98]. Une onde est caractérisée par un moment angulaire qui se décompose en un moment angulaire de spin (associé à la polarisation de l'onde) et un moment angulaire orbital (associé à la distribution spatiale du champ électrique). Il est possible de transférer le moment angulaire orbital du mode de Laguerre-Gauss vers la matière. Par exemple pour des particules piégées au centre d'un mode donut, celles-ci vont se mettre à tourner sur elles-mêmes dans le sens imposé par l'hélice du mode [He95].

Il existe différentes méthodes assez complexes pour générer des modes LG_0^l comme la méthode intracavité [Harr94], l'utilisation de lentilles cylindriques [Bei93], de lame de phase en spirale (SPP pour Spiral Phase Plates) ou de gouttes de cristal liquide [Bras09]. Nous avons mis en évidence une méthode alternative qui permet d'obtenir un faisceau en forme de donut avec une polarisation radiale très simplement.

2.3.3 Etude de l'influence du temps de recuit

Après avoir étudié en détail les propriétés optiques pour un temps de recuit donné (5 heures) nous allons désormais regarder quelle est l'influence du temps de recuit sur les performances de focalisation.

La figure 2.21 présente la distribution spatiale de l'intensité lumineuse transmise dans le plan XY pour différents temps de recuit (de 30 minutes à 18 heures) et dans les trois bandes spectrales précédemment définies. Rappelons que la bande de Bragg subit un décalage vers le bleu de 515-575 nm (pour 30 minutes de recuit) à 440-485 nm (pour 18 heures de recuit) (figure 2.14). Dans cette bande (colonne de gauche) et pour 30 minutes de recuit la lumière transmise est homogène et un faible profil d'intensité en forme d'anneau commence à émerger. Dès une heure de recuit la formation d'un spot lumineux au centre du polygone est initiée. Les performances de focalisation (c'est-à-dire l'intensité du spot central) vont s'améliorer au-delà d'une heure de recuit et augmenter avec le temps de recuit. Pour un temps long (typiquement supérieur à 10 heures), la structure cholestérique n'évolue plus et l'effet optique arrive à saturation. Dans le band edge, le scénario est pratiquement similaire. Les différences notables sont que le spot brillant prend forme pour un temps de recuit plus élevé (3 heures) et que le taux de transmission est plus intense comme nous l'avons expliqué au paragraphe 2.3.2. Dans la red band, la répartition de la lumière en forme de donut s'observe dès 30 minutes de recuit et elle sera la même pour tous les temps de recuit.

Nous avons ici montré qu'il est possible d'optimiser les performances de focalisation des microlentilles en fonction du temps de recuit. En changeant le temps de recuit c'est la structure interne du film cholestérique qui est modifiée, plus précisément lorsque le temps de recuit augmente les déformations (et le changement d'orientation de l'axe hélicoïdal) se propagent dans le matériau (de la surface libre vers le volume). Les performances de focalisation maximales sont obtenues pour des temps de recuit supérieurs à 3 heures.

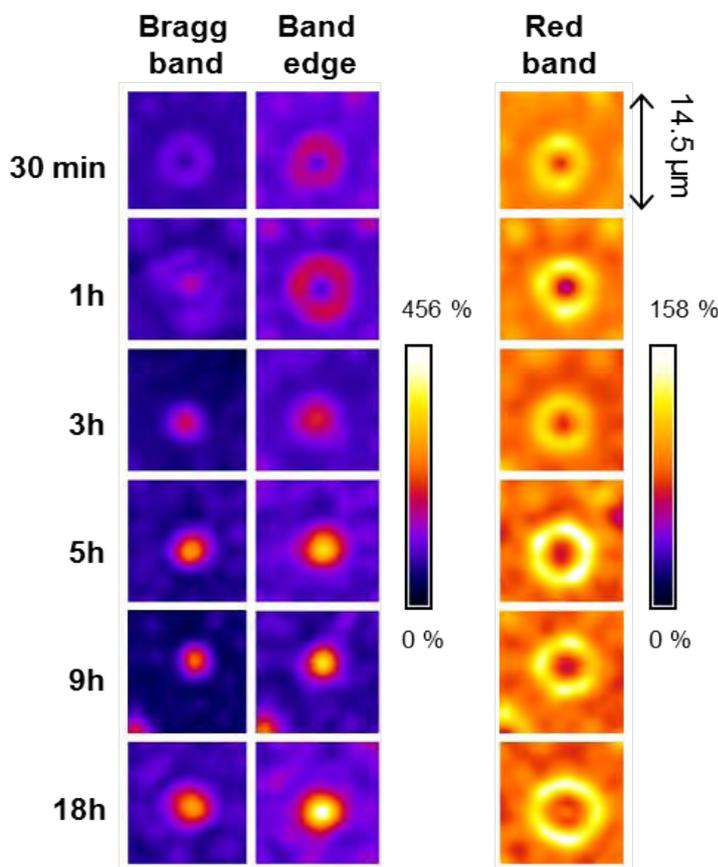


FIGURE 2.21 – Influence du temps de recuit. Présentation des cartographies XY de la lumière transmise dans le plan focal pour des temps de recuit allant de 30 minutes à 18 heures pour les trois bandes spectrales d'intérêt. L'échelle est différente entre les deux gammes spectrales avec spot (bande de Bragg et band edge) et celle avec donut (red band) afin de permettre une meilleure lisibilité de la répartition lumineuse.

2.3.4 Formation d'une image

Dans la gamme du red band, la structure sélectionne un mode de propagation tubulaire dans l'épaisseur du CL. Dans la bande de Bragg et le band edge, le spot est l'image de la source ponctuelle à travers la microlentille. Afin de s'assurer que le plan d'observation est bien le conjugué du plan de la source, nous avons remplacé la source ponctuelle par un pochoir avec la lettre "F" (d'une hauteur de 2 cm) dans le montage (figure 2.22a). L'image virtuelle ainsi formée à travers la microlentille (figure 2.22b) et présentée en figure 2.22c est enregistrée par le biais de la lentille objectif du microscope. La taille de l'image est d'environ 6 μm et l'épaisseur de la petite barre du "F" est de l'ordre de 1 μm . A cette échelle la limite imposée par la diffraction ne permet pas d'obtenir une image avec des bords bien résolus.

En séparant les trois canaux RGB de la caméra 3-CCD utilisée pour enregistrer l'image, nous remarquons que la quasi-totalité de l'information est contenue dans le canal vert (figure 2.22d). En plus de se comporter comme une microlentille, un polygone est aussi un filtre de couleur. Technologiquement il est très intéressant d'avoir un matériau qui combine les fonctions de microlentille et filtre de couleur.

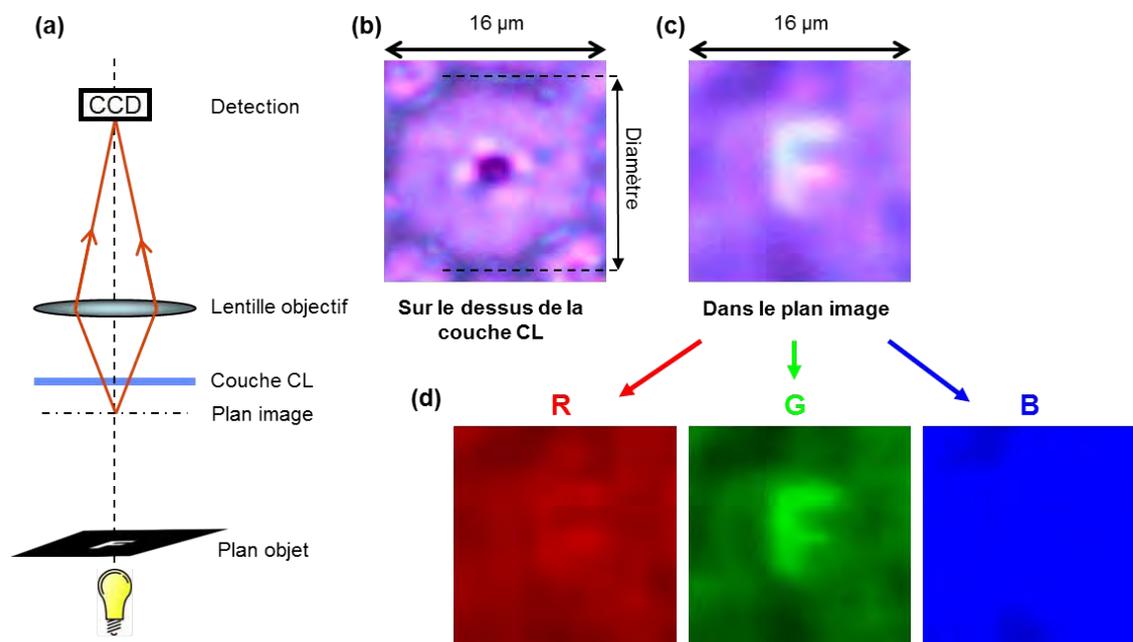


FIGURE 2.22 – Imagerie sélective en longueur d’onde. (a) Dispositif expérimental utilisé pour enregistrer l’image optique d’un objet "F" au travers (b) d’une microlentille unique. Le "F" a une hauteur de 2 *cm* et est positionné à 8 *cm* de la couche. (c) L’image virtuelle située en dessous de la couche est enregistrée sur la caméra CCD par le biais de la lentille objectif du microscope confocal. (d) Mise en évidence de la propriété de filtre coloré de la microlentille ; les trois images correspondent aux 3 canaux RGB 8-bit de l’image (c) en couleur 24-bit.

Un paramètre important pour la formation d’image est la distance focale. Dans ce cas de microlentilles cholestériques, la distance focale varie linéairement avec le diamètre du polygone (plus précisément le diamètre du cercle circonscrit au polygone). Plus ce diamètre est grand plus la distance focale est longue comme en atteste le graphe de la figure 2.23.

Kim et al. constatent aussi une augmentation de la distance focale lorsque le diamètre augmente dans le cas de réseau de microlentilles moulé à partir d’un réseau de microlentilles en cristal liquide smectique [Kim10]. Dans ce cas la taille des microlentilles est directement liée à l’épaisseur de la couche CL. Toutefois la relation entre taille d’une microlentille et distance focale n’a pas été quantifiée. La distance focale d’une microlentille en cristal liquide peut aussi être contrôlée via l’application d’un champ électrique [Sato99].

Pour illustrer cette dépendance entre diamètre de la lentille et distance focale, nous avons enregistré des images optiques pour différentes focalisations (figure 2.24). Nous avons volontairement choisi une zone avec une grande diversité en tailles de polygone. En partant d’en dessous de l’échantillon (car la distance focale est négative) et en se rapprochant progressivement de la surface nous voyons les différentes lettres F apparaître. En premier ce sont celles formées par les plus grosses lentilles qui sont visibles (figure 2.24a à c) puis celles formées par les lentilles de plus petite taille (figure 2.24d à f). Finalement les dernières images (figure 2.24g et f) correspondent à une mise au point sur la surface de l’échantillon (interface avec l’air).

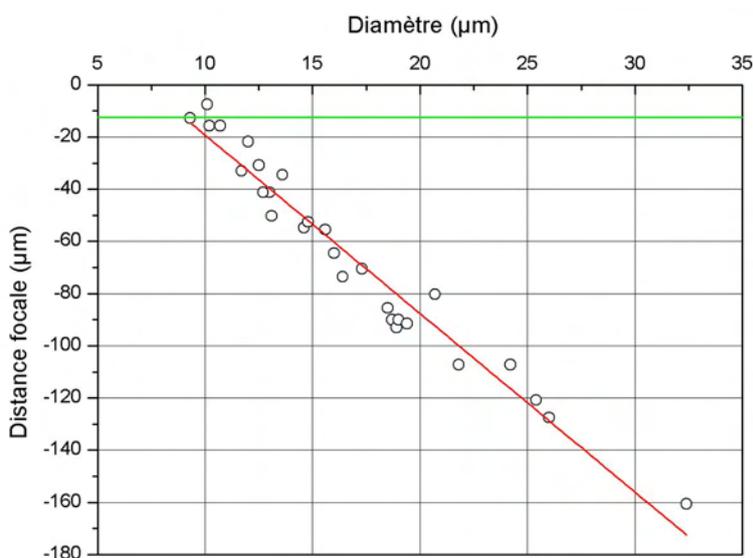


FIGURE 2.23 – Variation de la distance focale de la microlentille en fonction du diamètre du polygone (5 heures de recuit à 140°C et épaisseur = $12,5 \mu\text{m}$). La ligne rouge correspond à l'ajustement linéaire et la ligne verte indique la limite inférieure de l'échantillon.

2.3.5 Caractérisation des microlentilles

Dans cette partie différentes caractérisations des microlentilles seront détaillées : effets de taille des polygones, de l'épaisseur du film cholestérique et du diamètre du diaphragme.

Effet de taille des polygones

Cette étude a été menée pour un temps de recuit fixé à 5 heures. Nous avons choisi ce temps afin d'optimiser les performances optiques, c'est-à-dire avoir un spot de focalisation bien formé et intense (figure 2.21). Dans un premier temps une analyse de la distribution en taille des polygones a été effectuée. Pour cela nous avons réalisé une décomposition de Voronoï à partir d'une image optique de la texture polygonale (figure 2.25a). En pointant le centre de chaque polygone et à l'aide de la méthode de Voronoï¹ nous obtenons un pavage retraçant le contour de chaque cellule (figure 2.25b). Cette méthode suppose que la frontière entre deux cellules de Voronoï adjacentes (associées à deux centres distincts) se situe forcément sur la médiatrice qui sépare les deux centres. Nous avons utilisé un plugin sous GIMP qui détermine les médiatrices de chaque couple de points. Nous pouvons noter que ce pavage n'est pas parfaitement régulier et qu'il existe des polygones de différentes tailles. Un histogramme permettant de visualiser la dispersion en taille a été réalisé à l'aide de l'analyse granulométrique du logiciel ImageJ (figure 2.25c). Le diamètre moyen des polygones est de $5 \mu\text{m}$ mais celui-ci est compris entre $2,5$ et $8 \mu\text{m}$. Nous avons choisi une zone avec une texture polygonale assez régulière mais il est possible d'observer ponctuellement de très gros polygones atteignant jusqu'à 35 micromètres. Comme nous le verrons dans un paragraphe suivant, cette distribution en taille dépend de l'épaisseur du film cholestérique, dans ce cas elle est de $12,5 \mu\text{m}$.

¹Dans la méthode de Voronoï le centre (appelé site ou germe) n'est pas nécessairement au centre de la cellule de Voronoï.

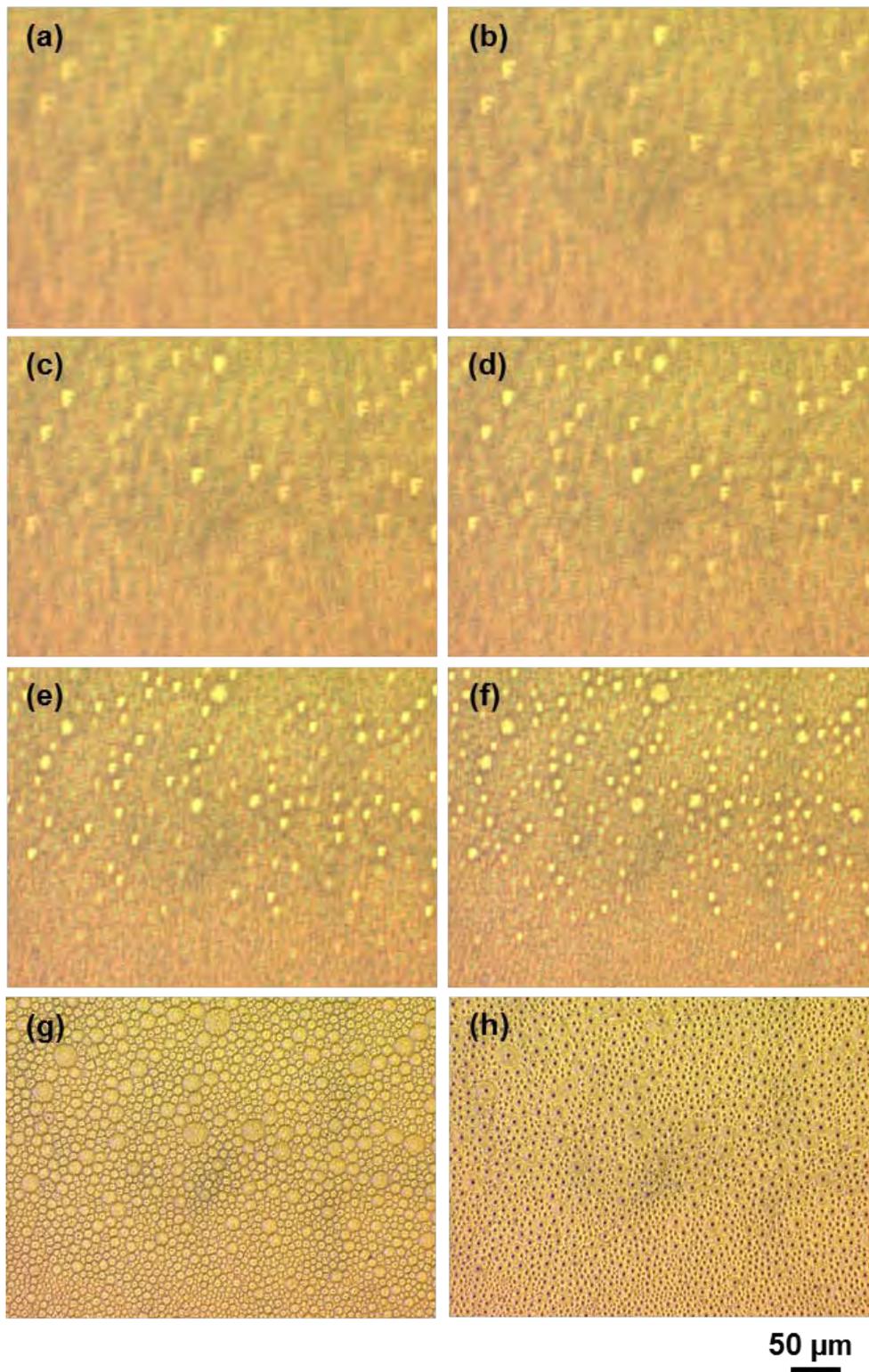


FIGURE 2.24 – Images optiques (mode transmission, lumière non polarisée) des lettres "F" formées par des microlentilles de différentes tailles. De (a) à (h) la focalisation est faite en se rapprochant de l'interface air/cristal liquide en provenance du côté lame de verre.

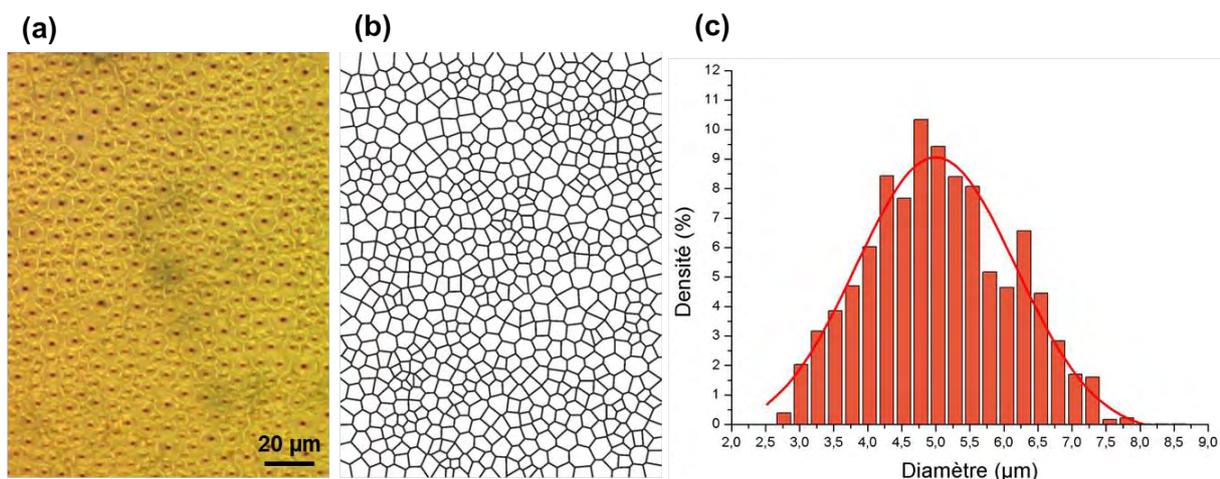


FIGURE 2.25 – Analyse de la distribution en taille des polygones sur un échantillon ayant connu 5 heures de recuit (épaisseur = $12,5 \mu\text{m}$). (a) Image optique de la microtexture polygonale (mode transmission, lumière non polarisée) - (b) Chemin de Voronoï correspondant à l'image optique (a) - (c) Histogramme montrant la distribution de la taille des polygones avec ajustement gaussien (courbe rouge).

L'influence du diamètre d'une microlentille sur la taille du spot de focalisation a été sondée. En regardant uniquement les images optiques (en mode transmission) nous avons l'impression que la taille du spot de focalisation augmente avec le diamètre (figure 2.26). Pour vérifier ce comportement, un échantillon ayant connu un recuit de 5 heures à 140°C a été utilisé. Les cartographies de transmission ont été réalisées dans les mêmes conditions mais pour des microlentilles de tailles différentes.

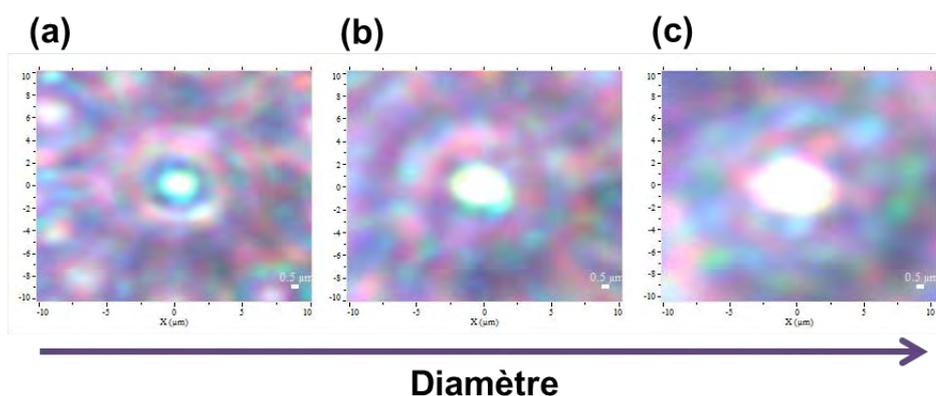


FIGURE 2.26 – Images optiques (mode transmission, lumière non polarisée) du spot de focalisation (au niveau du point focal) pour différentes tailles de polygones : (a) $12 \mu\text{m}$ - (b) $14 \mu\text{m}$ - (c) $17 \mu\text{m}$.

Le diaphragme placé sur la source a un diamètre de $2,5 \text{ mm}$. Les cartographies présentées sont celles correspondant à la gamme du band edge ($500\text{-}550 \text{ nm}$) (figure 2.27). Cette

gamme spectrale est la plus pertinente pour cette étude car c'est celle pour laquelle le spot de focalisation est le plus intense et le plus étendu spatialement. Les cartographies mettent en évidence des spots de focalisation de même taille, en particulier dans le cas où chaque cartographie a son échelle propre (figure 2.27a à e).

Ainsi le diamètre du spot de focalisation n'augmente pas lorsque le diamètre du polygone augmente. En effet chaque lentille permet de former l'image du point source, cette image est le point de focalisation et il a la même taille indépendamment du diamètre de la lentille.

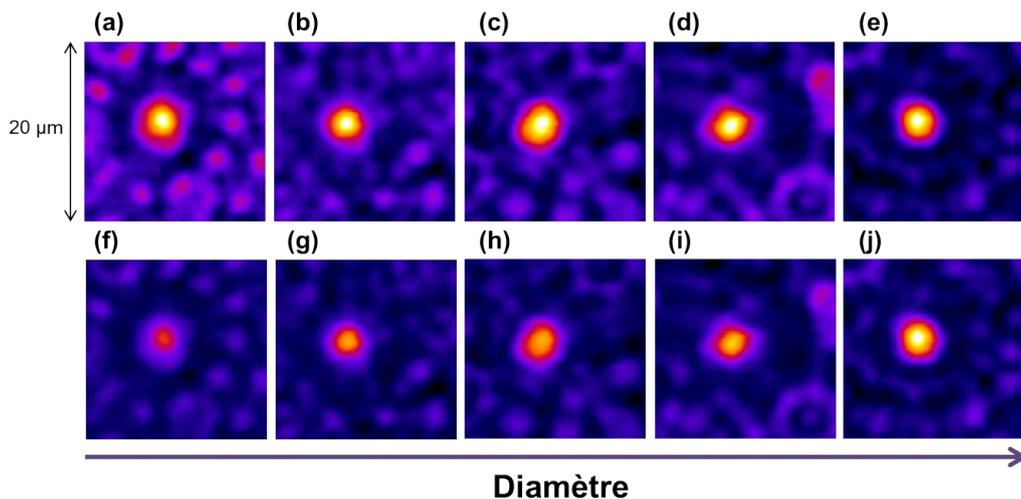


FIGURE 2.27 – Influence de la taille de la microlentille dans le band edge. Série de cartographies avec les mêmes conditions expérimentales pour différentes tailles de polygones : (a) et (f) : $8,5 \mu m$ - (b) et (g) : $9,9 \mu m$ - (c) et (h) : $10 \mu m$ - (d) et (i) : $10,4 \mu m$ - (e) et (j) : $11,25 \mu m$. De (a) à (e) : chaque cartographie a une échelle propre avec son maximum respectif. De (f) et (j) : l'échelle est commune à toutes les cartographies, le maximum est de 468%.

En définissant une échelle commune à toutes les cartographies (figure 2.27f à j), nous constatons que le maximum de lumière transmise est influencé par le diamètre du polygone. En effet si la taille du spot de focalisation n'est pas modifiée lorsque le diamètre de la lentille augmente, l'intensité maximale du spot l'est. Plus la microlentille est grande plus elle va collecter de lumière. Ce phénomène explique aussi pourquoi nous avons l'impression que la taille du spot augmente sur les images optiques (figure 2.26), ceci provient d'un effet de saturation sur l'image lié à l'intensité lumineuse très élevée.

Pour des diamètres compris entre 7 et $12 \mu m$, une dépendance quasi-linéaire entre l'intensité transmise maximale et le diamètre des microlentilles est observée (figure 2.28). Cette dépendance n'est pas vraie pour tous les diamètres, pour de plus gros polygones (diamètre supérieur à $13 \mu m$) un effet de saturation se produit : l'intensité n'augmente plus. Plus le diamètre d'une microlentille est grand plus celle-ci va collecter de la lumière, jusqu'à atteindre un seuil d'intensité maximale transmise.

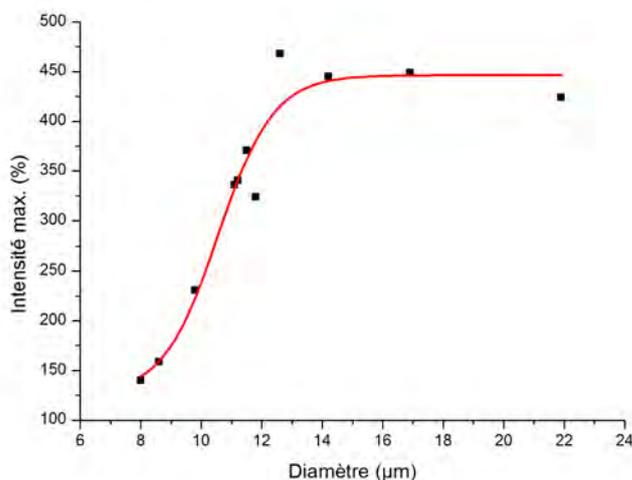


FIGURE 2.28 – Variation de l'intensité transmise maximale en fonction du diamètre de la microlentille, dans le band edge. La courbe en rouge correspond à un ajustement par une fonction sigmoïde.

Il est intéressant de noter que la valeur du diamètre seuil ($13 \mu m$) correspond à l'épaisseur du film cholestérique. Il semblerait que lorsque le diamètre d'une lentille est supérieur ou égal à l'épaisseur du film, la quantité de lumière collectée ne peut plus augmenter. Pour valider ou non cette hypothèse il faudrait faire ces mesures pour d'autres cas d'épaisseur.

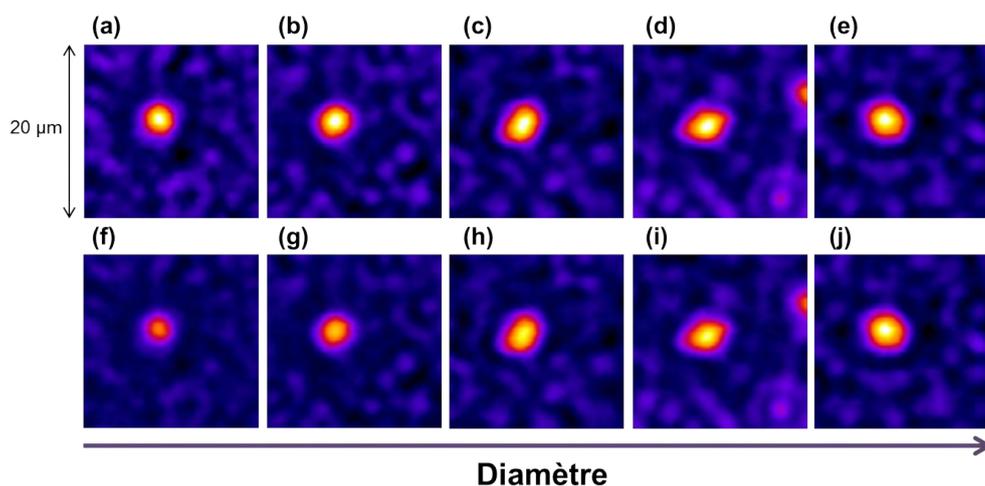


FIGURE 2.29 – Influence de la taille de la microlentille dans la bande de Bragg. Série de cartographies avec les mêmes conditions expérimentales pour différentes tailles de polygones : (a) et (f) : $8,5 \mu m$ - (b) et (g) : $9,9 \mu m$ - (c) et (h) : $10 \mu m$ - (d) et (i) : $10,4 \mu m$ - (e) et (j) : $11,25 \mu m$. De (a) à (e) : chaque cartographie a une échelle propre avec son maximum respectif. De (f) et (j) : l'échelle est commune à toutes les cartographies, le maximum est de 299%.

L'étude dans la bande de Bragg ne montre pas de différence significative à part, comme nous l'avons déjà souligné, un spot moins intense et moins étendu spatialement (figure 2.29).

En revanche dans la red band le comportement est intéressant car dans cette gamme spectrale la taille du donut et de son centre dépendent de la taille de la microlentille. Plus précisément lorsque le diamètre du polygone augmente le diamètre du donut augmente (figure 2.30). Le centre du donut, où se produit une extinction de la transmission, voit son diamètre croître lorsque le diamètre du polygone augmente.

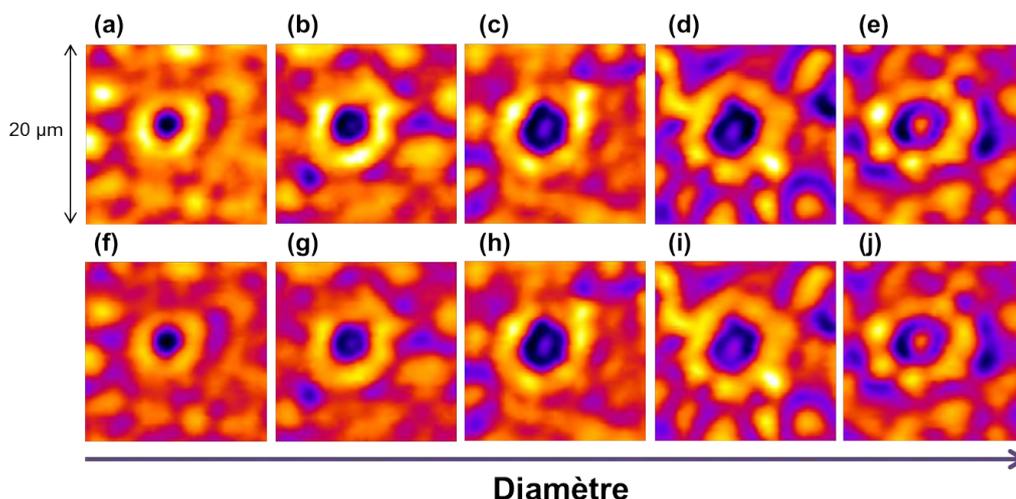


FIGURE 2.30 – Influence de la taille de la microlentille dans la red band. Série de cartographies avec les mêmes conditions expérimentales pour différentes tailles de polygones : (a) et (f) : $8,5 \mu m$ - (b) et (g) : $9,9 \mu m$ - (c) et (h) : $10 \mu m$ - (d) et (i) : $10,4 \mu m$ - (e) et (j) : $11,25 \mu m$. De (a) à (e) : chaque cartographie a une échelle propre avec son maximum respectif. De (f) et (j) : l'échelle est commune à toutes les cartographies, le maximum est de 131%.

Influence de l'épaisseur du film

Après avoir étudié la distribution en taille des microlentilles (pour une même épaisseur) c'est naturellement que nous avons regardé si il était possible de moduler celle-ci par le biais de l'épaisseur du film cholestérique. Jusqu'à maintenant les expériences ont été réalisées pour une épaisseur fixée à $12,5 \mu m$. Dans cette partie nous allons voir quel est le rôle de l'épaisseur du film sur le diamètre moyen des polygones mais aussi sur la dispersion de la distribution en taille. L'épaisseur du film cholestérique peut être contrôlée par le biais de l'épaisseur des espaceurs utilisés lors de la mise en forme de l'échantillon.

Les épaisseurs choisies sont les suivantes : $3 \mu m$; $12,5 \mu m$; $20 \mu m$; $25 \mu m$ et $50 \mu m$ (figure 2.31, première colonne). Tous les autres paramètres de fabrication sont gardés constants et chaque échantillon a subi un recuit de 5 heures à $140^\circ C$. En observant les images optiques (en mode transmission) nous remarquons que le diamètre moyen des microlentilles augmente avec l'épaisseur (figure 2.31, deuxième colonne). Afin de quantifier cet effet nous avons réalisé une analyse de Voronoï pour chaque cas d'épaisseur (figure 2.31, troisième colonne).

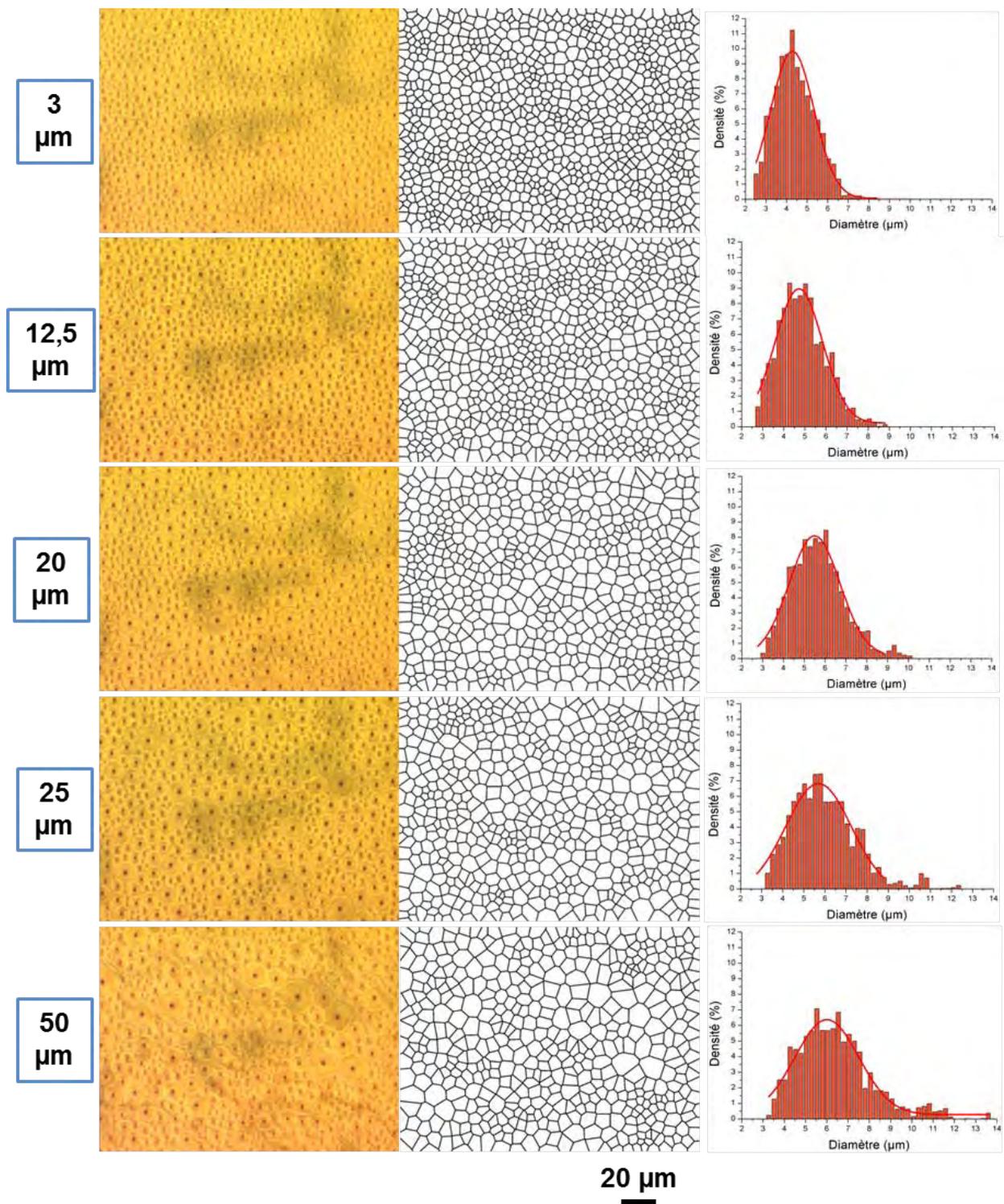


FIGURE 2.31 – Etude de l'effet de l'épaisseur du film cholestérique sur la distribution en taille des polygones. Nous présentons pour chaque épaisseur : une image optique en mode transmission (deuxième colonne), le pavage de Voronoï associé (troisième colonne) et un histogramme de la distribution en taille (quatrième colonne) avec ajustement gaussien (courbe rouge).

Nous pouvons ensuite en déduire un histogramme de la distribution en taille (figure 2.31, quatrième colonne). L'histogramme peut être ajusté par une fonction gaussienne dont le diamètre moyen (diamètre associé à l'amplitude maximale de la gaussienne) ainsi que son écart type (lié à la largeur à mi-hauteur de la courbe) sont extraits. Pour les cas "25 μm " et "50 μm " la courbe ne rend pas bien compte de la dispersion de l'histogramme, le diamètre moyen et l'écart type sont donc un peu sous-estimés.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2.1. Le diamètre moyen et l'écart type (et donc la dispersion en taille) augmentent avec l'épaisseur.

Épaisseur	3 μm	12,5 μm	20 μm	25 μm	50 μm
Diamètre moyen	4,3 μm	4,7 μm	5,5 μm	5,7 μm	6 μm
Ecart type	0,89 μm	0,93 μm	1,02 μm	1,32 μm	1,50 μm

TABLE 2.1 – Tableau résumant le diamètre moyen ainsi que son écart type, associés à chaque épaisseur. Les valeurs ont été obtenues à partir d'un ajustement gaussien des histogrammes.

La méthode de Voronoï montre ses limites pour ce type d'utilisation. En effet cette méthode part du principe que la frontière entre deux polygones adjacents est située sur la médiatrice qui sépare les deux centres des polygones. Or cela n'est pas forcément le cas pour la texture polygonale, notamment pour deux polygones adjacents ayant une grosse différence de taille. Cette méthode permet toutefois de se faire une idée de la distribution en taille des polygones.

Il n'est pas pertinent d'augmenter l'épaisseur au-delà de 50 μm dans l'optique d'un contrôle de la taille moyenne car les films seraient trop dispersés en taille. En revanche il serait intéressant de réaliser des films d'épaisseur inférieure à 3 μm . Il est difficile de contrôler précisément l'épaisseur avec des espaceurs lorsqu'elle est inférieure à quelques micromètres. Il faudrait donc un autre moyen de contrôler l'épaisseur par exemple avec des méthodes de type spin coating. Finalement nous avons montré qu'il est possible de contrôler le diamètre moyen des polygones avec l'épaisseur du film cholestérique. Toutefois pour des épaisseurs supérieures à 25 μm , la dispersion en taille est trop grande. Bouligand fut le premier à évoquer cette dépendance de la taille des polygones avec l'épaisseur, sans la quantifier [Boul72].

La taille des microlentilles pourrait aussi être contrôlée par le biais de la viscosité du film cholestérique. Nous pouvons imaginer que la taille moyenne des polygones diminue lorsque la viscosité augmente, du fait d'une nucléation plus lente des polygones. Sachant que le SR est plus visqueux que le SB, il faudrait augmenter la proportion de SR dans le mélange SB:SR pour augmenter la viscosité globale et ainsi réduire la taille moyenne des microlentilles.

Influence du diamètre du diaphragme

Cette étude a été menée sur un polygone unique ayant un diamètre de 13,65 μm . Pour analyser l'influence de la taille du diaphragme qui est posé sur la source lumineuse, des diaphragmes de trois tailles (diamètres) différentes ont été utilisés : 1 ; 2,5 et 6 mm. Les

résultats sont présentés en figure 2.32 pour le band edge (500-550 nm).

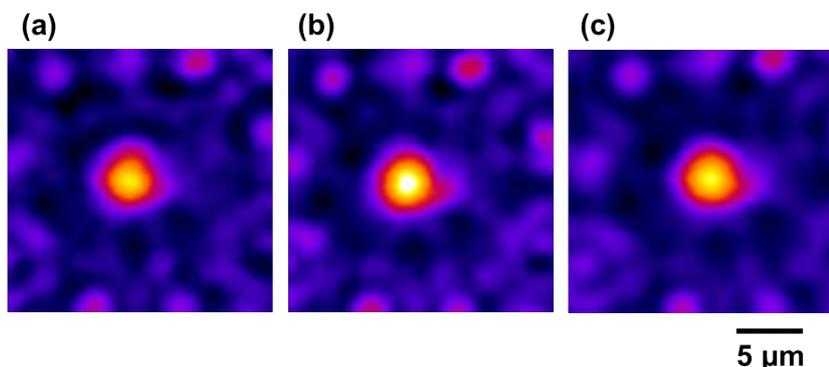


FIGURE 2.32 – Influence du diamètre du diaphragme dans le band edge. Série de cartographies de la même zone et avec les mêmes conditions expérimentales pour différentes tailles de diaphragme : (a) "Petit" diaphragme (1 mm de diamètre) (b) Diaphragme "moyen" (2,5 mm de diamètre) (c) "Gros" diaphragme (6 mm de diamètre). Les trois cartographies ont la même échelle d'intensité avec un maximum de 321%.

Les cartographies ont la même échelle d'intensité. Celle correspondant à un diaphragme moyen a une intensité légèrement plus élevée (figure 2.32b). Il est difficile de comparer l'extension spatiale du spot de focalisation uniquement à l'aide des cartographies. Nous avons tracé les profils radiaux associés à chacune des trois cartographies (figure 2.33).

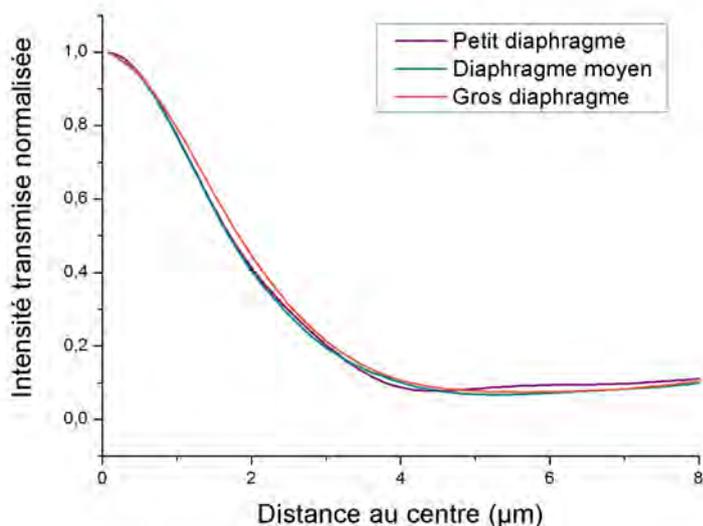


FIGURE 2.33 – Profils radiaux pour les différentes tailles de diaphragme. L'intensité lumineuse transmise a été normalisée (le maximum est associé à 1 pour chacune des courbes afin de faciliter la lisibilité et la comparaison entre les trois profils).

Avec les diaphragmes de 1 et 2,5 mm les profils se superposent, tandis qu'avec le plus gros diaphragme (trou de 6 mm de diamètre) le spot est légèrement plus étendu spatialement. Il faut toutefois être prudent car la différence notée sur le profil pour un gros diaphragme est inférieure au pas des cartographies qui est de 0,5 μm . Pour conclure, l'influence de la taille du diaphragme (pour des diamètres compris entre 1 et 6 mm) sur la taille du spot est marginale.

2.4 Discussion et simulations numériques

Dans ce paragraphe, nous allons discuter de l'origine physique du comportement singulier des microlentilles décrites expérimentalement. Il s'agit de répondre aux questions suivantes : Pourquoi la couche de CLC se comporte-t-elle comme un réseau de lentilles divergentes ? Pourquoi une telle dépendance en longueur d'onde est observée ?

La figure 2.34 présente les trois types de lentilles les plus répandues :

- Une lentille optique dite conventionnelle est un élément transparent, isotrope et homogène, généralement en verre poli, possédant au moins une de ses faces non plate pour faire converger ou diverger la lumière (figure 2.34a). Pour ces lentilles, c'est la variation du chemin optique qui est à l'origine de la focalisation de la lumière. Dans notre cas le relief nanométrique de chaque polygone est bien trop faible pour jouer ce rôle.
- La structure de la couche de CL est également incompatible avec un comportement de type lentille de Fresnel (lentilles plan-convexe découpées, figure 2.34b).
- Lentilles à gradient d'indice (figure 2.34c) sur lesquelles nous reviendrons par la suite.

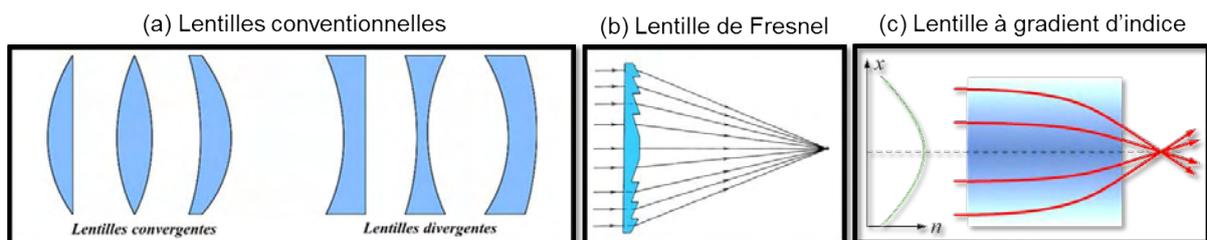


FIGURE 2.34 – Les différents types de lentilles les plus répandues. (a) Lentilles conventionnelles - (b) Lentille de Fresnel - (c) Lentille à gradient d'indice.

Afin de discuter de la pertinence d'un gradient d'indice et de la propriété de sélectivité en longueur d'onde, nous avons besoin d'analyser la morphologie du réseau de Bragg.

2.4.1 Morphologie du réseau de Bragg

La figure 2.35a représente une section transverse de la structure sous un polygone unique (la ligne en pointillés A indique le centre du polygone) réalisée par MET. Compte tenu de la déformation de l'axe hélicoïdal du côté libre de l'échantillon, nous observons que le nombre

de rotations moléculaires le long de l'axe optique (ligne A) est plus faible que le long d'une ligne hors-axe (par exemple la ligne en pointillés B). En conséquence, la modulation de l'indice optique le long de la ligne A possède une périodicité Λ_A (ou "pas apparent") plus grande que suivant la ligne B ($\Lambda_A > \Lambda_B$).

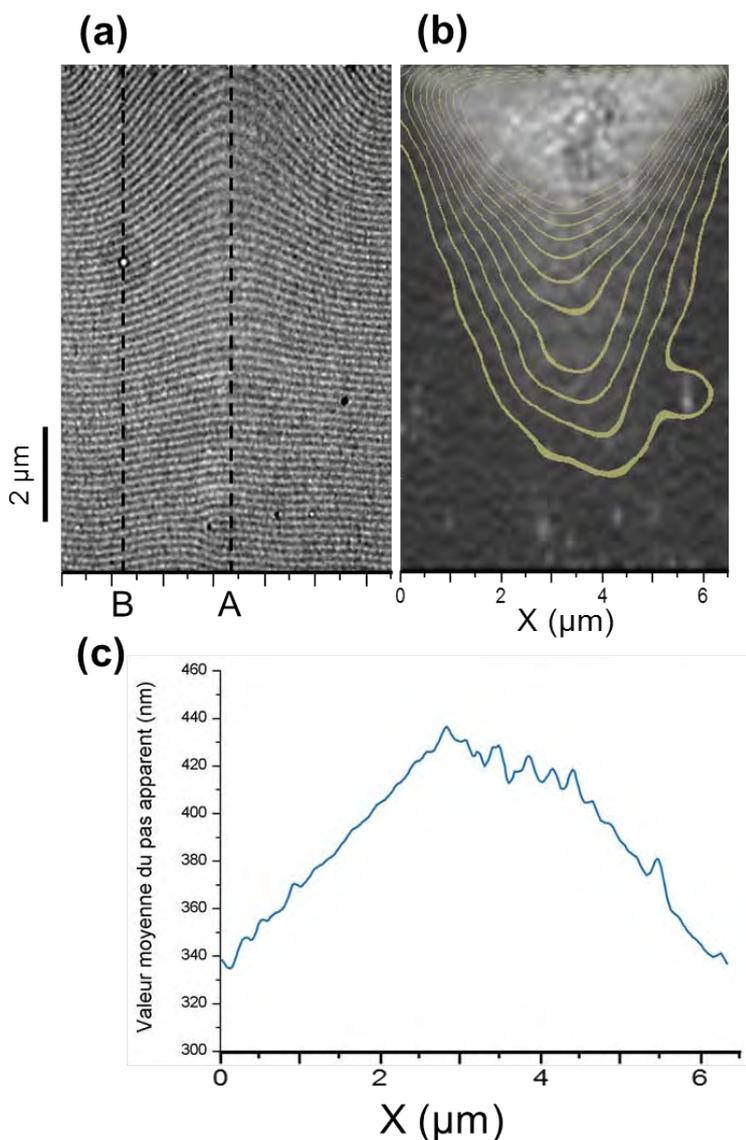


FIGURE 2.35 – Distribution du pas apparent. (a) Image MET de la section transverse de la structure en arceaux avec un temps de recuit de 13 heures - (b) Cartographie de la distribution du pas apparent avec des isolignes qui définissent des zones de même pas apparent - (c) Courbe représentant la valeur moyenne du pas apparent au travers de la structure.

La figure 2.35b montre une cartographie du pas apparent sur toute la section transverse, les zones où le pas apparent est le plus élevé (respectivement faible) sont les zones claires (respectivement foncées). Il a une valeur moyenne plus élevée au centre de la structure le long de l'axe optique (2.35c). Ceci est à l'origine d'une forte dépendance en longueur d'onde

lors de la traversée du matériau par la lumière. Pour démontrer le rôle précis de la géométrie particulière de ce réseau de Bragg sur la propagation lumineuse, des simulations numériques ont été réalisées par Gonzague Agez, en ne prenant en compte que la modulation de l'indice optique de périodicité Λ .

2.4.2 Détails sur les simulations numériques

Afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion aléatoire, les simulations ont été réalisées sur une structure "modèle" générée mathématiquement (figure 2.36b). Les valeurs du pas cholestérique, la distribution de l'orientation de l'axe hélicoïdal, la résolution spatiale, la taille et le rapport d'aspect ont été ajustés pour coïncider avec les données expérimentales obtenues avec l'imagerie par MET (figure 2.36a). La résolution de la grille de calcul est de 60 pixels par micromètre. La taille de la boîte 2D est de 800 pixels dans la direction de propagation de la lumière et de 360 pixels dans la direction transverse. Des conditions aux limites absorbantes (phase matching layer) ont été imposées (la cellule de calcul est entourée d'un milieu qui absorbe la lumière sans aucune réflexion). L'indice de réfraction moyen n est fixé à 1,57 et la biréfringence Δn à 0,3. Les simulations numériques utilisant la méthode FDTD (Finite-Difference Time Domain [Taff05]) ont été réalisées à l'aide du logiciel Meep [Osko10]. Cette méthode permet de solutionner des problèmes d'électromagnétisme en résolvant de proche en proche (en temps et dans l'espace) les équations de Maxwell. La lumière incidente est une onde plane monochromatique continue proportionnelle à $\exp(-i\omega t)$ avec $\omega = 2\pi c/\lambda$, où λ est la longueur d'onde et c est la vitesse de la lumière dans le vide. L'onde est polarisée linéairement et perpendiculairement au plan XZ. Après un régime de transition, 300 images de la densité d'énergie du champ électrique ($\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{D}/2$) sont enregistrées pendant 100 périodes. Les densités d'énergie de l'onde propagative (dans la direction +Z) et contra-propagative (à cause de la réflexion de Bragg) sont enregistrées. Cette quantité oscille à une pulsation 2ω . Les enveloppes sont ensuite extraites à l'aide d'un filtre passe-bande centré sur 2ω dans l'espace de Fourier. Les images en figure 2.36c et 2.36d sont des moyennes temporelles réalisées sur les 100 périodes en régime stationnaire (300 images).

2.4.3 Résultats des simulations numériques

La cartographie de l'indice de réfraction utilisée pour réaliser les simulations numériques est présentée en figure 2.36b. Un indice de réfraction de 1,42 est affecté aux lignes noires et un indice de 1,72 aux lignes blanches, ainsi que des valeurs intermédiaires pour les différents niveaux de gris. La figure 2.36c (respectivement, d) représente la densité d'énergie du champ électrique dans la couche, calculée numériquement lorsqu'une onde plane monochromatique ayant une longueur d'onde de $\lambda = 480 \text{ nm}$ (respectivement, 600 nm) se propage dans la couche. Notons que ces images ne peuvent pas être directement comparées aux cartographies expérimentales car elles représentent la répartition de grandeurs physiques différentes (transmission *vs.* densité d'énergie du champ électrique). Néanmoins la propagation sélective du faisceau lumineux qui se propage dans le matériau est bien reproduite. Ces simulations permettent de confirmer le rôle de la structure cholestérique en arceaux dans le comportement optique des microlentilles. De plus elles corroborent la dépendance en longueur d'onde de la mise en forme de la lumière. Dans la bande de Bragg ($\lambda = 480 \text{ nm}$) la symétrie cylindrique est à nouveau mise en évidence, de même que le faisceau en forme de donut en dehors de cette bande ($\lambda = 600 \text{ nm}$).

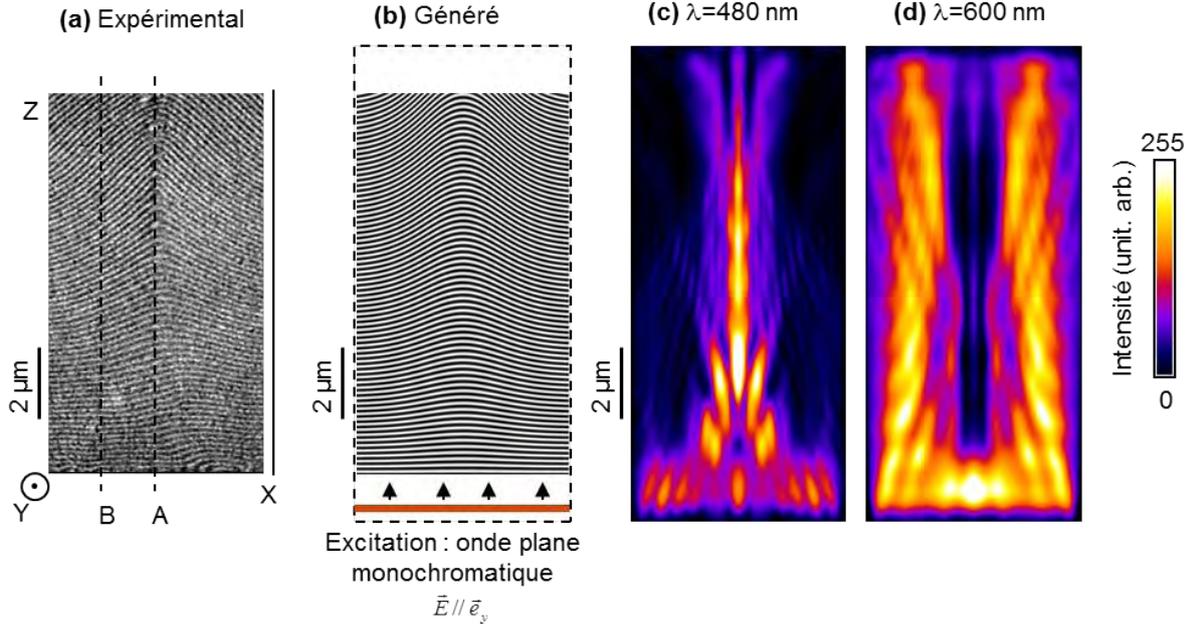


FIGURE 2.36 – Simulations numériques. (a) Image MET de la section transverse de la structure en arceaux avec un temps de recuit de 13 heures - (b) Cartographie de l'indice de réfraction générée par simulations numériques - (c et d) Densité d'énergie du champ électrique calculée lorsqu'une onde plane monochromatique se propage dans le matériau présenté en (b). Comportement dans la bande de Bragg (c, $\lambda = 480$ nm) et hors bande de Bragg (d, $\lambda = 600$ nm)

2.4.4 Discussion

En ce qui concerne l'origine physique de l'effet de microlentille, c'est-à-dire la capacité à former l'image d'un objet situé à distance du matériau, un gradient d'indice de réfraction pourrait être mis en cause (figure 2.34c). En effet compte tenu de la déformation de l'axe hélicoïdal, il existe au sein de la microlentille cholestérique un gradient d'indice effectif. La biréfringence du matériau est telle que cet indice effectif est maximum lorsque l'angle θ est nul (angle entre l'axe hélicoïdal et la direction de la lumière incidente) et décroît lorsque θ augmente. Une cartographie de distribution des angles θ extraite de l'image expérimentale (figure 2.37a) est présentée en figure 2.37c. Les simulations ont montré que, dans le régime de Bragg et le band edge, le flux lumineux est concentré au centre de la structure, le long de l'axe optique. La cartographie indique que le long de cet axe, l'angle θ est plus faible et donc que l'indice apparent est plus élevé que sur sa proche périphérie (ligne B de la figure 2.38a). La variation de l'indice effectif a pu être tracée (figure 2.37e) à partir de la valeur moyenne de l'angle et à l'aide de la formule suivante [Scha06] :

$$n_{eff} = \frac{n_o \bar{n}}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \theta + \bar{n}^2 \sin^2 \theta}}$$

où n_o est l'indice optique ordinaire et \bar{n} l'indice de réfraction moyen :

$$\bar{n} = \frac{n_o + n_e}{2}$$

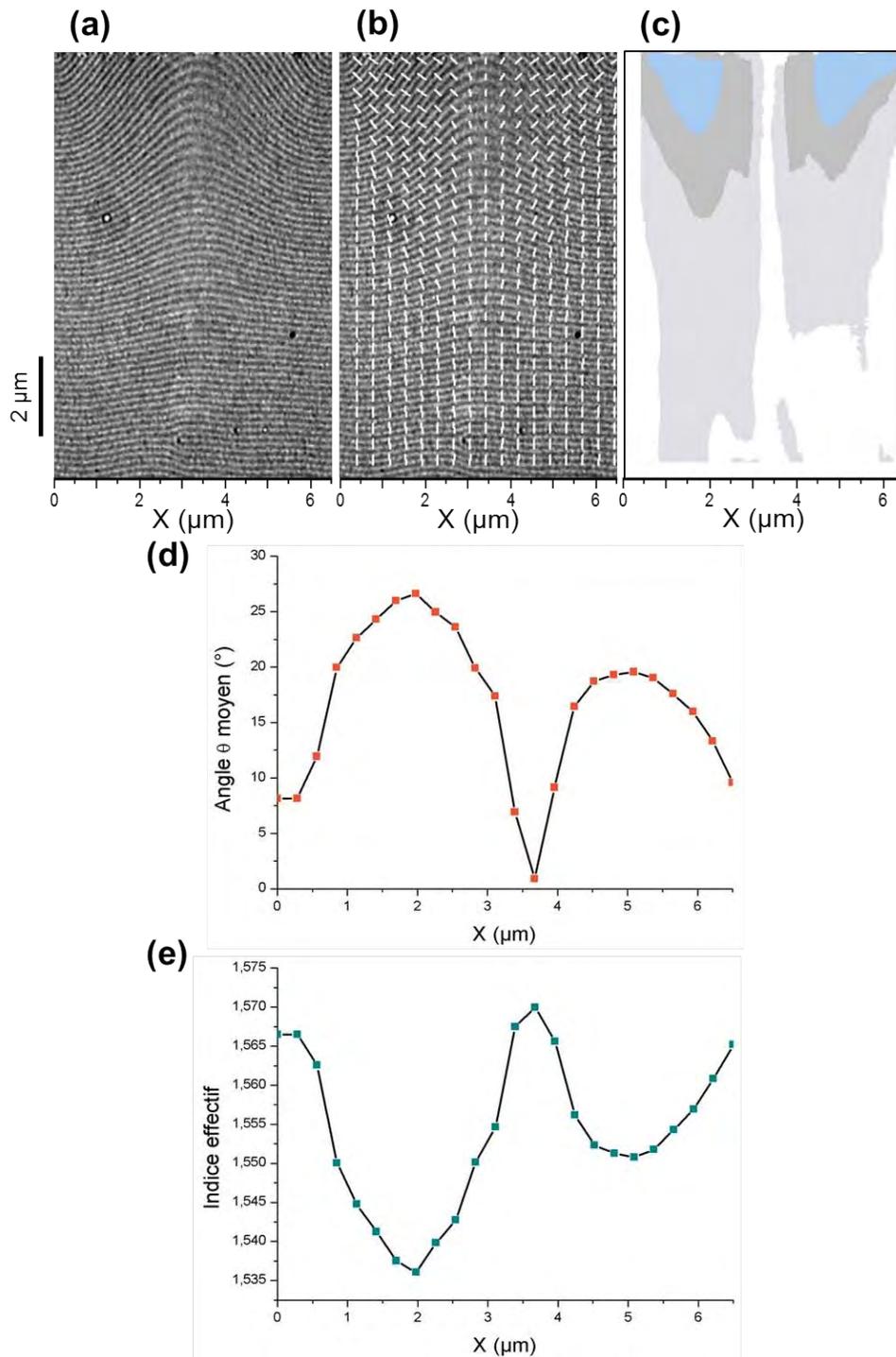


FIGURE 2.37 – Distribution des angles. (a) Image MET de la section transverse de la structure en arceaux avec un temps de recuit de 13 heures - (b) Illustration de l'orientation du directeur moléculaire (perpendiculaire aux lignes) calculée à partir de l'image MET (a) - (c) Cartographie de distribution des angles θ . Le blanc correspond à des angles compris entre 0° et 10° , le gris clair entre 10° et 30° , le gris foncé entre 30° et 50° et enfin le bleu entre 50° et 70° - (d) Courbe représentant la valeur moyenne de l'angle au travers de la structure. - (e) Courbe représentant la variation de l'indice effectif le long de la structure.

Ce gradient d'indice effectif, causé par la déformation de l'axe hélicoïdal, est donc en faveur d'un comportement convergent (comme pour la figure 2.34c). Il ne permet pas d'expliquer les observations expérimentales, ces lentilles ne sont donc pas des lentilles à gradient d'indice.

D'un point de vue optique, un CLC peut être considéré comme une structure photonique à bande interdite. Les matériaux à bande interdite photonique sont des structures périodiques avec alternance de couches diélectriques d'indices optiques différents.

Pour un CLC d'hélicité gauche en configuration planaire et pour une incidence normale, dans la bande de Bragg, une onde polarisée circulairement droite se propage à travers le matériau sans perturbation : c'est un mode propre de propagation dans cette gamme de longueur d'onde. L'onde polarisée circulairement gauche est quant à elle entièrement réfléchie. Aucune propagation n'est permise pour ce mode dans cette gamme de longueur d'onde : la bande de Bragg est la bande interdite. La courbe de la figure 2.38b représente la relation de dispersion $\omega(k)$ d'un CLC pour les deux modes de propagation, associés aux vecteurs d'onde k_1 et k_2 . Nous pouvons noter que la bande de Bragg correspond à une discontinuité pour le mode k_2 .

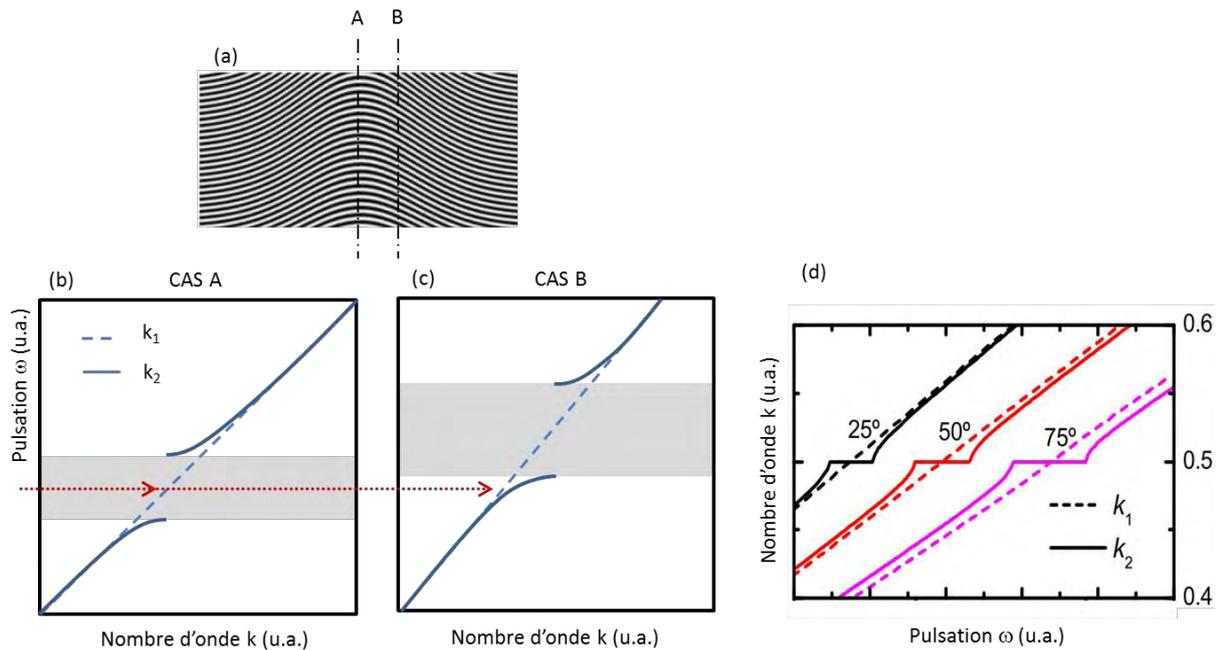


FIGURE 2.38 – Relations de dispersion. (a) Schéma de la structure permettant de définir deux types de zones : le long de l'axe optique (ligne A) et sa périphérie (ligne B) - (b) Relation de dispersion pour le cas de la ligne A - (c) Relation de dispersion dans le cas de la ligne B - (d) Relations de dispersion pour différents angles θ [Mend14].

La vitesse de groupe est définie de la façon suivante :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

Elle est donc proportionnelle à la dérivée de la courbe $\omega(k)$. Aux deux extrémités de la bande de Bragg (c'est-à-dire au niveau des "band edges") la vitesse de groupe tend vers zéro. Ceci s'interprète comme un ralentissement drastique de la vitesse de propagation à travers le matériau, ce qui correspond à une augmentation importante du chemin optique et de la densité d'état photonique au niveau des band edges. C'est cet effet qui explique que les lasers à CLC (et de manière générale tous les Photonic Band Edge Lasers) émettent aux longueurs d'onde précises des band edges. Par ailleurs, Dowling et Bowden [Dowl94a] ont prédit en 1994 qu'une telle propriété implique des indices de réfraction anormaux qui pourraient être mis à profit pour la réalisation de lentilles à distance focale ultra-courte.

Nous proposons ici une explication de l'effet de lentille divergente, observé expérimentalement, basée sur la modulation de la vitesse de groupe aux alentours du band edge, où l'effet de lentille est le plus remarquable. Pour cela nous considérons les relations de dispersion dans deux cas : (i) le long de l'axe optique (ligne A sur la figure 2.38a) et (ii) autour de l'axe optique (par exemple la ligne B sur la figure 2.38a).

- (i) Cas de la ligne A : l'incidence est normale aux couches cholestériques ($\theta_A = 0$) et le pas apparent moyen est maximum (figure 2.35c). Dans la bande interdite, le mode k_2 polarisé circulairement gauche est une onde évanescente (pas de propagation). Sur les band edges, le mode propre de propagation k_2 est une onde polarisée linéairement (s- côté faibles énergies et p- côté hautes énergies). Le mode k_1 est une onde polarisée circulairement droite sur la totalité du domaine spectral considéré.
- (ii) Cas de la ligne B : l'angle entre l'onde incidente et l'axe hélicoïdal n'est plus nul ($\theta_B \neq 0$) et le pas apparent moyen est plus faible $\Lambda_B < \Lambda_A$. La bande interdite subit un élargissement et un décalage vers le bleu par rapport au cas A (figure 2.38c). Les modes propres de propagation k_1 et k_2 sont elliptiques pour $\theta \neq 0$ et tendent rapidement vers des polarisations linéaires lorsque θ augmente (figure 2.38d).

La flèche rouge en pointillés (figure 2.38b et c) illustre qu'une onde incidente dont la longueur d'onde λ_{inc} est dans la bande de Bragg du cas A, rencontrera une région B pour laquelle λ_{inc} coïncide avec le band edge, où la vitesse de groupe est fortement ralentie. Le chemin optique sera donc plus court pour le cas A que pour le cas B. La symétrie cylindrique autour de l'axe optique A implique que le chemin optique est plus court le long de cet axe qu'autour de celui-ci. Ceci conduit alors à un effet de lentille divergente.

Cette hypothèse fait l'objet d'une étude théorique approfondie en cours de développement au moment où ce manuscrit est écrit. Si elle est confirmée, elle sera la première réalisation expérimentale de lentilles basées sur l'optique "ultra-réfractive" liée à la présence d'une structure photonique à bande interdite depuis sa prédiction théorique [Dowl94a].

2.5 Vers les réseaux de microlentilles

2.5.1 Motivation du domaine de recherche

La tendance actuelle étant à la miniaturisation des composants (électriques, optiques *etc*), de nombreux efforts technologiques se consacrent à l'élaboration de microlentilles. Une microlentille est une lentille dont le diamètre est compris entre 10 et 100 μm [Miy07]. Une

attention particulière est portée sur le développement de réseau de microlentilles c'est-à-dire l'organisation selon un motif régulier de plusieurs microlentilles sur un réseau à une ou deux dimensions. Il est aussi important d'être capable d'accorder les propriétés des microlentilles telles que la distance focale, la forme, la transmittance ou encore l'effet de focalisation. Pour ce faire différentes stratégies peuvent être employées : modification de la méthode de fabrication (concentration, température de mise en forme *etc*) ou application d'un paramètre externe à la fabrication (par exemple application d'un champ électrique qui va permettre de contrôler la distance focale [Pres02]). Le développement de réseau de microlentilles est d'un grand intérêt dans le domaine de la micro-optique et de l'optique intégrée [Nuss97]. Ces réseaux sont des éléments clés dans les composants optiques miniaturisés (éléments micro-optique réfractif ou réfléchissant, système de stockage optique, communication optique) mais aussi dans les systèmes biochimiques, dispositifs photovoltaïques, capteurs CCD ou de smartphone, imagerie 3D *etc*. Dans les capteurs optiques les microlentilles ont pour rôle de focaliser et concentrer la lumière sur la surface d'une photodiode pour éviter les pertes de lumière sur les zones non photosensibles.

De nombreuses méthodes ont été mises à l'œuvre pour la fabrication de réseau de microlentilles : ablation laser, photolithographie [Wu02], imprimerie par jet d'encre [MacF94], fonte de résine photosensible [Daly90] *etc*. Néanmoins ces techniques traditionnelles sont chères et nécessitent de nombreuses étapes complexes. Il est très avantageux de simplifier ces procédés tout en les rendant plus efficaces et moins coûteux, en utilisant des méthodes d'auto-assemblage. Notre travail s'inscrit dans cette logique de microtechnologies dites douces. Ces dernières années, différentes méthodes alternatives d'auto-assemblage ont été proposées pour la fabrication de réseau de microlentilles. Huang et al. ont trouvé une nouvelle stratégie basée sur une séparation de phase à basse température [Huan11]. Li et al. ont conçu des microlentilles par piégeage liquide et déformation électrohydrodynamique [Li12]. L'anisotropie des cristaux liquides peut être mise à profit en utilisant les domaines coniques focaux toriques (Toric Focal Conic Domains) de la mésophase smectique A pour mouler des microlentilles [Kim10]. Cette méthode permet de contrôler la distance focale par le biais de l'épaisseur du film cristal liquide et peut être utilisée pour la fabrication de réseau de microlentilles dynamiques (sensibles à un paramètre externe tel qu'un champ électrique ou magnétique). La plupart des méthodes dites d'auto-assemblage incluent une étape qui ne résulte pas d'un processus d'auto-assemblage, par exemple la fabrication d'un photo-masque [Huan11] ou la réplique d'un moule [Kim10].

Même si la fabrication de réseau de microlentilles dépasse largement le cadre de cette étude, nous allons montrer qu'il est possible d'obtenir un réseau auto-organisé de microlentilles cholestériques résultant d'une fabrication intégrale par auto-assemblage.

2.5.2 Réseau de microlentilles cholestériques auto-organisé

Etant donné que la texture polygonale se développe spontanément au cours du recuit et sur toute la surface, nous pouvons produire des réseaux de microlentilles. Nous présentons ici le cas d'une zone d'un échantillon ayant connu un recuit de 13 heures à 140°C (figure 2.39a). La formation du réseau de microlentilles résulte d'un véritable processus d'auto-organisation. Il est important de souligner que pour un Z donné les performances de focalisation (dans le plan XY) sont similaires entre les polygones adjacents, que ce soit dans la bande de Bragg

(figure 2.39b) ou dans la red band (figure 2.39c). Cela s'explique facilement car les microlentilles adjacentes sont de taille comparable, il en va donc de même pour leur distance focale. La transformée de Fourier (TF) spatiale 2D d'un ensemble de polygones adjacents (sur une surface égale à $40 \times 40 \mu\text{m}^2$) montre la signature spectrale d'un réseau hexagonal régulier (figure 2.39d).

Nous constatons, bien que résultant d'un processus d'auto-assemblage spontané et non dirigé par intervention de l'opérateur, qu'il existe des ensembles de polygones auto-organisés périodiquement. La production de réseau de microlentilles selon des motifs réguliers et avec des tailles uniformes, dans un contexte de Recherche et Développement, n'a pas fait partie des objectifs de ce travail. Il est toutefois possible d'imaginer qu'à l'aide d'une gravure de motifs (trous) à intervalles réguliers nous pourrions forcer la nucléation des polygones aux endroits désirés. Nous pouvons citer par exemple les travaux de Kim et al. qui ont obtenu un réseau de défauts smectiques réguliers, qui font office de microlentilles, à l'aide d'un substrat à motifs photolithographiés [Kim10].

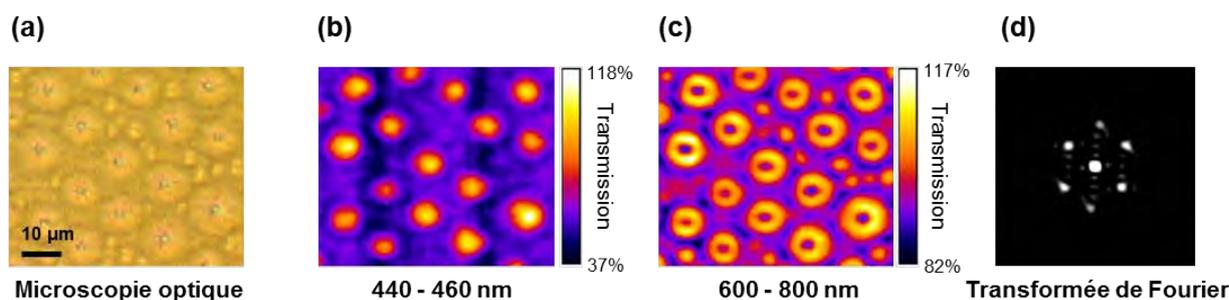


FIGURE 2.39 – Réseau de microlentilles auto-organisé. (a) Image optique en transmission (lumière non polarisée). (b) Cartographie du réseau de points focaux dans la bande de Bragg. (c) Cartographie du réseau de donuts dans la red band. (d) Transformée de Fourier spatiale 2D de l'image (b) qui révèle un arrangement hexagonal régulier.

La taille d'un polygone dépend de l'épaisseur du film cholestérique. De plus petites lentilles pourraient être fabriquées en diminuant l'épaisseur mais ce serait au détriment de l'intensité lumineuse transmise à travers celles-ci. En effet nous avons vu que l'intensité lumineuse transmise augmente avec le diamètre de la lentille (figure 2.28).

La mono-couche n'est donc pas composée d'une collection d'éléments sur un substrat mais elle est le résultat de l'adaptation de la structure à l'intérieur de la couche. Le fait que le film optique soit organisé à 3 dimensions dans un état cristal liquide permet d'avoir des lentilles jointives et continûment connectées. Ainsi la diffraction non désirée due aux bords des lentilles est minimisée et le facteur de remplissage ("fill factor") sur le support est optimisé.

2.6 Conclusions

Pour résumer ici les différents résultats obtenus [Bayo14] :

- (i) Dans la texture polygonale du film cholestérique semi-libre, un polygone agit comme une microlentille qui façonne la lumière et permet de réaliser l'image d'un objet situé à distance. Cet effet est accordable en longueur d'onde.
- (ii) Nous avons montré qu'il est possible de contrôler les performances de focalisation par le biais d'un paramètre facile à contrôler : le temps de recuit du film cholestérique.
- (iii) Ces propriétés optiques particulières de mise en forme de la lumière sont intimement liées à la structure cholestérique intrinsèque de la lentille ; et pas à la forme de sa surface comme c'est le cas pour les lentilles conventionnelles.
- (iv) La sélectivité en longueur d'onde de la focalisation de la lumière (sous la forme d'un spot ou d'un donut) provient de la modulation du pas apparent Λ dans la structure.

En plus de la sélectivité en longueur d'onde de la forme de la focalisation, ces microlentilles présentent différents aspects accordables. Il est possible de moduler les performances de focalisation par le biais du temps de recuit. Ce paramètre clé a aussi une influence sur les gammes de longueur d'onde de la bande de Bragg et du band edge (elles sont décalées vers le bleu lorsque le temps de recuit augmente [Agez11]). Nous pouvons aussi envisager de contrôler les différentes gammes spectrales en modifiant le pas cholestérique (par exemple en faisant varier le rapport SB:SR). Enfin, en changeant l'épaisseur du film nous pouvons maîtriser la taille des microlentilles ainsi que leur distance focale.

Nous avons montré que les propriétés optiques des microlentilles cholestériques sont différentes de celles des lentilles conventionnelles ainsi que d'autres types de lentilles connus (lentille à gradient d'indice, lentille de Fresnel *etc*). Nous avons ici affaire à un nouveau type de lentille que nous pourrions appeler "lentille de Bragg". Cette notion englobe les différents aspects accordables de la lentille ainsi que l'interaction spécifique entre la lumière et la couche cholestérique qui conduit à la sélectivité en longueur d'onde de la focalisation. Au-delà de l'effet de lentille, ce type de structure particulier apparaît comme étant un nouveau moyen de guider et manipuler la lumière.

Finalement ce matériau est multifonction et une même couche regroupe des rôles différents et très recherchés dans le domaine de la micro-optique : lentille, réflecteur, polariseur et filtre de couleur.

La fabrication de ces réseaux de microlentilles repose sur une méthode d'auto-assemblage simple et peu coûteuse. Le film est fabriqué en seulement deux étapes (formation du film mince et auto-organisation par le recuit) ; il est monocomposant, léger et pelliculable. Les microlentilles peuvent être façonnées sur différentes surfaces : planes, courbes, solides ou flexibles. A l'avenir, ces polygones versatiles et faciles à produire pourraient être utilisés comme des sources de lumière directionnelles dans des circuits photoniques organiques. Les applications concernent aussi les laboratoires-sur-puce pour coupler des fibres optiques, injecter un signal lumineux, amplifier sa détection ou sélectionner sa direction et son mode de propagation.

2.7 Perspectives

Les perspectives envisageables pour ce travail sont nombreuses. Nous allons développer les trois principales :

- (i) La fabrication de microlentilles actives, c'est-à-dire sensibles à un stimulus extérieur comme un champ électrique [Pres02] ou un stimulus optique. Pour ce faire nous pourrions fabriquer un réseau de microlentilles cholestériques sous forme gélifiée, afin d'être capable de moduler les propriétés de transmission en fonction du champ électrique appliqué.
- (ii) Dans un travail précédent, notre groupe a montré qu'il était possible d'auto-organiser des nanoparticules d'or dans ces cristaux liquides cholestériques vitrifiables [Bita11]. En particulier, il a été mis en évidence que les nanoparticules peuvent former des motifs en doubles spirales au sein de chaque cellule polygonale, pour une certaine gamme d'épaisseur du film cholestérique. La présente étude [Bayo14] invite à examiner la réponse plasmon de la texture polygonale dopée en nanoparticules d'or lorsque la double spirale d'or est localement excitée (figure 2.40).

En nano-optique, c'est souvent un challenge de réussir à focaliser précisément la lumière sur un nano-objet. En raison du comportement de microlentille d'un polygone, cette structure nanoparticules d'or/CLC serait une candidate idéale à ce type d'investigation. Il a déjà été montré que les particules d'or peuvent faire office d'antennes optiques [Wess85]. Les microlentilles avec particules d'or auto-organisées correspondent au cas d'antennes optiques de transmission [Novo11]. L'énergie localisée serait ainsi transmise en radiation optique. Les antennes optiques sont un outil de choix pour manipuler la lumière à l'échelle nanométrique.

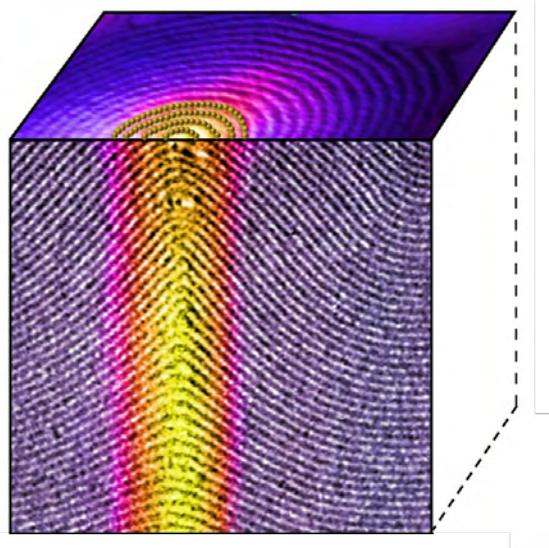


FIGURE 2.40 – Schéma de principe du nano-focus. Les nanoparticules d'or auto-organisées sous forme de spirale sont localement excitées du fait des propriétés de microlentille du matériau. La section transverse est une image de MET et la vue plane une image MEB.

- (iii) Les cristaux liquides cholestériques dopés avec une faible quantité de colorant (environ 1% en masse) peuvent être les hôtes d'une émission laser [Kopp98], [Cole10]. Cette émission ne peut pas avoir lieu dans la bande de Bragg (bande interdite) mais à l'extrémité de celle-ci, c'est-à-dire dans le band edge. Nous avons déjà vu que la vitesse de groupe tend vers zéro dans le band edge [Dowl94b], il en résulte donc une forte densité d'état photonique. L'effet laser se produit donc dans les modes du band edge et l'émission laser est parallèle à l'axe hélicoïdal du CLC (figure 2.41).

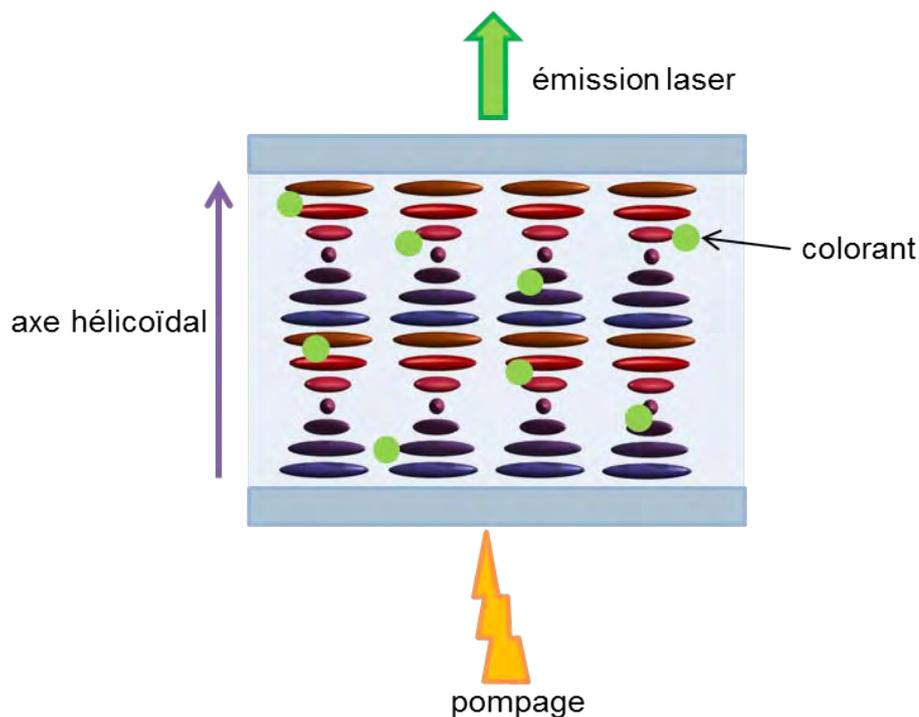


FIGURE 2.41 – Schéma de principe de l'émission laser dans les cristaux liquides cholestériques dopés avec des colorants.

En incorporant des colorants fluorescents au CL et grâce à un pompage optique qui permet d'exciter le colorant proche de son absorption maximale (souvent à l'aide d'un laser Nd:YAG), il est donc possible d'induire une émission laser. Le CLC joue à la fois le rôle de milieu amplificateur et de cavité optique résonante (il n'y a donc pas besoin de miroirs). Il est nécessaire de choisir un colorant avec un pic d'émission coïncidant avec la longueur d'onde de réflexion du CL. Il est possible de moduler la longueur d'onde d'émission en modifiant le pas hélicoïdal, par exemple par l'application d'un champ électrique [Ozak03]. Ces lasers sont appelés Photonic Band Edge Lasers (PBELs).

L'émission laser dans des cristaux liquides cholestériques vitrifiés a aussi été démontrée [Shib03], ces matériaux permettent une émission plus efficace du fait de leur état solide vitreux. Le seuil laser dépend fortement de la vitesse de vitrification, de l'épaisseur de l'échantillon et de la température.

En dopant les microlentilles CLC avec un colorant fluorescent, nous pouvons nous attendre à ce que l'effet laser se produise au bas de la couche (où la structure est plane) tandis que la partie supérieure de la couche (où se trouve le réseau de microlentilles) permettrait la focalisation de cette émission laser. Habituellement deux couches différentes sont nécessaires pour arriver à cette performance : une couche avec un réseau de microlentilles placée après le pompage optique (qui permet d'envoyer un réseau de spots focalisés pour exciter optiquement le CL dopé en colorant) et une couche CL pour l'émission laser [Hand08]. Ici une seule et même couche regrouperait les deux fonctions ; nous pourrions alors considérer la fabrication de réseaux de lasers auto-organisés tout intégrés à l'échelle microscopique. De plus si nous associons ce réseau de micro-lasers aux nanostructures d'or il serait pertinent de faire coïncider la longueur d'onde d'émission laser avec la résonance plasmon des nanoparticules d'or.

Chapitre 3

Micro-miroirs sphériques biologiques

Dans ce chapitre nous allons discuter l’analogie entre la texture polygonale cholestérique et celle de l’exosquelette de certains scarabées et en particulier du scarabée *Chrysina gloriosa*. Après avoir montré, dans le chapitre précédent, que les polygones cholestériques se comportent comme des microlentilles nous allons mettre en évidence le rôle des polygones biologiques du scarabée en tant que micro-miroirs sphériques. Malgré une analogie de texture optique, ces différences dans les comportements optiques sont révélatrices d’une différence de structure entre les matériaux synthétique et biologique, soulignée ici pour la première fois. Nous montrerons également que les polygones de la carapace de *C. gloriosa* sont des lentilles convergentes.

3.1 Introduction sur les structures photoniques dans les systèmes biologiques

Depuis des millions d’années certains systèmes biologiques possèdent une structuration à l’échelle micro ou même nanométrique qui leur confère des propriétés singulières. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne les propriétés optiques. Il est par exemple courant d’observer des couleurs très étonnantes que ce soit chez certains animaux (poissons, insectes, oiseaux. . .) ou certaines plantes (fleurs, feuilles ou même fruits). Une des options pour trouver de nouvelles stratégies de fabrication créatives est donc de tirer profit du monde biologique, qui est une constante source d’inspiration. Pour cela il est dans un premier temps indispensable de comprendre comment ces systèmes biologiques peuvent générer de telles propriétés et quelle est la structure à l’origine de celles-ci. Il existe de nombreuses structures photoniques dans les systèmes biologiques [Vuku03], [Lee05], [Zhan13]. Dans ce paragraphe introductif, il ne s’agit pas de présenter une liste exhaustive mais simplement de citer deux exemples illustrant ce propos, avant de passer au cas des scarabées dont la texture optique présente de grandes similitudes avec celle des films cholestériques. Les systèmes biomimétiques sont souvent plus performants que les matériaux synthétiques. Nous allons décrire deux exemples de systèmes optiques biologiques particulièrement performants : un réseau de microlentilles (provenant du monde animal) et un réseau de super-réfecteurs (issu du monde végétal).

Réseau de microlentilles : les osselets du squelette des ophiures. Les ophiures sont des échinodermes voisines des étoiles de mer (figure 3.1a). Elles sont caractérisées par un corps discoïdal duquel partent cinq bras indépendants du corps. Ces bras sont composés de

vertèbres articulées entre elles qui permettent une reptation sur les fonds marins, ils sont aussi recouverts d'écaillés et portent souvent des piquants. Les ophiures sont toutes marines et il en existe dans toutes les mers du monde.

Les individus du genre *Ophiocoma wendtii* sont sensibles à la lumière et changent de couleur le jour (brun foncé, figure 3.1a, individu du haut) et la nuit (gris tacheté de noir, figure 3.1a, individu du bas).

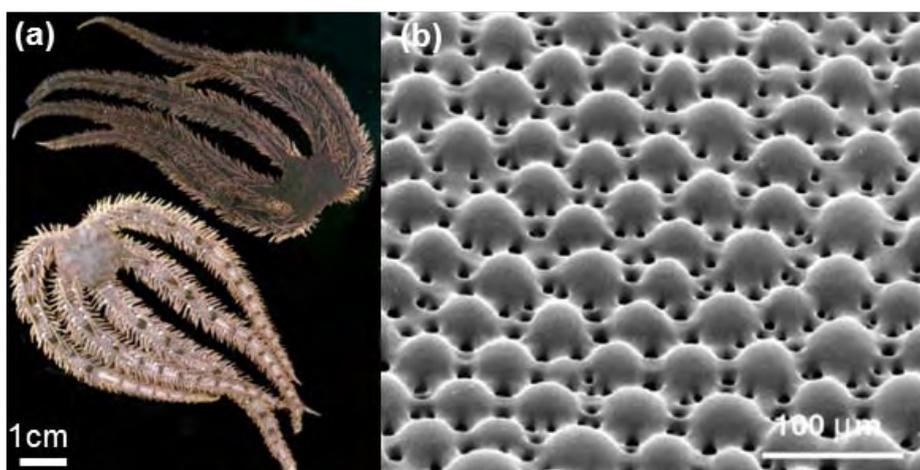


FIGURE 3.1 – Ophiure *Ophiocoma wendtii*. (a) Même type d’ophiure photographié pendant la journée (en haut) et la nuit (en bas) - (b) Image de microscopie électronique à balayage du réseau de microlentilles calcitiques. Images adaptées de [Aize04].

Le squelette de ces échinodermes est composé d’un réseau cristallin de calcite (CaCO_3). Chaque élément du squelette (osselet) est un cristal de calcite. Le corps discoïdal contient un réseau de microlentilles. Ces lentilles sont des structures calcitiques hémisphériques, de 40 à 50 μm de diamètre (figure 3.1b) [Aize01]. Des réseaux de neurones sont situés dans le plan focal des lentilles et agissent comme des photorécepteurs primaires dans la détection du signal lumineux. La présence de cellules chromatophores dépendant des conditions d’illumination est à l’origine de ce changement de couleur le jour et la nuit. La couleur est plus foncée dans la journée car les pigments filtrent la lumière du jour pour protéger les lentilles. Ces microlentilles présentent des propriétés optiques remarquables : pas d’aberration sphérique, pas de biréfringence, effet de focalisation unique (l’intensité de la lumière au point focal est augmentée d’un facteur 50) *etc.*

Naturellement, ce système biologique a été la source d’inspiration pour des microlentilles biomimétiques fonctionnelles (de 1,5 à 4,5 μm de diamètre). Ces réseaux hexagonaux de lentilles avec pores intégrés ont été fabriqués par lithographie interférentielle multi-faisceaux [Yang05]. C’est le premier exemple de microlentilles biomimétiques avec pores intégrés. Grâce aux pores, les microlentilles sont des dispositifs d’optique adaptative avec une transmission accordable. La transmission peut être accordée en remplissant les canaux entre les lentilles avec un liquide qui absorbe la lumière.

Réseaux de Bragg super-rélecteurs : le fruit *Pollia condensata*. Ce fruit présentant de superbes couleurs irisées est issu d'une plante sauvage d'Afrique occidentale (Côte d'Ivoire, Ethiopie, sud de l'Angola et Mozambique). Un fruit avec des couleurs aussi brillantes aura tendance à attirer les animaux et sera donc plus facilement dispersé. De plus il a la particularité de conserver cet aspect brillant pour une très longue durée, même après être tombé de sa plante. Ce fruit est l'objet le plus brillant du monde vivant et il a un aspect pixélisé très particulier (figure 3.2A) [Vign12]. La plante se présente sous forme de grappe contenant jusqu'à 40 fruits sphériques bleus métalliques (figure 3.2B).

La section transverse d'un fruit montre l'épicarpe (partie externe de l'enveloppe du fruit) composé de 3 à 4 couches de cellules à paroi épaisse. La paroi externe d'une de ces couches a une structure périodique multicouche (figure 3.2C) qui rappelle un réseau de Bragg. En observant cette structure périodique à plus fort grandissement, une organisation hélicoïdale de brins nanométriques est mise en évidence (figure 3.2D). Ces brins sont des microfibrilles de cellulose et sont à l'origine de la couleur bleue électrique de *Pollia condensata*.

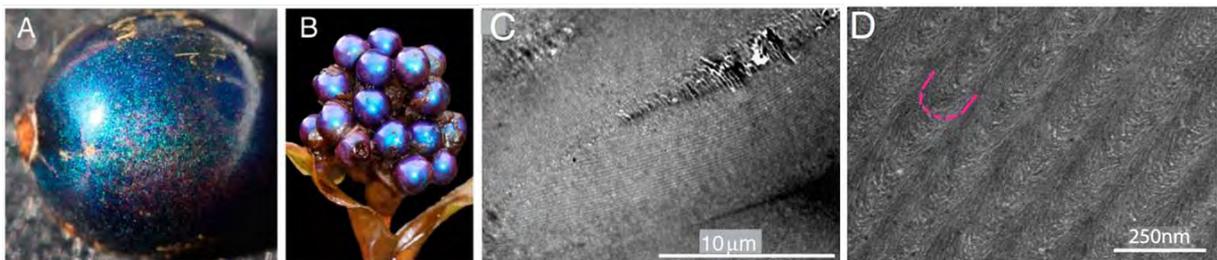


FIGURE 3.2 – *Pollia condensata*. Photographies du fruit *Pollia condensata*. (A) Fruit unique - (B) Grappe de fruits collectée en Ethiopie. Le diamètre de chaque fruit est d'environ 5 mm. Images de microscopie électronique en transmission de la structure du fruit. (C) Cellule de l'épicarpe montrant une structure multicouche périodique - (D) Organisation hélicoïdale des microfibrilles de cellulose qui constituent la paroi cellulaire. La ligne rouge rehausse la structure en arceaux typique du contreplaqué torsadé de Bouligand [Boul69]. Elle témoigne directement de l'organisation cholestérique des microfibrilles de cellulose. Images extraites de [Vign12].

Les fibrilles de cellulose s'agencent en une structure hélicoïdale tout comme les molécules constitutives d'un CLC. Nous pouvons aussi faire l'analogie avec les fibres de chitine dans l'exosquelette de certains scarabées, que nous discuterons par la suite (paragraphe 3.2). La couleur de réflexion peut changer d'une cellule à l'autre, car l'épaisseur des couches dans les empilements périodiques peut varier. Ainsi pour un même fruit peuvent coexister différents pas d'hélice et donc différentes longueurs d'onde de réflexion (figure 3.3). C'est ce qui permet d'expliquer l'aspect pixélisé du fruit ; à chaque "pixel" est associée une couleur de réflexion particulière. Pour résumer, les parois cellulaires multicouche du fruit agissent comme des réflecteurs de Bragg, chacun étant associé à une couleur de réflexion spécifique qui diffère d'une cellule à l'autre. Bien que la couleur bleue soit dominante, la distribution clairsemée de cellules vertes et rouges donne au fruit cet étonnant aspect pointilliste, jamais observé chez un autre organisme.

Une autre propriété optique remarquable de ce fruit est la coexistence de domaines à deux sens d'hélicité (droite et gauche). Certains domaines réfléchissent la lumière polarisée circulairement gauche et d'autres circulairement droite. Habituellement il y a toujours un sens d'hélicité défini, comme par exemple dans le cas des scarabées. *Pollia condensata* est un exemple unique d'un tissu biologique qui peut réfléchir sélectivement à la fois de la lumière polarisée circulairement gauche et droite. Dès lors ce fruit pourrait être une source d'inspiration pour la conception de matériaux optiques inédits.

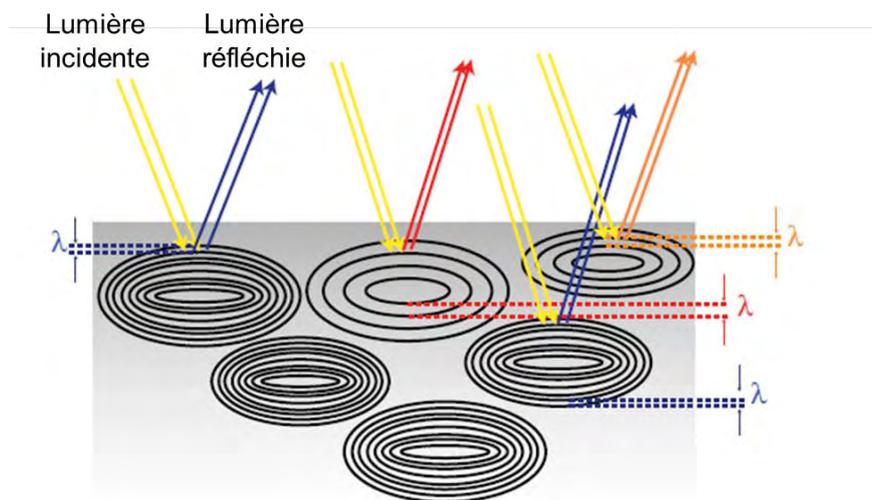


FIGURE 3.3 – Mécanisme de réflexion de *Pollia condensata*. Chaque cellule a une structure multicouche et se comporte comme un réflecteur de Bragg. Le pas de la structure de chaque cellule définit sa couleur de réflexion. Ce phénomène donne au fruit un aspect d'iridescence pixélisée. Figure extraite de [Vign12].

3.2 Etat de l'art pour le cas des scarabées

Les scarabées ont des couleurs brillantes et certains présentent même un aspect métallique. De plus ces couleurs sont conservées sur de très longues échelles de temps. La compréhension de ce phénomène est très importante pour en tirer profit, notamment pour des applications technologiques (par exemple pour des revêtements permanents et non polluants). Les phénomènes optiques observés chez les scarabées sont liés à la structure cholestérique de la trame de chitine de la carapace de l'insecte.

3.2.1 Quelques notions relatives à l'anatomie des scarabées

La cuticule est sécrétée par l'épiderme des arthropodes, embranchement d'animaux invertébrés dont les scarabées font partie. La cuticule est un matériau composite très complexe fait de couches successives. Celle-ci présente de nombreux avantages, elle permet de protéger des chocs grâce à sa rigidité et elle est aussi une barrière thermique.

La cuticule est constituée de trois couches chez les insectes [Lena08] :

- (i) L'épicuticule : c'est la couche la plus externe et la plus fine (typiquement 1-2 μm d'épaisseur). Elle contient une couche de cire qui permet d'imperméabiliser la cuticule. Cette couche n'est pas composée de chitine.
- (ii) L'exocuticule : c'est la couche intermédiaire et son épaisseur est d'environ 100 μm . Elle se compose essentiellement de protéines durcies, appelées les tannées, responsables de la rigidité de la cuticule, et aussi de chitine. Plus précisément l'exocuticule est un réseau fibrillaire de cristallites de protéines et de chitine. Lors de la formation de la cuticule de la carapace, des protéines et biomolécules interagissent avec la chitine pour produire des microfibrilles qui s'auto-organisent et forment une structure cholestérique. Les fibres de chitine sont ainsi arrangées de façon hélicoïdale tout comme les molécules constitutives d'un cristal liquide cholestérique. C'est à cette partie de la cuticule que nous nous intéresserons tout particulièrement.
- (iii) L'endocuticule : c'est une couche fine, flexible et constituée d'un mélange de protéines et de chitine. Au moment de la mue, elle se liquéfie sous l'action d'enzymes sécrétées par la glande de mue située au niveau de la tête ou du prothorax (apolyse). Ainsi le scarabée peut facilement se séparer de son ancienne peau. Après la mue, la cuticule se durcit au contact de l'air. Une grande partie de la matière liquéfiée est recyclée pour participer à la formation de la nouvelle cuticule. Le reste est expulsé sous forme d'exuvie (ancienne carapace).

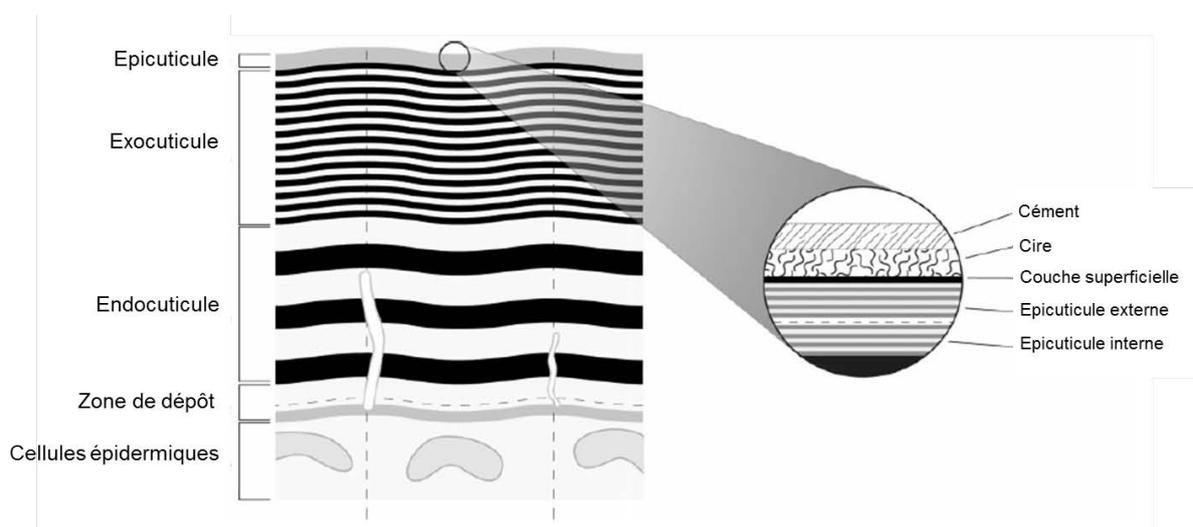


FIGURE 3.4 – Image représentant la section transverse de la cuticule d'un scarabée qui montre les couches principales (épicuticule, exocuticule et endocuticule). Figure extraite de [Lena08].

3.2.2 Un peu d'histoire

Michelson fut le premier à s'intéresser aux couleurs métalliques des insectes et des oiseaux, il y a un peu plus d'un siècle [Mich11]. C'est lui qui a découvert la polarisation circulaire

de la réflexion chez certains scarabées, notamment *Plusiotis resplendens* (figure 3.5). Il devine même que cet effet est lié à une "structure en vis" ("The effect must therefore be due to a screw structure of ultra microscopic, probably of molecular dimension"). Ce scarabée a la particularité de réfléchir de façon égale la lumière polarisée circulairement gauche et droite.

Peu après l'établissement de la classification des cristaux liquides par Friedel en 1922 [Frie22], l'analogie entre les effets optiques chez les scarabées et dans les cristaux liquides cholestériques a été soulignée [Gaub24]. En effet la cuticule de la carapace de certains scarabées peut réfléchir sélectivement la lumière et présenter des couleurs iridescentes, grâce à une organisation cholestérique des couches de fibres de chitine [Nevi69]. En 1971 Caveney montre que l'élytre de certains scarabées de la famille *Plusiotis* contient des fibres de chitine intégrées dans une matrice protéique [Cave71]. De nombreux chercheurs ont depuis étudié les propriétés optiques (notamment les propriétés de polarisation) de différentes espèces de scarabée [Gold06] [Seag09].



FIGURE 3.5 – Photographie du scarabée *Plusiotis resplendens*. CEMES-CNRS.

Bien que ces phénomènes soient étudiés depuis plus de 100 ans, l'idée de s'en inspirer pour fabriquer des matériaux biomimétiques artificiels est plus récente. Les scarabées ont notamment été une source d'inspiration pour dépasser les limites de réflexion des cristaux liquides cholestériques [Mito06].

3.2.3 *Plusiotis boucardi*

Une étude très intéressante a été réalisée sur le scarabée *Plusiotis boucardi* (figure 3.6) [Jewe07]. C'est le premier article qui rapporte l'image de l'arrangement en cellules polygonaux de l'exocuticule d'un scarabée ("unreported hexagonal array").

Nous allons détailler les résultats fondateurs obtenus pour le scarabée *Plusiotis boucardi* car c'est un cas très proche de *Chrysina gloriosa*, le scarabée auquel nous nous sommes intéressés. En observant la carapace du scarabée à l'aide d'un microscope optique (en champ clair), Jewell et al. ont constaté que celle-ci est constituée d'un réseau régulier d'hexagones (d'environ 10 μm de diamètre) adjacents (figure 3.6c). Chaque cellule hexagonale possède un spot central jaune entouré de rouge, et des bordures vertes (figure 3.6d). Dans le cas d'une

illumination en champ sombre, les spots centraux deviennent noirs et les régions périphériques vertes brillantes (3.6e et f). Pour une étude de réflectivité plus poussée, le scarabée a été analysé avec un microscope confocal à l'aide de lasers de différentes longueurs d'onde et donc de différentes couleurs (verte, orange ou rouge).

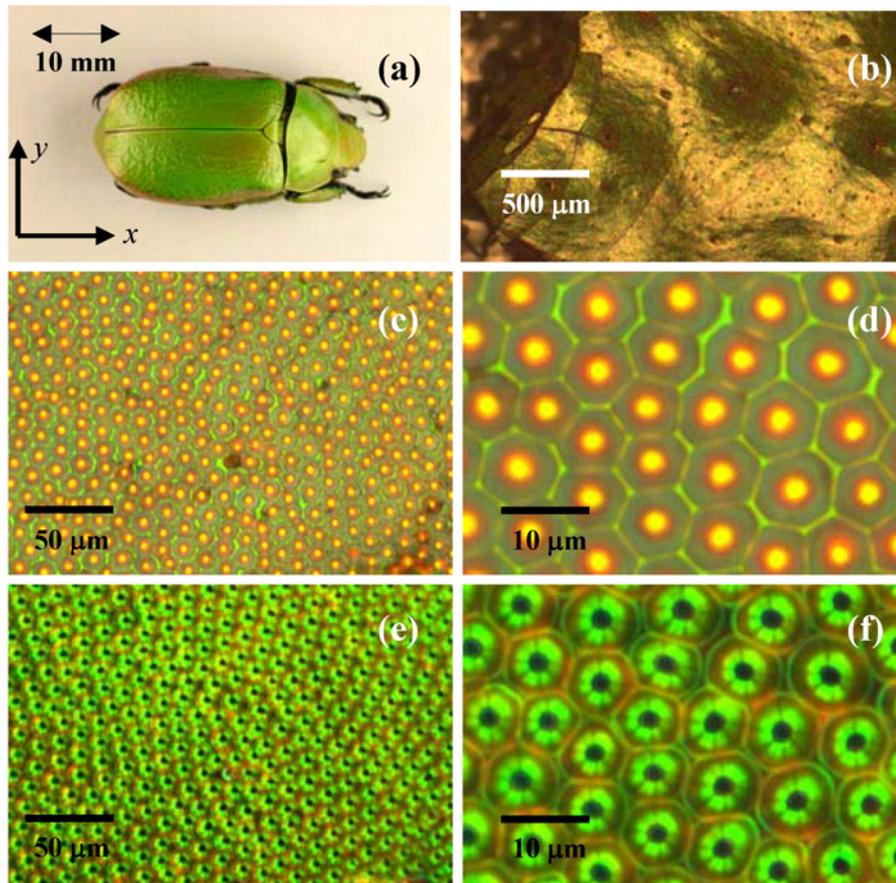


FIGURE 3.6 – (a) Photographie du scarabée *Plusiotis boucardi*. Images optiques de réflexion en champ clair collectées dans une région centrale sur le dos du scarabée à un grandissement : (b) x5 - (c) x20 - (d) x100. Images collectées sous une illumination en champ sombre à un grandissement : (e) x20 - (f) x100. Figure extraite de [Jewe07].

Les images collectées indiquent que la réflexion engendrée par différentes longueurs d'onde est localisée dans des régions spécifiques de la cellule polygonale (figure 3.7). La lumière verte est fortement réfléchiée par les frontières entre polygones ainsi que par les centres de ces derniers (figure 3.7a et b). La lumière rouge est seulement réfléchiée sous forme de spots distincts (figure 3.7d), au centre des polygones, qui coïncident parfaitement avec les positions des spots verts. La lumière orange est elle aussi réfléchiée au centre des cellules avec une intensité plus faible que pour les autres longueurs d'onde (figure 3.7c). Les vallées entourant le centre des polygones apparaissent noires pour toutes les longueurs d'onde.

Des images MET de sections transverses de l'élytre permettent de visualiser la structure cholestérique en réseau de Bragg. L'acquisition d'un spectre de réflexion met en évidence trois pics de réflexion : un dans le vert, un dans l'orange et un dans le rouge. Les réflexions dans le vert et le rouge proviennent de l'existence de deux structures CLC superposées ayant deux pas distincts (après modélisation les pas ont été estimés à 310 et 370 nm). Selon les auteurs, la réflexion orange provient d'un effet d'interférence entre ces deux couches. La fonction biologique de cette double réflexion n'a pas été élucidée, un lien entre les caractéristiques du spectre de réflexion et la sensibilité des photo-récepteurs du scarabée a toutefois été évoqué. Aucune hypothèse n'est avancée en ce qui concerne le processus de formation du réseau hexagonal.

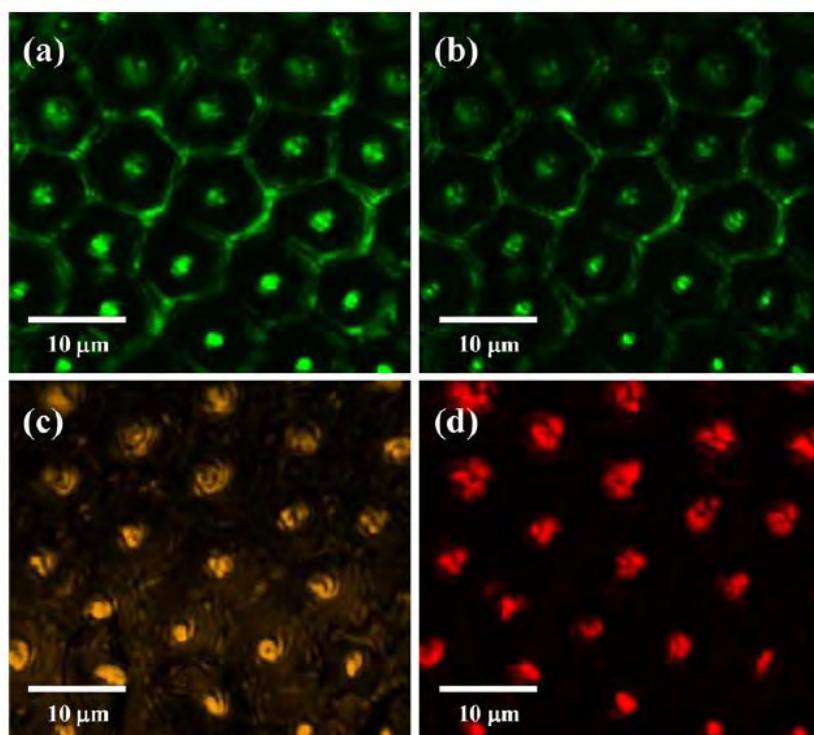


FIGURE 3.7 – Images de microscopie confocale enregistrées avec différentes illuminations : (a) 514 nm (vert) - (b) 543 nm (vert) - (c) 594 nm (orange) - (d) 633 nm (rouge). Figure extraite de [Jewe07].

3.2.4 *Chrysinia gloriosa*

Généralités

Chrysinia gloriosa (ou *Plusiotis gloriosa*) est un scarabée vert métallique brillant avec des bandes argentées (figure 3.8A). Cette espèce a été identifiée en 1854 par l'entomologiste John Lawrence LeConte. Les adultes font entre 25 et 30 mm de long. Ce scarabée se trouve principalement dans le sud des États-Unis (Arizona, Nouveau-Mexique, Texas) et dans le nord du Mexique.

Description du scarabée

L'exocuticule de ce scarabée réfléchit sélectivement la lumière polarisée circulairement gauche [Shar09]. En effet lorsque la lumière est non polarisée ou polarisée circulairement gauche, le scarabée a une apparence verte brillante (figure 3.8A). En revanche lorsque la lumière est polarisée circulairement droite le scarabée perd sa couleur de réflexion et apparaît marron foncé (figure 3.8B). Cette propriété de polarisation sélective est remarquable car elle est rare dans le monde du vivant, par contre elle est bien connue pour les cristaux liquides cholestériques. Le lien structural entre les propriétés de réflexion particulière de certains scarabées et celles des cristaux liquides cholestériques a été établi en 1924 par Gaubert [Gaub24].

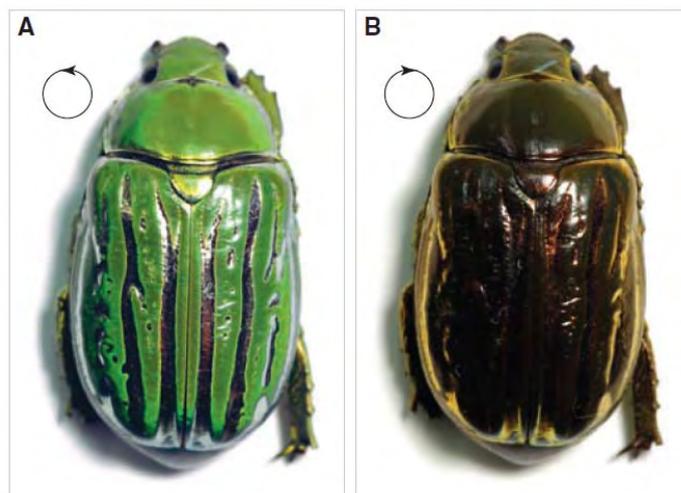


FIGURE 3.8 – Photographies du scarabée *Chrysina gloriosa*. (A) Le scarabée présente une couleur verte brillante avec des bandes argentées lorsque la lumière n'est pas polarisée ou est polarisée circulairement gauche. (B) La couleur verte du scarabée est perdue lorsque la lumière est polarisée circulairement droite. Figure extraite de [Shar09].

En observant une zone verte du scarabée au microscope optique, nous remarquons que son exosquelette est décoré de cellules polygonales (figure 3.9b) comme c'était le cas pour *Plusiotis boucardi* (figure 3.6). D'autres scarabées ont la particularité de présenter une texture polygonale comme *Chrysina aurora* [Hern14] ou encore *Anomala dimidiata* [Wilt14].

Chaque cellule polygonale possède un cœur jaune placé dans une cellule verte avec des bordures jaunes. Pace, qui fut l'un des premiers à s'intéresser à ce scarabée, évoque même un effet de lentille qui concentre la lumière jaune au centre des cellules, tandis que le vert entoure ces "spots" jaunes [Pace72]. Nous pouvons faire l'analogie avec la texture polygonale cholestérique (figure 3.9c et d), dont les propriétés de microlentille ont été démontrées dans le chapitre précédent (de façon expérimentale et à l'aide de simulations numériques). La plupart des cellules polygonales biologiques sont hexagonales, mais certaines présentent cinq ou sept côtés, notamment dans les zones les plus courbées de la carapace [Shar09]. En revanche la texture polygonale n'est pas présente dans les bandes argentées de la carapace du scarabée. Dans le cas *Plusiotis boucardi* la carapace est entièrement verte et ces bandes argentées n'existent pas.

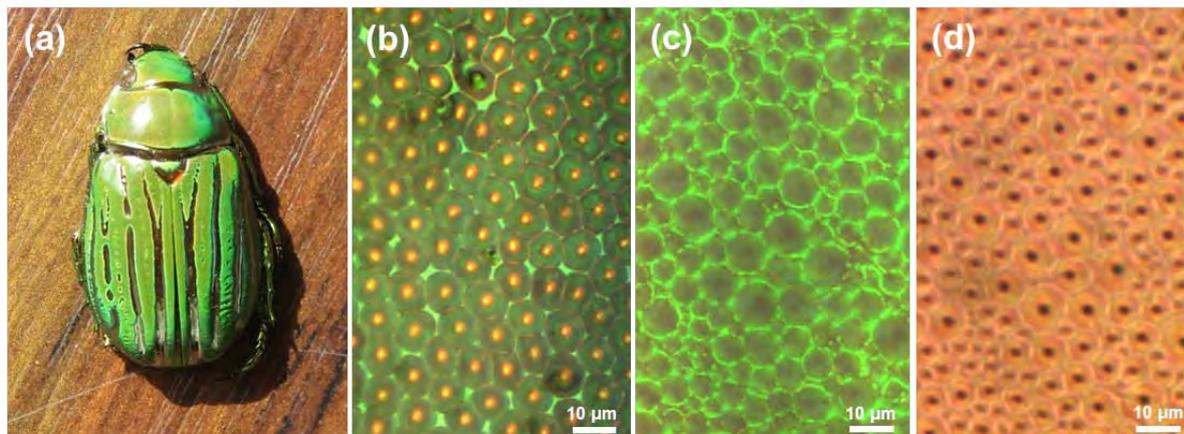


FIGURE 3.9 – Le scarabée *Chrysina gloriosa* [Agez11]. (a) Photographie du scarabée pour lequel ont été effectuées les investigations optiques - (b) Micrographie optique (mode réflexion, lumière non polarisée) dans une région verte. Exemple d'un film cholestérique présentant une texture polygonale analogue à celle du scarabée (c) Image en mode réflexion (lumière non polarisée) - (d) Image en mode transmission (lumière non polarisée).

Nous avons procédé à une comparaison des distributions en taille des polygones pour le scarabée et pour la texture polygonale cholestérique. Dans le cas du scarabée, l'analyse de Voronoï a été réalisée sur une image optique en mode réflexion (figure 3.10a). Le chemin de Voronoï correspondant est présenté en figure 3.10b. En observant l'image optique nous pouvons déjà remarquer que la taille des polygones est plutôt uniforme et homogène. L'histogramme représentant la distribution en taille des polygones (figure 3.10c) montre que la plupart d'entre eux font entre 7 et 8 μm de diamètre. Cette valeur moyenne est en accord avec les travaux de Sharma et al. qui donnent une fourchette de 8 à 10 μm pour le diamètre des polygones [Shar14]. Cette taille moyenne est susceptible de varier d'un scarabée à l'autre, par exemple nous pouvons imaginer qu'elle dépend de l'âge du spécimen. En comparant les chemins de Voronoï dans le cas du scarabée (figure 3.10b) et du film cholestérique (figure 3.10e) nous remarquons tout de suite que les polygones sont plus réguliers et moins dispersés en taille pour le scarabée. L'histogramme dans le cas cholestérique (figure 3.10f) montre bien que la dispersion en taille est plus importante que pour le scarabée (figure 3.10c). En outre dans toutes les zones vertes de la carapace du scarabée, les polygones sont très réguliers et homogènes en taille. Ceci est tout à fait remarquable et montre que les matériaux biologiques sont vraiment des sources d'inspiration pour la conception de matériaux synthétiques. En comprenant comment se forment les polygones sur la carapace du scarabée nous pourrions peut être agir sur notre protocole de fabrication. Nous avons relevé une autre différence entre les matériaux biologique et synthétique ; dans le cas de la texture polygonale cholestérique les polygones sont continûment connectés ce qui ne semble pas être le cas pour la texture du scarabée. En effet sur l'image optique (figure 3.10a) nous observons des interstices (en vert clair) entre polygones adjacents. Toutefois nous verrons par la suite, grâce à une image de section transverse, que la structure sous-jacente aux polygones est bien continue.

La microstructure de l'exocuticule de *Chrysina gloriosa* a été mise en évidence par observation au microscope électronique en transmission de la section transverse de l'élytre

[Pace72]. L'observation dans un plan de l'épicuticule parallèle à la surface montre que chaque cellule polygonale présente un motif en double spirale (figure 3.11a). Pace nomma cette structure particulière "structure de Bouligand" car il a été inspiré par les travaux de Bouligand notamment ceux concernant les structures observées dans la carapace de certains crabes [Boul69] qui sont analogues à celles du scarabée (figure 3.11b). Cette structure a aussi pu être observée par microscopie confocale (figure 3.11c). La structure à doubles spirales est analogue à la texture polygonale qui nucléée spontanément à l'interface libre de films d'oligomères cholestériques (figure 3.11d) [Meis96], [Agez11].

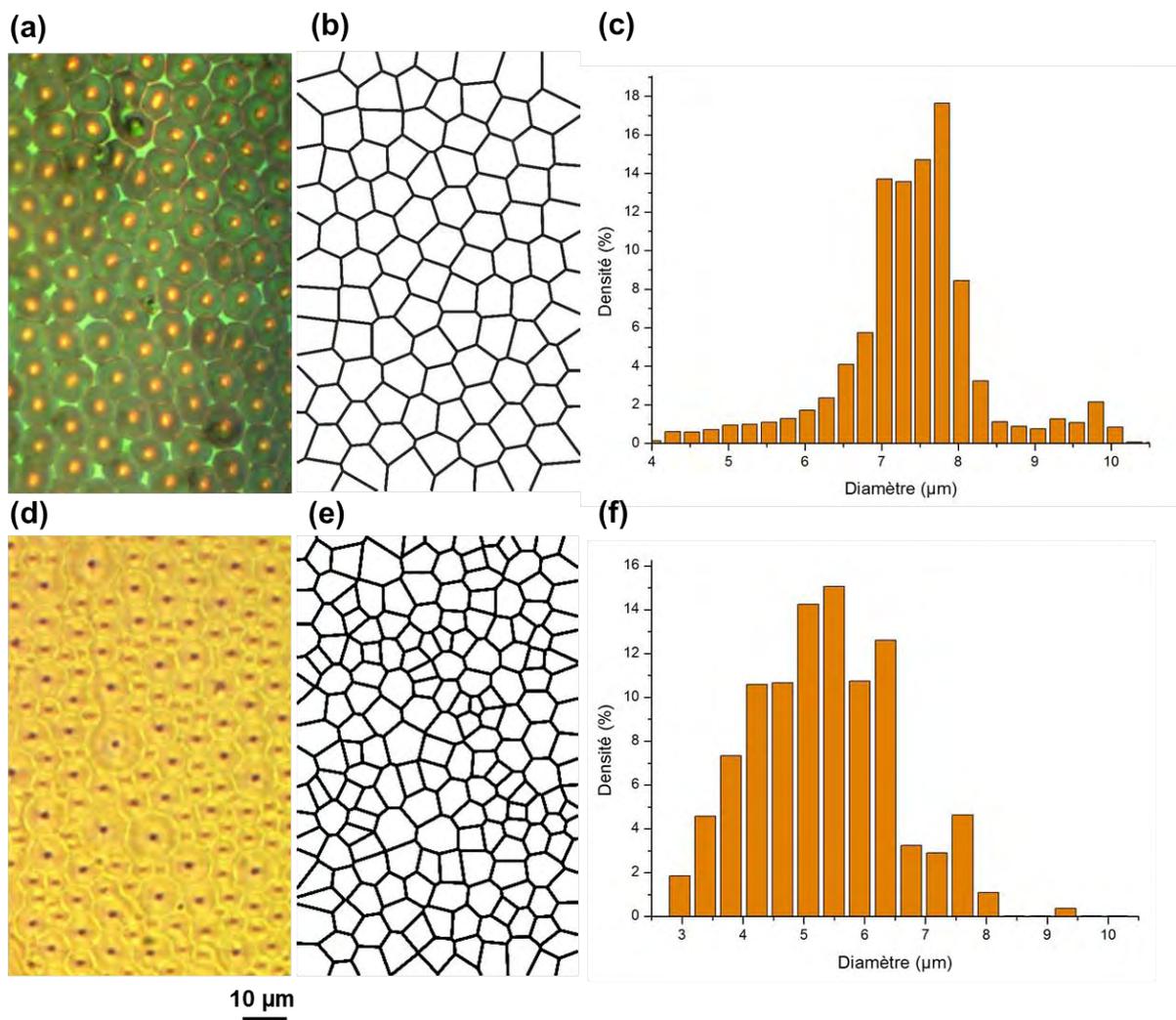


FIGURE 3.10 – Analyse de la distribution en taille des polygones exhibés par la carapace du scarabée *Chrysina gloriosa*. (a) Image optique de la microtexture polygonale (mode réflexion, lumière non polarisée) - (b) Chemin de Voronoï correspondant à l'image optique (a) - (c) Distribution de la taille des polygones. Analyse de la distribution en taille des polygones d'un film cholestérique semi-libre. (d) Image optique de la microtexture polygonale (mode transmission, lumière non polarisée) - (e) Chemin de Voronoï correspondant à l'image optique (d) - (f) Distribution de la taille des polygones.

Comme nous l'avons détaillé au chapitre 1 (paragraphe 1.4), la réflexion de Bragg a

lieu pour une longueur d'onde : $\lambda_0 = np \cos \theta$ où θ est l'angle entre la lumière incidente et l'axe hélicoïdal. En champ clair, la réflexion de Bragg est jaune au centre de la cellule polygonale et verte autour (figure 3.9b). De plus la taille du spot jaune central dépend de l'ouverture numérique du microscope optique tandis qu'en champ sombre une extinction du spot central se produit [Shar09].

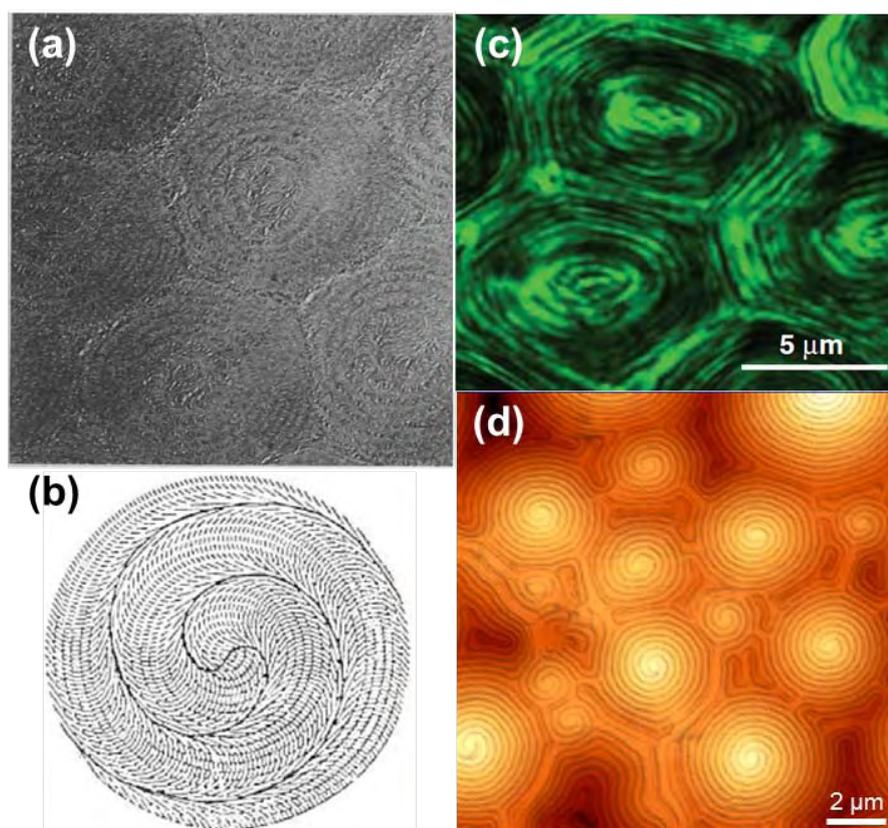


FIGURE 3.11 – Microstructure de *Chrysina gloriosa*. (a) Image de microscopie électronique en transmission d'une section parallèle de l'épicuticule, extraite de [Pace72] - (b) Coupe dans la disposition des couches de la cuticule du crabe. La délimitation des séries d'arcs permet de faire ressortir la double spirale [Boul69] - (c) Image de microscopie confocale des cellules polygonales de la carapace de *C. gloriosa* [Shar09] - (d) Image par AFM de la surface libre d'un film cholestérique ayant subi un recuit de 18 heures (G. Seine CEMES-CNRS [Bita12a]). Analogue textural synthétique de la microstructure du scarabée.

Dans une étude récente, les propriétés de polarisation de *C. gloriosa* ont été sondées par ellipsométrie spectroscopique [Rio14]. Pour la première fois les différences (propriétés optiques, morphologie, sections transverses) entre les bandes argentées et les régions vertes sont évoquées. A l'aide des mesures d'ellipsométrie en réflexion et du formalisme de la matrice de Mueller, les auteurs sont arrivés à la conclusion que les régions argentées sont des réflecteurs spéculaires tandis que les régions vertes réfléchissent la lumière de façon diffuse. Ces différences de propriétés optiques traduisent aussi le fait que les propriétés structurales

ne sont pas les mêmes dans ces deux régions. Une région verte a été imagée par les auteurs par MEB (figure 3.12a) et nous pouvons constater que la surface n'est pas plate et qu'elle présente des motifs en forme d'étoiles. A chaque cellule polygonale est associée une étoile. Pour plus de détails sur ces motifs, une image par AFM a été réalisée sur un polygone unique (figure 3.12b). Celle-ci permet de comprendre que chaque étoile possède un relief négatif. D'après les auteurs ces fissures en forme d'étoile font intrinsèquement partie de la morphologie de la carapace et seraient présentes avant la collection du matériau [Jarr15]. Ce motif n'est observé que dans les régions vertes de la carapace. Les zones argentées possèdent quant à elles une surface plate et uniforme.

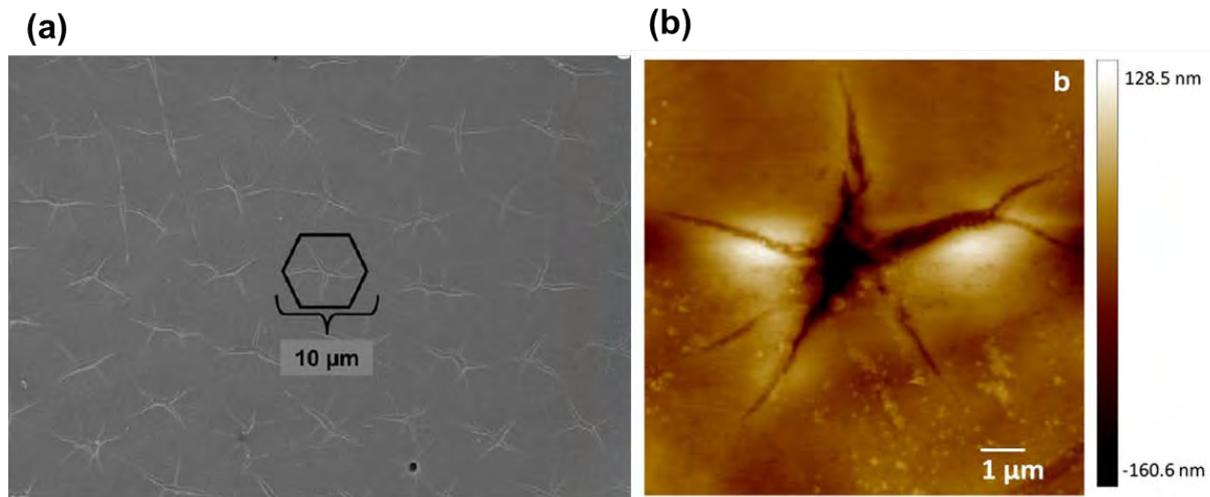


FIGURE 3.12 – Région verte de *Chrysina gloriosa* visualisée à l'aide de deux techniques d'imagerie différentes [Rio14]. (a) Image MEB montrant les motifs étoilés présents dans les zones vertes de la carapace. L'hexagone indique l'emplacement d'un polygone vis-à-vis de l'étoile. (b) Image par AFM d'une étoile présentant un relief négatif avec une profondeur de 300 nm.

État de l'art sur la structure de *Chrysina gloriosa*

La structure en arceaux d'un polygone cholestérique est déjà connue et nous l'avons rappelée dans le chapitre 2 (figure 2.9b). En revanche la littérature concernant la structure de *C. gloriosa* est moins fournie, en particulier le lien entre vue plane et section transverse. Pace est le premier à proposer des images de microscopie électronique en transmission de la structure de la cuticule de *C. gloriosa* [Pace72]. En revanche ces images ne permettent pas de se faire une idée assez précise de la structure et de l'agencement des couches au centre des polygones. Plus de 30 ans après, Sharma *et al.* fournissent une image de microscopie électronique à balayage de la section transverse de la cuticule (figure 3.13a) [Shar09]. A première vue cette image montre une structure en arceaux qui semble similaire à celle déjà vue pour les CLCs, cependant il n'est pas possible de faire le lien direct entre la géométrie d'un polygone et cette section transverse. De plus les auteurs comparent cette structure à un cas très particulier de coupe oblique d'une structure cholestérique extraite de [Meis96] que nous avons déjà discuté dans le chapitre précédent. Le choix de l'image de la structure CLC pour comparer à celle du scarabée ne paraît pas vraiment pertinent car il s'agit d'un cas particulier de section oblique

à l'interface libre.

A notre connaissance, la seule image permettant de visualiser à la fois la vue plane et la section transverse de l'exocuticule provient de la référence [Rio14] (figure 3.13b). Sur cette image de microscopie électronique à balayage les motifs étoilés permettent de situer les centres des polygones. Les arceaux de la structure de l'exocuticule externe sont concaves tandis qu'ils sont convexes au centre d'un polygone cholestérique. Il est toutefois difficile de visualiser les jonctions entre arceaux concaves d'un polygone à l'autre. L'image fournie par Sharma *et al.* (figure 3.13a) correspond en réalité à une zone de jonction entre deux polygones adjacents et non pas à la structure d'une cellule polygonale. L'image (figure 3.13b) permet aussi de se rendre compte que l'exocuticule est divisée en deux parties distinctes : l'exocuticule externe avec des arceaux concaves et l'exocuticule interne avec un réseau de Bragg plutôt planaire.

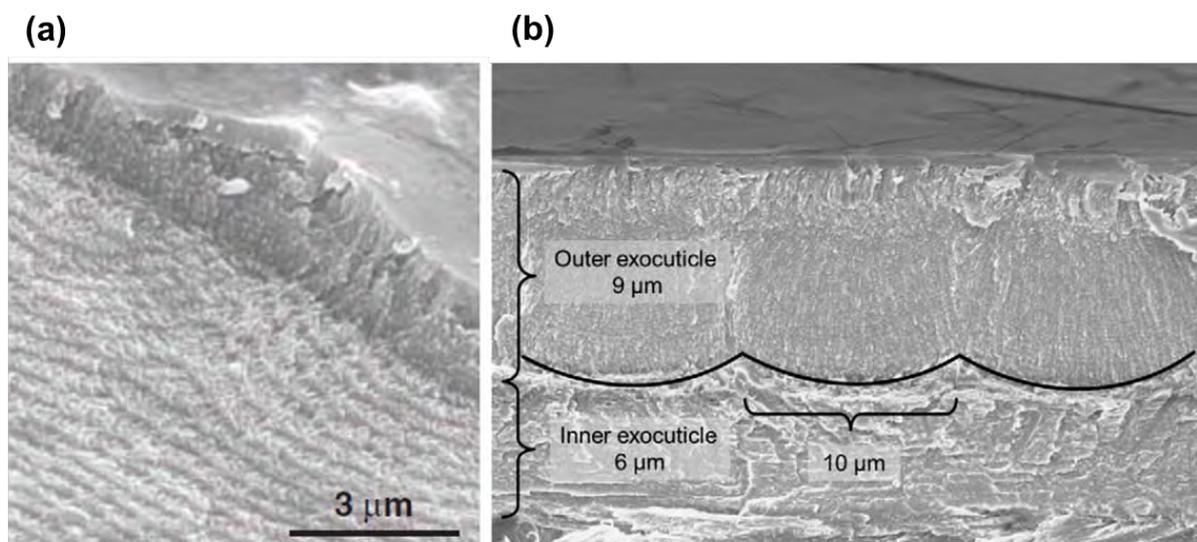


FIGURE 3.13 – Images de microscopie électronique à balayage de la section transverse de la cuticule de *Chrysina gloriosa* dans une zone verte. (a) Image extraite de [Shar09]. (b) Image extraite de [Rio14].

Bien qu'il existe une analogie remarquable entre les microtextures optiques (texture polygonale, figure 3.9), la structure de l'exocuticule du scarabée est différente de celle d'un film de cristal liquide cholestérique semi-libre. Les arceaux sont convexes dans le cas synthétique et concaves dans le cas biologique. Cette différence, jamais soulignée auparavant, permet d'expliquer les propriétés optiques uniques de ces microsystèmes.

Objectifs

L'objectif est ici de caractériser la réponse optique de l'exocuticule de *C. gloriosa* par microscopie confocale résolue en longueur d'onde et de faire le lien avec la microstructure précise en s'appuyant sur des simulations numériques.

Un des éléments clés de ce chapitre est la différence structurale entre les polygones synthétiques présentant des arceaux convexes (figure 3.14a) et les polygones biologiques pour lesquels les arceaux sont concaves (figure 3.14b). Ainsi la structure au centre du polygone d'un scarabée correspond à celle des vallées pour un polygone synthétique. Pour confirmer et approfondir l'étude des propriétés structurales, une analyse par MEB a été réalisée. Nous avons mené une étude expérimentale de réflectivité pour les polygones biologiques. Les travaux de Fernandez del Rio *et al.* ont permis d'élucider certains points, notamment sur les différences entre zone verte et zone argentée. Dans ce cas l'information obtenue est moyennée selon la taille du faisceau lumineux qui est de 50-100 μm [Rio14]. La réponse optique individuelle d'une cellule polygonale n'a pas été sondée, de même que l'influence de la longueur d'onde de la lumière incidente. En nous aidant de l'expertise acquise pour l'étude optique des films synthétiques nous allons procéder à celle du matériau biologique. Dans ce cas l'étude sera réalisée en réflexion, car le scarabée est un échantillon opaque. Quelle est la réponse optique d'un polygone unique ? Les différences de structure se répercutent-elles au niveau des comportements optiques ? Est-ce que, comme les polygones synthétiques, les polygones biologiques se comportent comme des microlentilles ? Si oui, ces microlentilles sont-elles divergentes ou convergentes ?

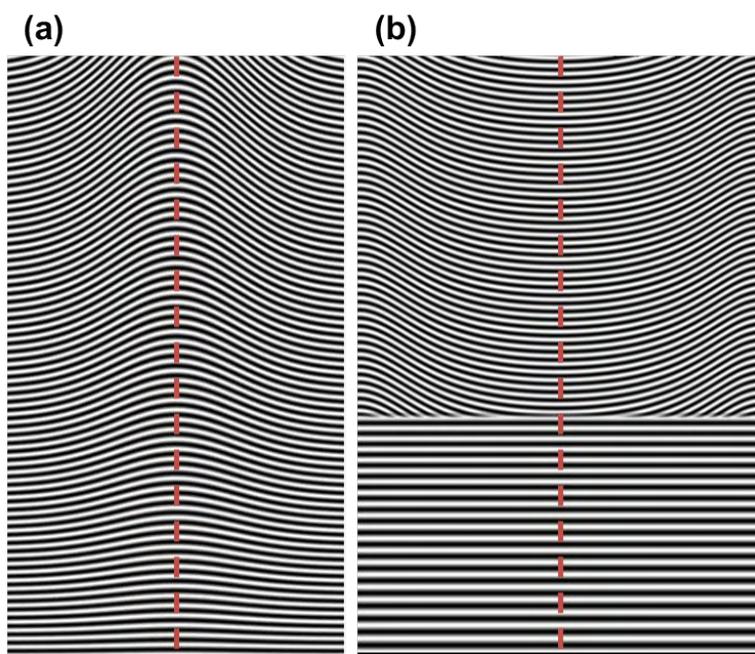


FIGURE 3.14 – (a) Schéma représentant la structure d'un polygone synthétique. (b) Schéma de la structure proposée pour un polygone biologique de *C. gloriosa*. Les lignes rouges en pointillés indiquent le centre d'un polygone pour chaque cas.

Les résultats expérimentaux seront mis en regard de simulations numériques réalisées à l'aide d'un modèle de propagateur optique. Pour les simulations numériques il a fallu définir de façon précise la structure de l'exocuticule du scarabée (figure 3.14b), nous y reviendrons par la suite. Les comportements optiques obtenus à l'aide des simulations numériques seront ensuite comparés aux propriétés observées expérimentalement.

3.3 Caractérisation des propriétés structurales

Deux types d'observation ont été réalisées par MEB : en vue plane et en section transverse. Le mode utilisé est le mode "électrons secondaires" pour être sensible à la topographie.

Observation en vue plane

Pour ces observations, un morceau de la carapace du scarabée *Chrysina gloriosa* présentant des régions verte et argentée a été découpé et métallisé. Aucun motif n'est visible dans la zone argentée, la surface est plate et uniforme. En revanche dans les régions vertes, des motifs sont présents au centre des polygones (figure 3.15a). Ces motifs sont similaires aux motifs "étoilés" observés par Fernandez del Rio et al. [Rio14] (figure 3.12a), bien qu'ils soient moins homogènes en forme dans notre cas. En effet certaines fissures sont des lignes et d'autres ont plusieurs "branches" (figure 3.15b). La figure 3.15a confirme bien que ces motifs sont localisés au centre des polygones. Nous pouvons toutefois noter que certains polygones sont dépourvus de fissure.

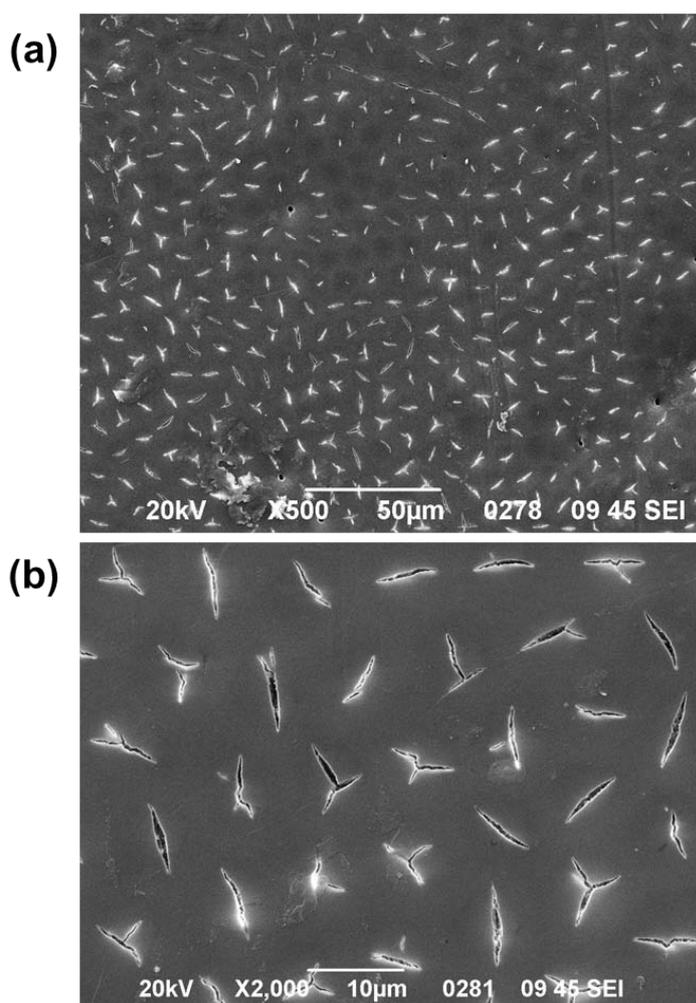


FIGURE 3.15 – Images MEB (mode électrons secondaires) de la carapace de *Chrysina gloriosa* dans une zone verte. (a) pour un grandissement x500 - (b) pour un grandissement x2000.

Observation en section transverse

Un morceau de carapace a été inclus dans une résine thermodurcissable puis coupé transversalement à l'ultramicrotome afin d'être observé au MEB. A faible grandissement nous distinguons les différentes couches qui composent la cuticule du scarabée (figure 3.16a) : les exocuticules externe et interne, et l'endocuticule.

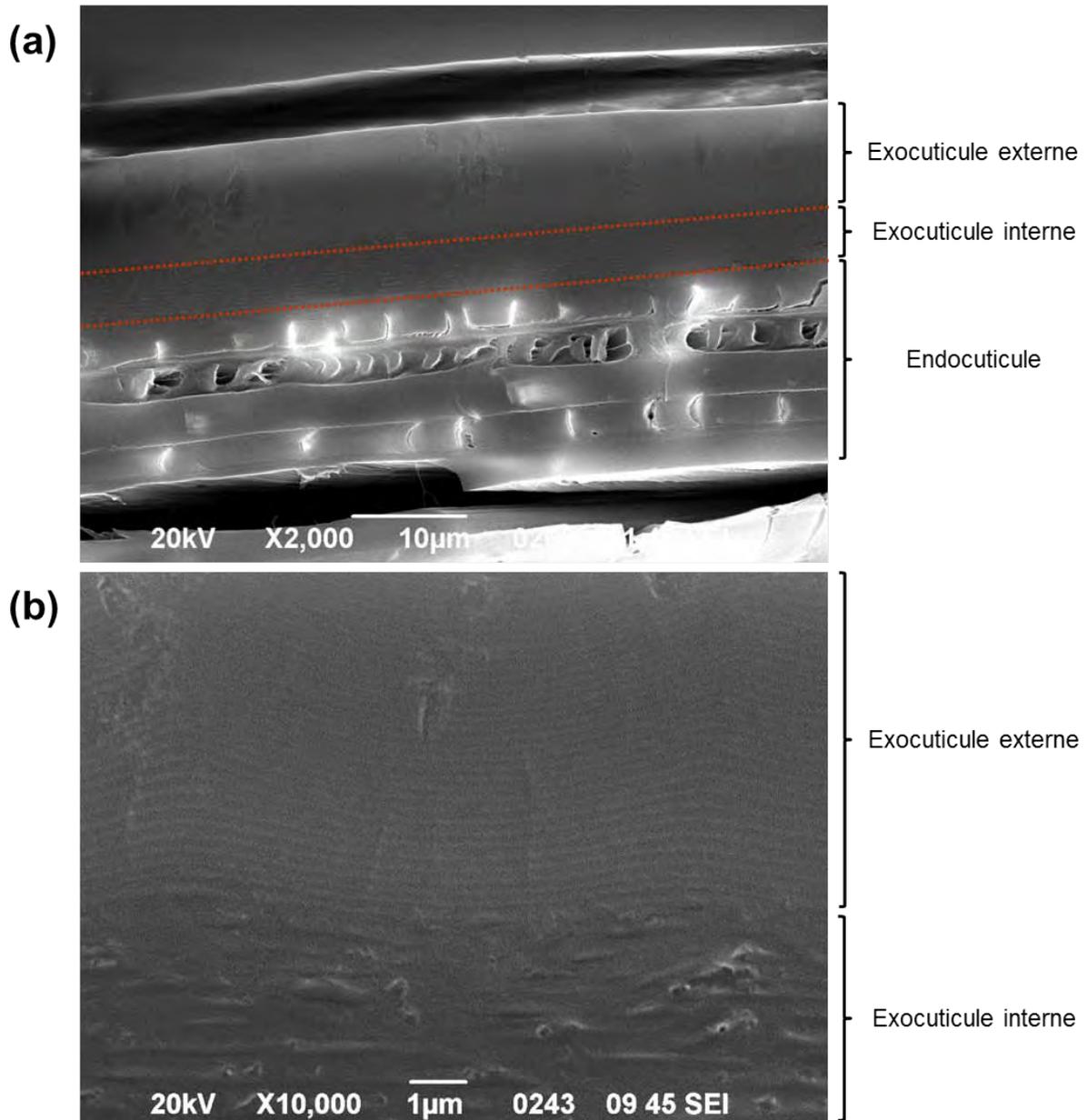


FIGURE 3.16 – Images MEB (mode électrons secondaires) de section transverse de la carapace de *Chrysina gloriosa* dans une zone verte. (a) pour un grandissement x2000 : l'image met en évidence les différentes couches composant la cuticule - (b) pour un grandissement x10000 : l'image montre les arceaux concaves de l'exocuticule externe et le réseau planaire de l'exocuticule interne.

L'exocuticule est donc constituée de deux parties : l'exocuticule externe et l'exocuticule interne. A l'aide d'un grandissement plus élevé, des mesures de périodicité ont pu être réalisées (figure 3.16b). L'exocuticule externe présente des arceaux concaves ayant une périodicité de 200 nm environ. La période correspond au demi-pas de l'hélice. L'exocuticule externe possède une épaisseur d'environ $9\ \mu\text{m}$. L'exocuticule interne a une épaisseur comprise entre 5 et $6\ \mu\text{m}$ et son pas varie en Z. La structure possède un gradient de périodicité allant de 280 nm (à l'extérieur) à 350 nm (à l'intérieur).

3.4 Etude expérimentale de réflectivité

3.4.1 Cas du scarabée

Une étude détaillée du comportement optique a été réalisée, pour des longueurs d'onde allant de 475 à 1000 nm . L'objectif est d'étudier les détails fins des cartographies de réflexion et de préciser les intervalles de longueur d'onde dans lesquels s'opèrent les transitions de texture, et comment (c'est-à-dire avec quels motifs intermédiaires). Les données sont traitées séparément pour des gammes ayant une largeur spectrale de 25 nm , afin de bien rendre compte des différents comportements optiques observés. Malheureusement il n'était pas possible d'aller au-delà dans l'infrarouge avec le spectromètre utilisé. La zone sondée correspond à 4 polygones adjacents (figure 3.17).

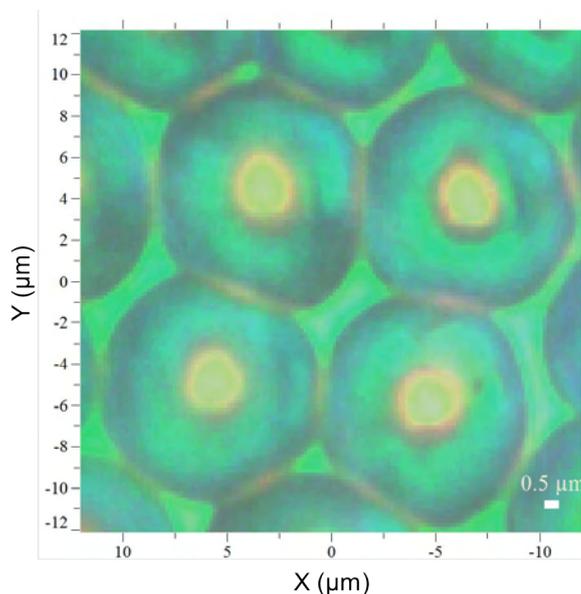


FIGURE 3.17 – Image optique en réflexion de la zone d'étude (lumière non polarisée) de la carapace de *Chrysina gloriosa*. Grandissement $\times 50$.

La réflexion est localisée dans des régions différentes du polygone suivant la longueur d'onde de la lumière réfléchie sélectionnée (figure 3.18). En ce qui concerne les différentes régions d'un polygone nous utiliserons le vocabulaire suivant : le centre du polygone, les flancs du polygone et les vallées (qui correspondent aux interstices entre polygones).

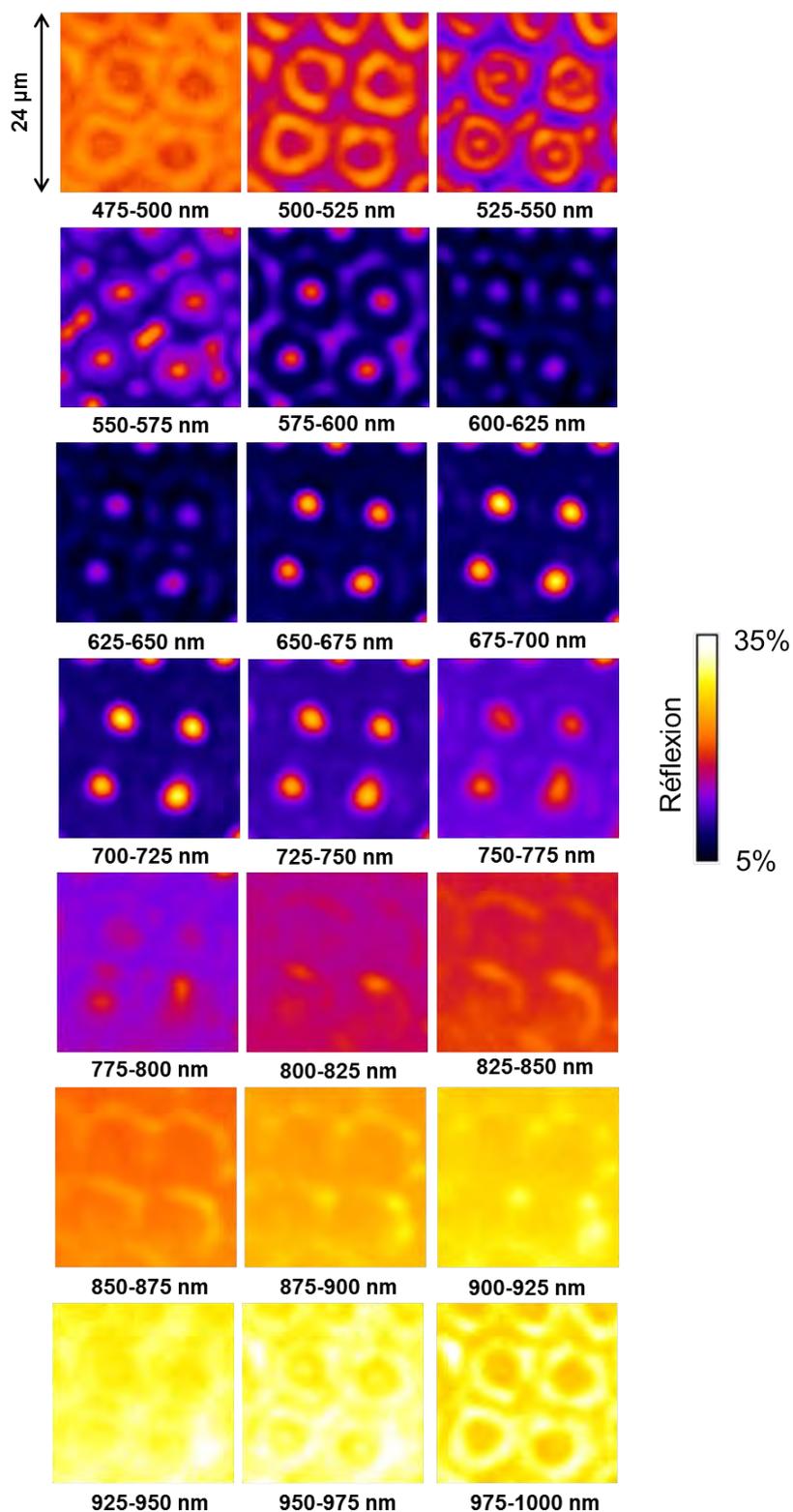


FIGURE 3.18 – Étude de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde, de 475 à 1000 nm . Chaque cartographie correspond à un intervalle ayant une largeur spectrale de 25 nm . Grandissement x50.

Pour des longueurs d'onde comprises entre 475 et 550 nm (figure 3.18, première ligne), nous observons un anneau de lumière réfléchi, qui rappelle le donut du cas microlentille. Cet anneau est situé au niveau des flancs des polygones, c'est pour cela qu'ils apparaissent verts sur la micrographie optique (figure 3.17). Pour ces gammes spectrales le centre ne réfléchit que faiblement la lumière, à part pour la gamme 525-550 nm pour laquelle un spot commence à émerger au centre du donut.

Pour le cas 550-575 nm , l'anneau de lumière s'estompe tandis que la réflexion au centre du polygone est renforcée. La lumière est réfléchi au centre des polygones pour une large bande allant de 550 à 800 nm , avec toutefois des variations d'intensité. Entre 550 et 625 nm les vallées réfléchissent aussi la lumière. De 500 à 650 nm l'intensité du spot central diminue puis devient intense à partir de 650 nm . La régularité et l'intensité du spot central sont particulièrement remarquables de 650 à 750 nm . Le motif s'atténue à partir de 750 nm et disparaît dès 800 nm . La couleur jaune (565-590 nm) est réfléchi de façon localisée au centre des polygones tandis que le rouge (625-765 nm) est plus étendu spatialement. Ainsi le spot central apparaît jaune entouré de rouge sur l'image optique en réflexion (figure 3.17).

Dans l'infrarouge (de 800 à 1000 nm) la réflexion augmente progressivement et devient intense de 900 à 1000 nm . Dans cette gamme tout le polygone réfléchit la lumière mais les flancs sont un peu plus marqués que les centres et les vallées. Le fond continu de réflexion dans l'infrarouge est surprenant et doit pouvoir être mis en relation avec la structure de l'exocuticule.

Finalement trois types de comportements optiques se dégagent : l'anneau de lumière, la concentration de la lumière réfléchi au niveau du centre du polygone et le fond continu de réflexion. A l'aide des simulations numériques nous ferons le lien entre la structure sous-jacente d'un polygone et ces différents comportements.

3.4.2 Cas du film cholestérique

Pour faire une comparaison directe entre matériaux biologique et synthétique, des cartographies de réflexion ont été réalisées pour un film cholestérique (d'épaisseur 12,5 μm) ayant subi 5 heures de recuit à 140°C. Le choix du temps de recuit a été guidé par l'optimisation des performances de focalisation (dans le cas microlentilles du chapitre précédent). Nous avons choisi une zone analogue à celle de l'étude précédente, c'est-à-dire une zone avec 4 polygones adjacents de taille comparable (figure 3.19). L'image optique en réflexion est différente du cas précédent. Pour le scarabée nous observons un spot lumineux au centre de chaque polygone tandis que pour le film synthétique le centre du polygone est plus sombre que ses vallées. La couleur bleue de réflexion est liée au choix du temps de recuit fixé à 5 heures. Pour un temps plus faible nous pouvons avoir une couleur de réflexion verte comme pour le scarabée [Agez11]. Les données ont été traitées pour 5 gammes spectrales différentes dans le visible (figure 3.20). Nous avons tout d'abord isolé le comportement en réflexion dans la bande de Bragg (460-500 nm , ce qui correspond au bleu et explique la couleur bleue de l'image en réflexion, figure 3.19). En effet il est pertinent d'étudier les propriétés de réflexion des polygones synthétiques dans la bande de réflexion du cristal liquide cholestérique. Une quasi extinction de la réflexion est observée au centre des polygones (figure 3.20a).

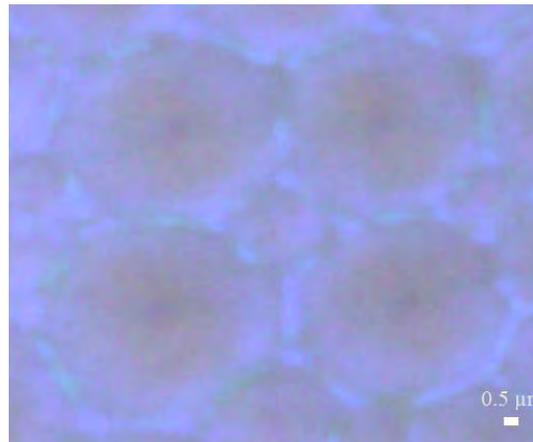


FIGURE 3.19 – Image optique en réflexion de la zone d'étude (lumière non polarisée) du film cholestérique. Grandissement $\times 50$.

La répartition de la lumière réfléchie est la même pour les 4 autres gammes de longueur d'onde, seuls les niveaux d'intensité changent d'une gamme à l'autre (figure 3.20b à e). Ce qui est remarquable c'est que pour chaque domaine spectral, le centre du polygone correspond à un minimum de lumière réfléchie. Le comportement est antagoniste pour les polygones de la carapace de *C. gloriosa* ; le centre de chaque polygone est associé à un maximum d'intensité lumineuse réfléchie (de 550 à 800 nm).

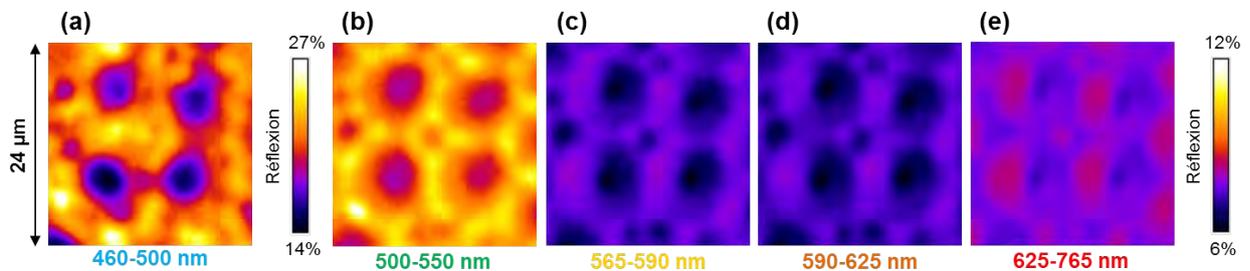


FIGURE 3.20 – Étude de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde, avec l'objectif $\times 50$. (a) Dans le bleu (bande de Bragg) - (b) dans le vert - (c) dans le jaune - (d) dans l'orange - (e) dans le rouge.

3.4.3 Comparaison biologique/synthétique

Le résultat fondamental est que, pour toutes les gammes de longueur d'onde, un minimum d'intensité de la lumière réfléchie est observé au centre des polygones synthétiques. Ainsi la différence de structure entre polygones synthétique et biologique (arceaux convexes vs. concaves) donne lieu à des comportements optiques antagonistes.

Pour le scarabée nous observons un maximum de lumière réfléchi au centre d'un polygone tandis que pour un polygone synthétique c'est un minimum. Les arceaux de la structure sont concaves au centre d'un polygone biologique mais aussi entre deux polygones cholestériques (dans les vallées). C'est cette singularité structurale qui entraîne une forte réflexion de la lumière.

Après avoir montré que la texture polygonale cholestérique correspondait à un réseau de microlentille nous venons de montrer que les polygones du scarabée peuvent être associés à un réseau de micro-miroirs. Malgré une analogie de texture optique ces deux textures polygonales ont des rôles bien distincts.

Le fait de retourner le film cholestérique pourrait permettre de se rapprocher de la structure du scarabée. En effet en retournant le film synthétique, les arceaux deviennent concaves, mais il subsisterait une partie planaire au dessus de ces arceaux. La lumière qui arrive sur l'échantillon ne connaîtrait pas la même histoire que pour le scarabée. Dans le cas biologique la partie planaire est située sous les arceaux concaves (exocuticule interne).

Inversement il est légitime de se demander si les polygones biologiques pourraient faire office de microlentilles, comme les polygones synthétiques. Il n'est pas possible de faire une étude en transmission du fait de l'opacité du matériau biologique en revanche les simulations numériques pourront nous donner une réponse. Ainsi nous allons maintenant appréhender les résultats expérimentaux à l'aide de simulations numériques qui s'appuient sur la structure précédemment observée par MEB.

3.5 Simulations numériques

3.5.1 Détails sur les simulations numériques

La structure

La structure modèle utilisée pour les simulations a été ajustée pour correspondre aux paramètres obtenus à l'aide de l'analyse structurale par MEB et à ceux issus de la littérature. L'exocuticule simulée est composée de deux parties : l'exocuticule externe qui possède une épaisseur de $9 \mu m$ et une périodicité de $200 nm$; l'exocuticule interne avec une épaisseur de $6 \mu m$ et un gradient de pas allant de 280 à $350 nm$ (figure 3.16). Dans le cas de la structure réelle l'exocuticule est recouverte d'une fine couche d'épicuticule d'environ $80 nm$ d'épaisseur; elle n'est pas prise en compte dans les simulations. La valeur du diamètre d'un polygone a été fixée à $10 \mu m$ et celle du rayon de courbure à $7 \mu m$. En ce qui concerne les paramètres optiques, nous avons choisi des valeurs pour les indices optiques parallèle et perpendiculaire (1,592 et 1,68) [Cave71]. La figure 3.21 montre la cartographie d'indice de réfraction générée à partir de ces différents paramètres. La structure est représentée pour deux polygones adjacents (les centres des polygones sont indiqués par les flèches oranges sur la figure 3.21). La résolution est de $0,025 \mu m/\text{pixel}$.

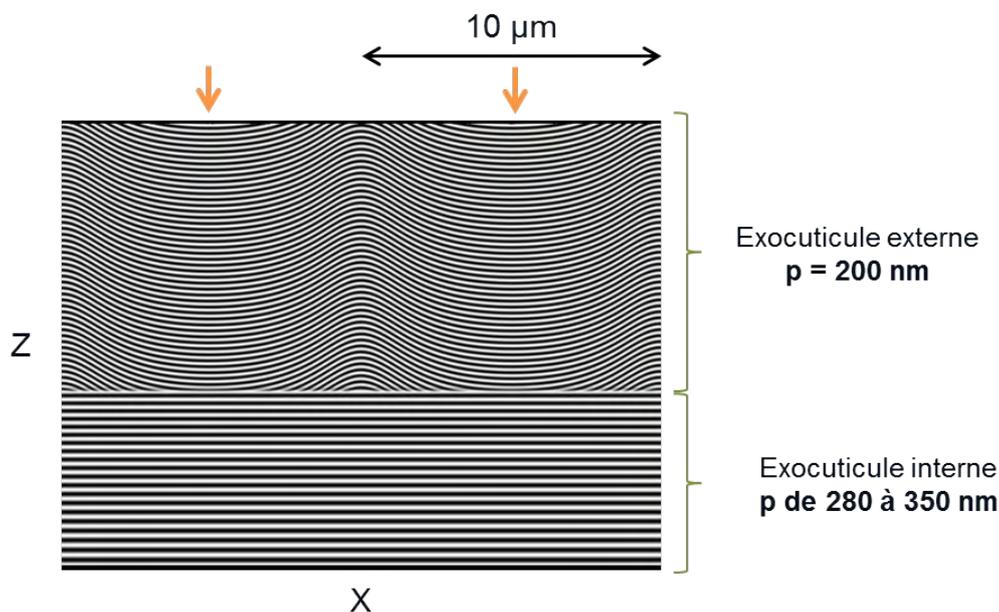


FIGURE 3.21 – Structure de l'exocuticule de *Chrysina gloriosa* générée pour les simulations numériques, pour deux polygones adjacents. L'exocuticule est divisée en deux parties : l'exocuticule externe avec des arceaux concaves (pas de 200 nm) et l'exocuticule interne qui est un réseau planaire avec un léger gradient de pas (allant de 280 à 350 nm). Les flèches oranges indiquent les centres des polygones.

Le champ incident

La méthode de calcul de la propagation du champ électromagnétique à travers la structure est identique à celle utilisée pour les microlentilles cholestériques (paragraphe 2.4.2). Cependant, nous nous intéressons ici au champ réfléchi se propageant dans la direction $-Z$. En régime continu, les champs propagatif et contra-propagatif interfèrent. Ceci induit un battement de l'intensité totale et rend difficile la mise en évidence des différents modes d'interaction. Pour pallier à cela, des pulses de lumière ont été utilisés, permettant ainsi de séparer les champs incident et réfléchi. En conséquence, l'excitation n'est plus une onde monochromatique mais un paquet d'onde d'enveloppe gaussienne dans le domaine spectral. La figure 3.22 montre les enveloppes spectrales des trois paquets d'ondes utilisés centrés sur 500 nm, 650 nm et 950 nm. La largeur des pulses est constante dans le domaine fréquentiel (figure 3.22a).

3.5.2 Résultats des simulations numériques

Influence de la longueur d'onde du champ incident

Dans ce paragraphe nous allons regarder l'influence de la longueur d'onde de la lumière envoyée sur la structure, sur la répartition de la lumière réfléchie. La figure 3.23 représente une superposition de la structure et de la densité d'énergie du champ électrique (oscillant à la pulsation 2ω) à un instant τ (l'unité de temps est la période) et pour les trois pulses de différentes longueurs d'onde. Pour chacun des cas $\lambda_0 = 500, 650$ et 950 nm, l'instant τ a été choisi de telle manière que le champ réfléchi soit maximal dans le plan focal Σ des miroirs

sphériques défini par le cas $\lambda_0 = 650 \text{ nm}$ (ligne en pointillés gris sur la figure 3.23).

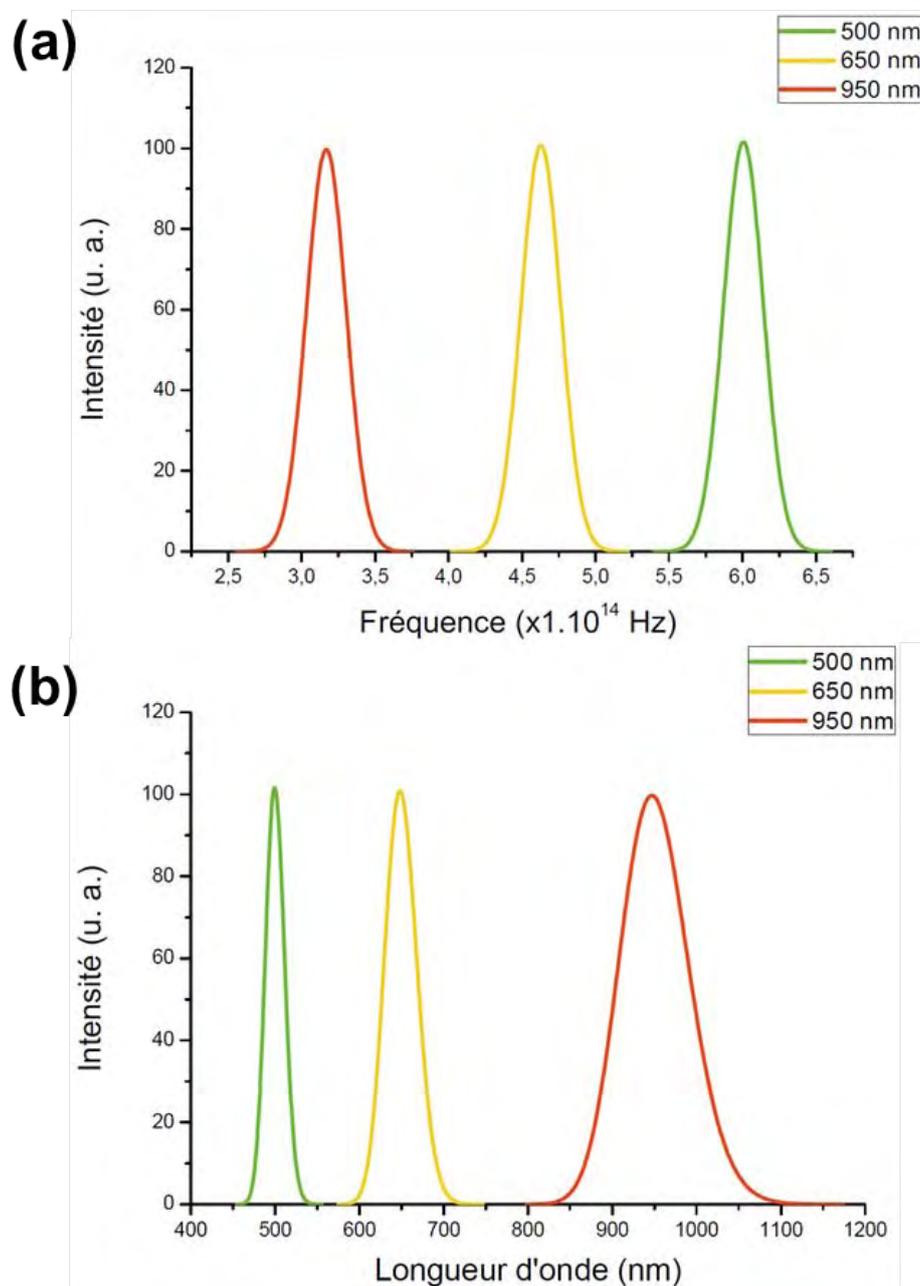


FIGURE 3.22 – (a) Pulses en fonction de la fréquence - (b) Pulses en fonction de la longueur d'onde.

Pour un pulse centré sur 650 nm , l'image permet de visualiser précisément la position des foyers optiques (figure 3.23b). Sur la cartographie expérimentale, ceci correspond à une collection de spots intenses centrés sur l'axe optique de chaque polygone (figure 3.23b, image de droite). Nous constatons, à l'aide de l'onde transmise, que c'est la partie centrale du polygone qui est responsable de l'effet de miroir. Au niveau des flancs, le pulse traverse la structure sans grande perturbation.

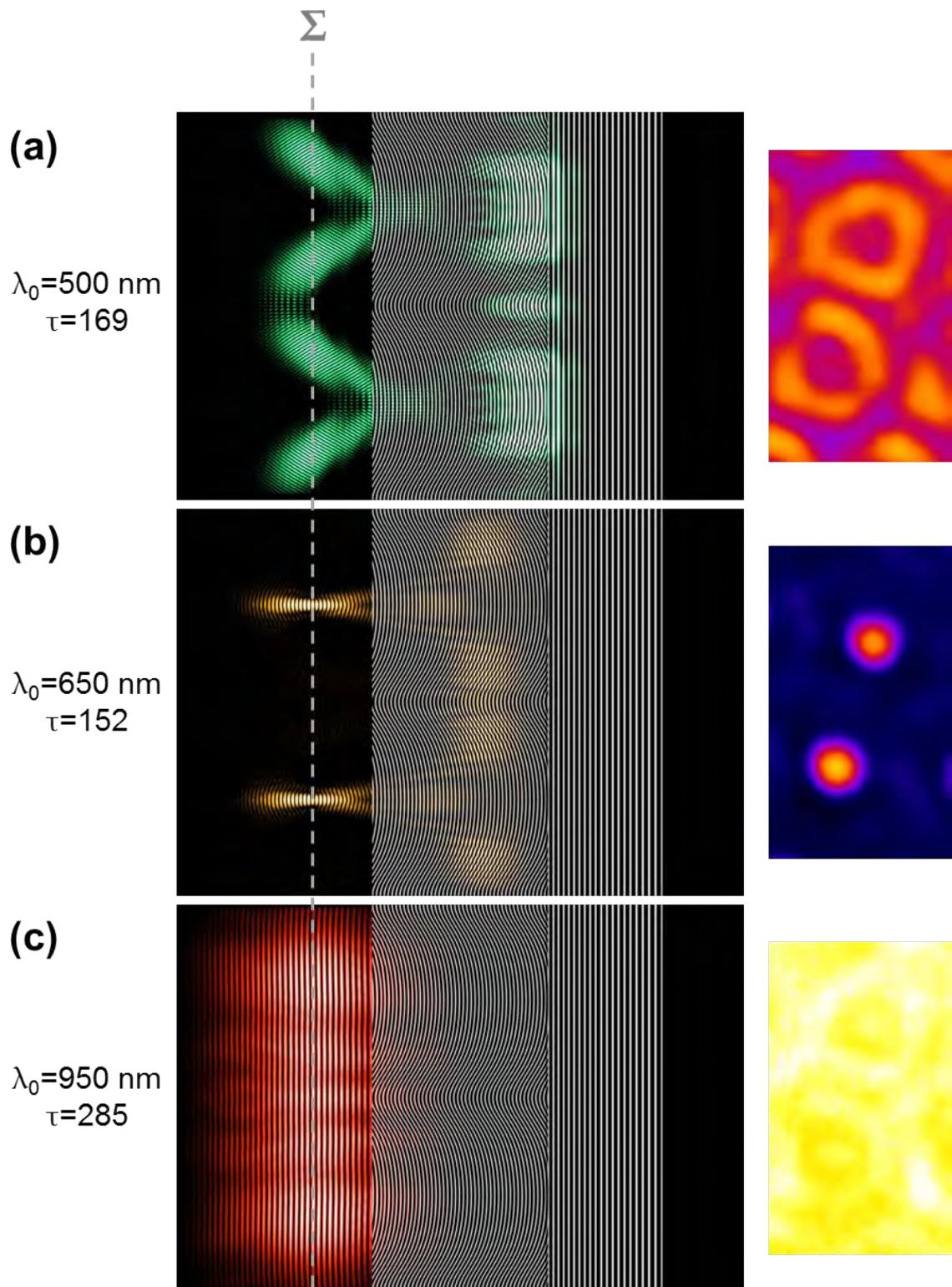


FIGURE 3.23 – Résultats des simulations numériques. (a) Pulse centré sur 500 nm (b) Pulse centré sur 650 nm (c) Pulse centré sur 950 nm . La colonne de droite met en évidence la correspondance des simulations avec les cartographies de réflexion expérimentales.

A 500 nm , la situation est complémentaire. La réflexion de Bragg a lieu au niveau des flancs, là où l'angle θ est le plus important et remplit la condition $\lambda_0 = n p \cos\theta$. La réflexion se produit avec un angle 2θ ce qui conduit à une distribution de l'intensité en donut dans le plan d'observation Σ , en accord avec les observations expérimentales (figure 3.23a, image de droite). Pour un pulse centré sur 950 nm le comportement est encore différent ; l'onde réfléchie a une répartition spatiale d'intensité relativement homogène. Cette réflexion dans l'infrarouge - observée également expérimentalement (figure 3.23c, image de droite) - est liée à la présence de l'exocuticule interne organisée en réseau de Bragg planaire à gradient de pas.

Spectres de réflexion

En collectant les flux à travers des surfaces dans le plan Σ , il est possible de simuler des détecteurs de tailles variables. Les résultats sont présentés pour trois détecteurs dont la surface de collecte est représentée par les trois traits jaunes sur la figure 3.24. Ainsi le petit détecteur collecte la lumière suivant l'axe optique du polygone, le plus large collecte également la réflexion aux grands angles.

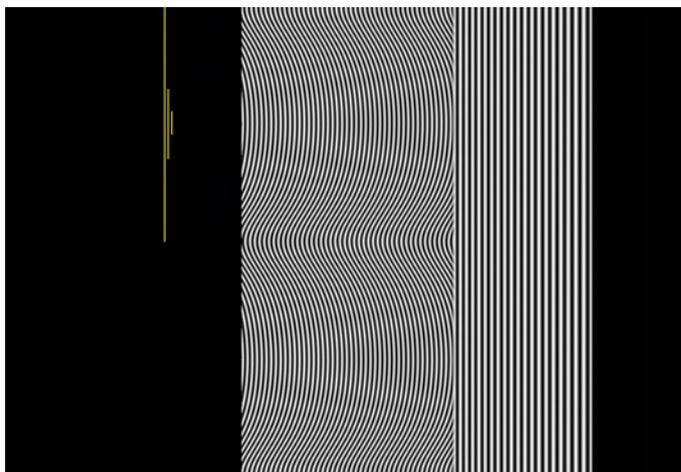


FIGURE 3.24 – Image de la structure avec les différents détecteurs. Les trois traits jaunes correspondent aux trois détecteurs utilisés pour tracer les spectres de réflexion de la figure 3.25. Les tailles sont les suivantes : $1\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$.

Sur les spectres de réflexion, une réponse dans chacune des gammes de longueur d'onde examinées précédemment est observée. Notons que l'intensité de réflexion s'entend ici comme un flux par unité de surface. Ceci explique que le spot détecté à 650 nm donne un pic très intense pour le détecteur de $1\ \mu\text{m}$ et plus faible pour le détecteur de $10\ \mu\text{m}$. Dans l'infrarouge, le large pic de réflexion qui correspond à une onde spatialement homogène, signe bien avec la même intensité quelque soit la taille du détecteur. A contrario, l'intensité relative du pic à 500 nm augmente avec la taille du détecteur, ce qui traduit la réflexion "hors axe" issue des flancs.

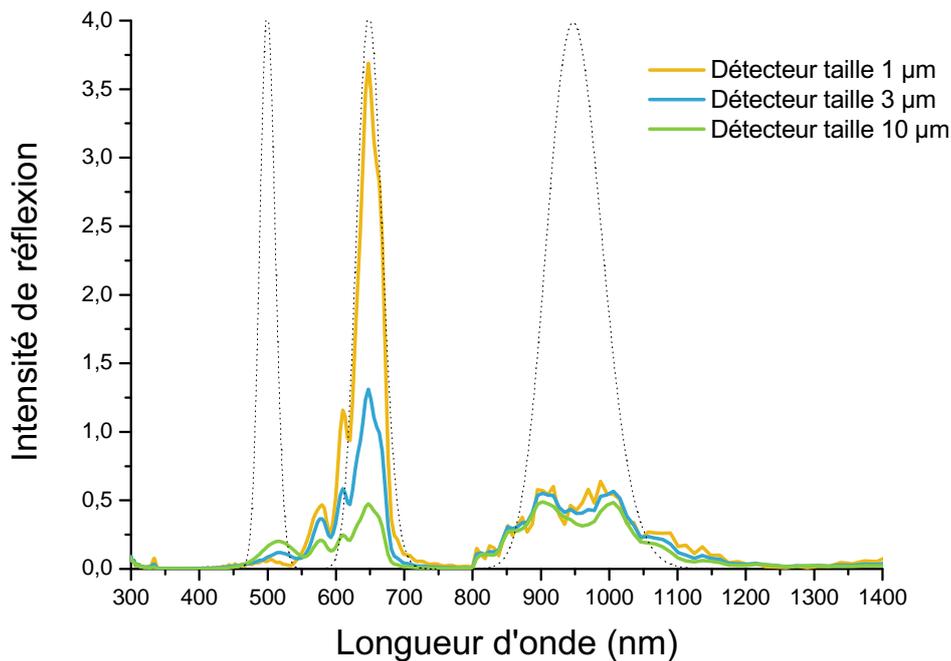


FIGURE 3.25 – Spectres de réflexion réalisés par simulations numériques pour trois détecteurs de tailles différentes : $1 \mu m$ (spectre jaune), $3 \mu m$ (spectre bleu) et $10 \mu m$ (spectre vert). Les courbes en pointillés noirs représentent les différents pulses.

3.6 Des microlentilles convergentes hybrides

Compte tenu de la similarité entre les structures des polygones synthétique et biologique, il est légitime de se demander quel est le comportement du matériau biologique en transmission. Nous avons simulé la propagation de la lumière à travers l'exocuticule de l'intérieur vers l'extérieur de la carapace. Les simulations numériques révèlent un comportement inattendu puisqu'un spot de lumière se forme après la traversée du milieu, indiquant un effet de lentille convergente (figure 3.26).

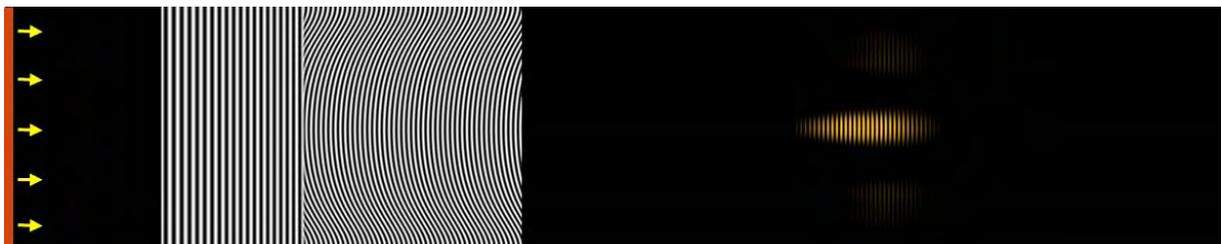


FIGURE 3.26 – Résultat des simulations numériques pour une lumière qui se propage de l'intérieur vers l'extérieur de l'exocuticule. Les flèches indiquent le sens de propagation de la lumière. Le spot de focalisation se forme après la traversée du milieu, ce qui traduit un comportement de microlentille convergente.

Ceci est remarquable car les polygones biologiques sont à la fois des micro-miroirs sphériques et des microlentilles convergentes. Le spectre de la lumière transmise et collectée dans le plan focal (figure 3.27) montre des maxima d'intensité de part et d'autre de la bande de Bragg. Une nouvelle fois le comportement de lentille est optimal dans les domaines spectraux des band edges.

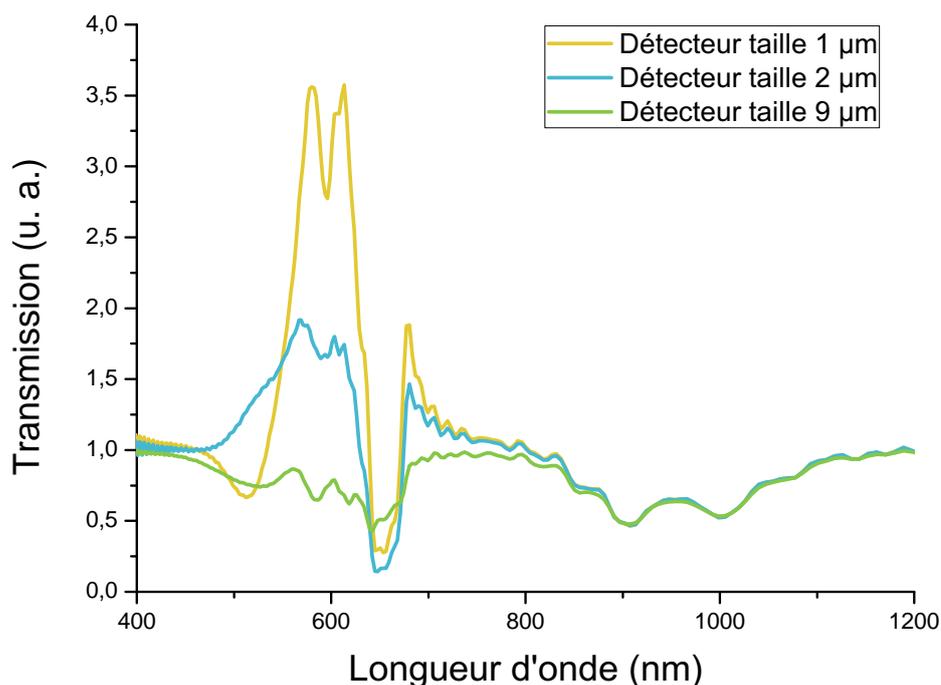


FIGURE 3.27 – Etude spectrale dans le plan focal de la microlentille convergente. Spectres de transmission réalisés par simulations numériques pour trois détecteurs de tailles différentes : $1 \mu m$ (spectre jaune), $2 \mu m$ (spectre bleu) et $9 \mu m$ (spectre vert).

Expérimentalement, des spots lumineux de faible intensité ont été observés en transmission au centre des polygones (figure 3.28a). La mise au point du microscope permet de situer les spots dans l'espace réel des lentilles et confirme leur nature convergente. Lors du prélèvement sur le scarabée, il ne nous a pas été possible de séparer exocuticule et endocuticule. En transmission la lumière traverse donc d'abord l'endocuticule (zone poreuse et inhomogène, figure 3.16a) puis l'exocuticule composée de chitine avec un arrangement hélicoïdal. De nombreuses porosités et craquelures peuvent perturber la propagation de la lumière à travers la carapace, ce qui pourrait expliquer les faibles taux de transmission des lentilles. Afin de limiter ces sources de diffusion/diffraction, nous avons eu l'idée d'introduire un cristal liquide nématique (E7) par capillarité dans la structure. A la manière d'un gel de CL nous pouvons imaginer que le CL nématique emprunte l'organisation structurale de la chitine tout en comblant les porosités. Les observations au microscope optique mettent en avant que le spot obtenu au point focal pour ces microlentilles hybrides est en effet beaucoup plus intense (figure 3.28b).

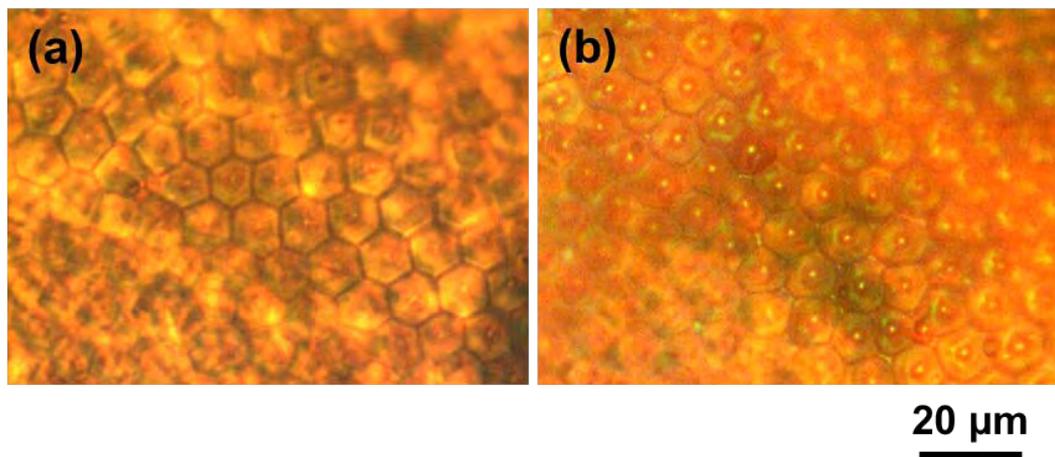


FIGURE 3.28 – Images optiques (en mode transmission) de la texture polygonale biologique. (a) Avant introduction du cristal liquide nématique - (b) après introduction du cristal liquide. Cette image met en évidence le comportement de microlentille convergente des polygones.

3.7 Conclusions

Notre équipe avait déjà fourni une hypothèse inédite en ce qui concerne la morphogénèse de l'exosquelette de *Chrysina gloriosa* basée sur le processus de formation des structures synthétiques polygonales [Agez11]. Au cours du recuit du film cholestérique, les polygones (qui sont des cônes convexes de hauteur comprise entre 20 et 100 nm) nucléent spontanément du fait des déformations de l'organisation cholestérique à l'interface avec l'air. Le scénario pourrait être similaire pour le scarabée, lorsque la cuticule est sécrétée par l'épiderme (après la mue) le matériau est souple et la texture cellulaire se forme. Cette réaction s'arrête rapidement lorsque l'exosquelette durcit ; la structure est ainsi figée (analogie avec la trempe thermique rapide du protocole de fabrication). Il doit y avoir une subtilité dans ce processus qui explique pourquoi les arceaux sont concaves dans l'exocuticule externe de *C. gloriosa*.

En partant du constat que la microtexture polygonale synthétique est cousine de celle composant la carapace du scarabée *Chrysina gloriosa*, nous nous sommes rendus compte que leurs structures sous-jacentes étaient différentes. En effet les arceaux de la structure cholestérique sont convexes tandis qu'ils sont concaves chez le scarabée. Cette différence structurale est à l'origine des comportements optiques observés. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les polygones synthétiques correspondent à des microlentilles divergentes, et nous avons ici montré que les polygones biologiques sont des micro-miroirs sphériques. Nous avons pu caractériser par MEB la structure du scarabée et en extraire les paramètres pour définir une structure afin de réaliser des simulations numériques. Ces simulations ont permis de faire le lien entre structure et propriétés optiques pour la première fois. Elles nous ont par exemple aidé à comprendre que l'exocuticule interne, avec son réseau de Bragg planaire à gradient de pas, est à l'origine de la réponse optique dans l'infrarouge. De plus c'est l'exocuticule externe, avec des arceaux concaves, qui engendre la fonction de micro-miroir des polygones. Ce

scarabée pourrait être une source d'inspiration biomimétique pour la fabrication de réseaux de micro-miroirs sphériques. A l'aide des simulations numériques nous avons aussi découvert que ces polygones biologiques remplissent la fonction de microlentilles convergentes. Ainsi les polygones de la carapace de *C. gloriosa* ont la faculté d'être à la fois des micro-miroirs sphériques et des microlentilles convergentes. La compréhension du processus de formation pourrait nous permettre de modifier le procédé de fabrication des films cholestériques afin de les rendre biomimétiques.

Malgré une avancée dans la compréhension de la structure de l'exocuticule du scarabée et de son rôle dans les propriétés optiques remarquables de celui-ci, de nombreuses questions restent ouvertes. Quelle est la fonction biologique de la texture polygonale chez le scarabée ? Et d'une manière plus générale de sa couleur ? Pourquoi seuls certains scarabées (comme *C. gloriosa*, *P. boucardi*, *C. aurora* ou encore *A. dimidiata*) présentent une texture polygonale ? Quelle est la signification biologique de la réponse spectrale dans l'infrarouge ?

En ce qui concerne la fonction biologique des couleurs de réflexion des scarabées, différentes idées ont été émises : communication avec les congénères, camouflage ou encore thermorégulation. Durant de nombreuses années les chercheurs se sont demandés si les yeux de ces insectes sont capables de détecter de la lumière polarisée circulairement. Récemment Brady et Cummings ont apporté un début de réponse en montrant que *Chrysina gloriosa* pouvait détecter de la lumière polarisée circulairement [Brad10]. Plus précisément il a été mis en évidence que ces scarabées ont des orientations de vol qui dépendent de la polarisation de la lumière. Le fait d'orienter ses mouvements en fonction de la lumière est appelé la phototaxie. Cette question est toujours ouverte au débat ; dans d'autres travaux concernant 4 espèces de scarabées (mais pas *Chrysina gloriosa*) aucun comportement notable n'a pu être mis en évidence [Blah12].

Si la sensibilité à la lumière polarisée circulairement est avérée, elle pourrait permettre à *C. gloriosa* de percevoir et communiquer avec ses congénères sans être repéré par les prédateurs. L'avantage avec la lumière polarisée circulairement est que les scarabées peuvent envoyer et recevoir des signaux indépendamment de leurs orientations respectives. Ce n'est pas le cas avec de la lumière polarisée linéairement.

Deuxième partie

Propriétés optiques de nanocomposites CL cholestérique/nanoparticules d'or

Chapitre 4

Propriétés optiques de nanocomposites CL cholestérique/nanoparticules d'or

4.1 Motivation du domaine de recherche et état de l'art

4.1.1 Problématique générale

Les nanoparticules (NPs) métalliques présentent des propriétés originales (optiques, électroniques ou magnétiques) qui sont directement liées à leur taille, leur forme, leur structure ou encore leur composition. Pour tirer profit de ces propriétés, il est indispensable de réussir à les organiser suivant une géométrie contrôlée, qui peut être à deux ou trois dimensions. L'organisation peut être initiée lors du procédé de fabrication mais aussi ultérieurement à l'aide d'un paramètre externe (par exemple un champ électrique). Les assemblages de particules concernent des applications dans des domaines très variés tels que l'optique, la catalyse, la détection, l'électronique et plus généralement dans les nanotechnologies. Il existe de nombreuses techniques permettant d'assembler des nanoparticules (à plus ou moins grande échelle). Il est important de noter que la plupart des méthodes de fabrication nanotechnologiques sont basées sur des procédés complexes et coûteux (photolithographie, gravure ionique *etc*). Notre approche est différente car elle s'inscrit dans une logique de nanotechnologies douces qui reposent sur des méthodes faciles à mettre en œuvre et peu coûteuses. Pour ce faire nous allons mettre à profit la matière molle ainsi que ses propriétés d'auto-assemblage, d'adaptabilité et de déformabilité.

4.1.2 Le choix des cristaux liquides pour organiser des particules

Le terme "matière molle" est apparu au début des années 90 et désigne la matière qui, suite à de très faibles perturbations ou une légère modification de structure, change radicalement de propriété. En d'autres termes c'est la matière qui est sensible au détail. Les cristaux liquides font partie de cette famille et sont une solution de choix pour l'auto-assemblage de nanoparticules [Biso11].

Quels sont les avantages de l'utilisation de cristaux liquides comme lieu d'organisation de particules ?

- (i) Milieux anisotropes. Anisotropie des propriétés physiques : forme des molécules, biréfringence optique *etc.*
- (ii) Adaptabilité et sensibilité à des stimuli extérieurs. Nous pouvons par exemple citer la réorganisation des molécules du CL engendrée par l'application d'un champ électrique ou encore la modification de texture suite à un changement de température.
- (iii) Très large variété de textures. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les CLs ont la particularité de présenter un grand nombre de textures différentes.

L'incorporation de particules dans un CL soulève de nombreuses questions : où les particules se retrouvent-elles ? Sont-elles piégées dans les défauts du CL ou engendrent-elles de nouveaux défauts ? Comment les propriétés du CL sont modifiées par la présence des particules ? Et réciproquement comment les propriétés particulières des NPs sont modulées par un environnement CL ?

4.1.3 Les différentes voies de dopage d'un cristal liquide par des nanoparticules

Dans la littérature, différentes voies sont abordées pour réaliser le dopage d'un cristal liquide par des nanoparticules.

- (i) Synthèse in situ des nanoparticules [Mall07].
- (ii) Greffe de mésogènes à la surface des nanoparticules. Les NPs greffées peuvent présenter une phase CL ou être incorporées à une phase CL.
- (iii) Mélange des deux composants CL et NPs par l'intermédiaire d'un solvant [Bita11]. C'est cette approche que nous avons utilisé et que nous détaillerons par la suite.

4.1.4 Les cristaux liquides cholestériques dopés en nanoparticules

Le choix des cristaux liquides cholestériques comme lieu d'organisation des nanoparticules est lié à la grande variété de textures chirales qu'ils offrent (texture planaire, en empreintes digitales, en éventails, polygonale *etc.*). En outre les CLCs possèdent des propriétés optiques remarquables (réflexion sélective de la lumière, sélectivité en polarisation, fort pouvoir rotatoire), il est donc très intéressant de voir comment ces propriétés sont modifiées en présence de NPs.

Les CLCs sont peu utilisés pour l'assemblage de nanoparticules. Les travaux pionniers concernant la première organisation à "grande" échelle de nanoparticules dans un CLC ont été réalisés dans l'équipe en 2002 [Mito02] [Mito05]. Les nanoparticules de platine (de 6,25 nm de diamètre) forment des rubans périodiques (figure 4.1b) qui imitent la texture cholestérique en empreintes digitales (figure 4.1a). Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'une décoration de la texture cholestérique par les nanoparticules mais d'une nouvelle

structure hélicoïdale avec un pas plus grand. La distance entre les rubans de particules est liée au pas cholestérique, celle-ci est donc facilement ajustable, par exemple en modifiant les proportions initiales en mésogène chiral et mésogène achiral. Des sections transverses de ces nanostructures ont été étudiées par MET [Mito04]. Les observations nous apprennent que la plupart des NPs sont rejetées à proximité des interfaces (avec l'air et avec le verre). A l'interface avec l'air elles vont préférentiellement là où les molécules CLs sont parallèles au plan du film et s'organisent périodiquement. Cependant les nanoparticules sont dispersées sans motif visible à l'interface CL-verre.

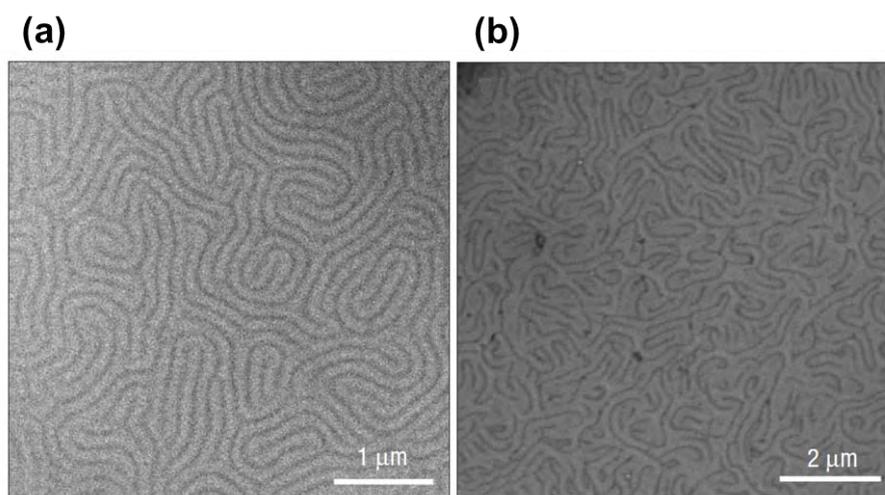


FIGURE 4.1 – Images de microscopie électronique en transmission. (a) Texture cholestérique en empreintes digitales du CLC pur. (b) Image d'un CLC dopé avec des nanoparticules de platine. Les particules forment des rubans périodiques qui imitent la structure en empreintes digitales. Figure extraite de [Mito02].

4.1.5 Les cristaux liquides cholestériques dopés en nanoparticules d'or

Le choix des nanoparticules d'or (GNPs) s'est imposé assez logiquement et ce pour plusieurs raisons. Les nanoparticules d'or ont des propriétés optiques particulières (réponse plasmon) et nous souhaitons les combiner à celles des CLCs dans le but de créer de nouveaux matériaux optiquement actifs. Il sera aussi intéressant de confronter les propriétés optiques collectives des assemblées de nanoparticules à celles des objets individuels. De plus les nanoparticules d'or ont été sujettes à de nombreuses études et les techniques d'élaboration et de stabilisation de celles-ci sont désormais bien maîtrisées [Dani04]. Les GNPs offrent aussi un large choix d'application : en électronique, photonique, catalyse, capteurs chimique et biologique, traitement du cancer par hyperthermie...

Peu d'études sont consacrées à l'étude du dopage des CLCs par des nanoparticules d'or. D'après la littérature seules 5 équipes se sont penchées sur la question.

- (i) Qi et al. ont étudié l'impact des GNPs sur la formation de la texture cholestérique [Qi06]. Des cristaux liquides nématiques ont été dopés avec des nanoparticules d'or (de 3,5 et 1,4 nm de diamètre) fonctionnalisées avec un ligand chiral. Un transfert de chiralité des nanoparticules à la phase CL est observé, celle-ci passe de l'état nématique à l'état cholestérique. La phase cholestérique possède un sens d'hélicité inverse à celui des dopants chiraux.
- (ii) Mallia et al. ont réalisé la synthèse *in situ* de nanoparticules d'or dans des CLCs vitrifiés [Mall07]. En changeant la concentration initiale en chlorure d'or, la forme et la taille des NPs sont modifiées : pour une concentration de 5% molaire, des NPs sphériques uniformes avec une taille moyenne de 14 nm sont obtenues. Pour une concentration fixe, la mésophase choisie va influencer la taille et la forme des NPs. Par exemple pour une synthèse des NPs en phase cholestérique celles-ci présentent des formes variées (boomerangs, bâtonnets et sphères).
- (iii) Il a été montré, au sein de l'équipe, qu'une association symbiotique de nanoparticules d'or (de 3 nm de diamètre) dans un cristal liquide cholestérique peut donner lieu à une organisation des particules à grande échelle [Bita11], [Bita12b]. Les nanoparticules sont incorporées au CL par l'intermédiaire d'un solvant (le toluène). Différents types de réseaux périodiques de nanoparticules d'or structurés ont été obtenus : empreintes digitales, doubles spirales, cibles *etc.* Le motif d'auto-organisation des nanoparticules dépend de la texture du cristal liquide par le biais de l'épaisseur. Les principaux résultats seront rappelés dans le paragraphe 4.3.
- (iv) Ayeb et al. étudient des systèmes hybrides CLC/GNPs [Ayeb12]. Une couche de CLC est déposée par spin coating sur un substrat brossé, cela donne lieu à une texture avec des lignes claires et foncées périodiques (modulation de surface). Des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre ont été utilisées, dans deux régimes de concentration. La solution de NPs est déposée sur le CL chauffé à 55°C. La modulation de surface est préservée après incorporation des nanoparticules d'or. Avec des nanoparticules de 20 nm de diamètre aucune organisation à grande échelle n'a été démontrée, seuls des agrégats sont observés sur la surface du CL. Des travaux de la même équipe ont aussi porté sur des CLCs dopés avec des nanoparticules de 4,2 nm de diamètre [Pend13]. Dans ce cas la formation d'aiguilles de longueur de plus de 50 nanoparticules est constatée.
- (v) Infusino et al. ont dispersé des nanoparticules d'or (12 nm de diamètre, 0,5% en masse) dans une matrice cholestérique par l'intermédiaire d'un solvant (éthanol) [Infu14]. Le CL pur présente une texture plane tandis que le CL dopé en nanoparticules d'or est caractérisé par une texture en éventails qui traduit une distorsion de l'axe hélicoïdal. Les particules augmentent l'ordre local et améliorent la réponse optique du cristal liquide (notamment la conductivité électrique).

4.2 Matériaux et méthodes

4.2.1 Matériaux

Les cristaux liquides cholestériques utilisés sont les mêmes que ceux décrits au chapitre 2 (paragraphe 2.2.1). Pour cette étude, nous avons eu recours à des nanoparticules fournies

par Sigma Aldrich (référence 660426). Le choix des particules a été guidé par la nécessité qu'elles soient dispersées dans un solvant hydrophobe afin d'être associées au CLC, lui même hydrophobe. Ces particules sont en solution dans du toluène (qui est aussi un très bon solvant pour les oligomères cholestériques), elles sont sphériques et ont été fonctionnalisées à l'octanethiol (figure 4.2).

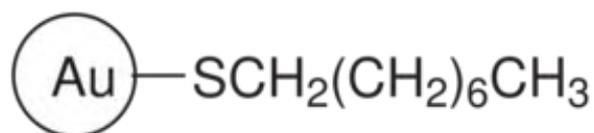


FIGURE 4.2 – Structure chimique des nanoparticules d'or fonctionnalisées à l'octanethiol.

Le cœur d'or d'une nanoparticule est monocristallin et d'après les données du fabricant son diamètre est compris entre 2 et 4 nanomètres. Pour vérifier cette estimation nous avons utilisé la MET. Les images de MET ont été réalisées par Cécile Marcelot avec un microscope CM20 équipé d'un canon à émission de champ, à 200kV. A grande échelle les nanoparticules présentent une certaine forme d'organisation sur la grille de cuivre (figure 4.3a). En regardant une région très dense en nanoparticules à un plus fort grossissement (figure 4.3b), nous pouvons remarquer que les particules sont bien rondes et semblent peu dispersées en taille.

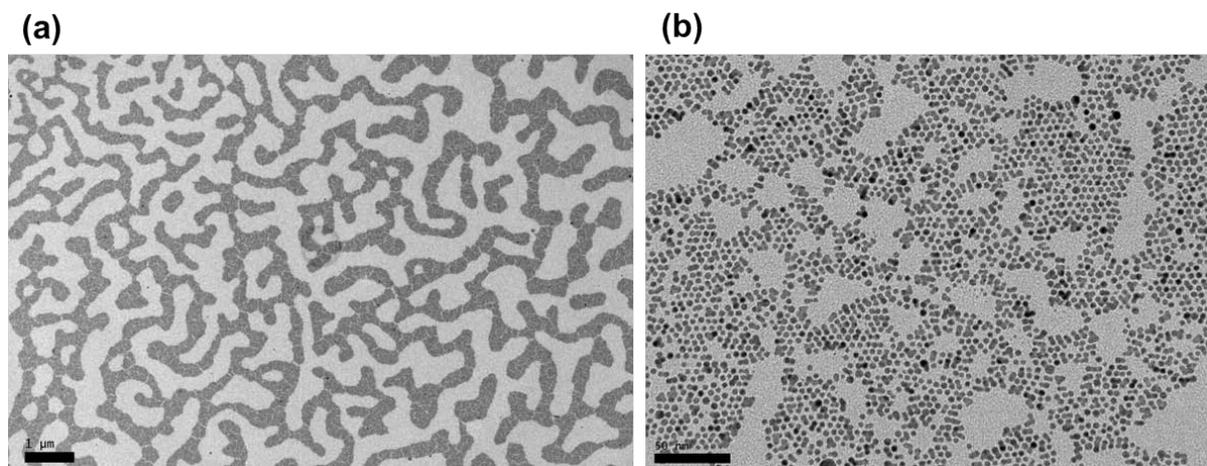


FIGURE 4.3 – Images MET des nanoparticules d'or déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une fine membrane de carbone.

Lorsque les particules sont agencées de façon compacte l'espace inter-particule est compris entre 1 et 2 *nm* et la valeur moyenne de celui-ci est de 1,43 *nm*. Pour quantifier la dispersion en taille nous avons fait une analyse d'image à l'aide du logiciel imageJ. Dans un premier temps l'image est seuillée en noir et blanc. Ce logiciel peut faire le comptage des particules de façon automatique, il faut toutefois veiller à bien choisir les valeurs inférieure et supérieure des aires à prendre en compte. Ainsi si deux particules s'agrègent, elles ne seront pas comptabilisées. Sur l'image utilisée pour le comptage (figure 4.4a), 2362 particules ont été comptées. Le diamètre moyen des particules est de 3,88 nanomètres avec une dispersion

de 11,7% (polydispersité). L'histogramme met en avant le fait que les particules ont une faible dispersion en taille et la plupart ont un diamètre compris entre 3,5 et 4,5 nanomètres (figure 4.4b).

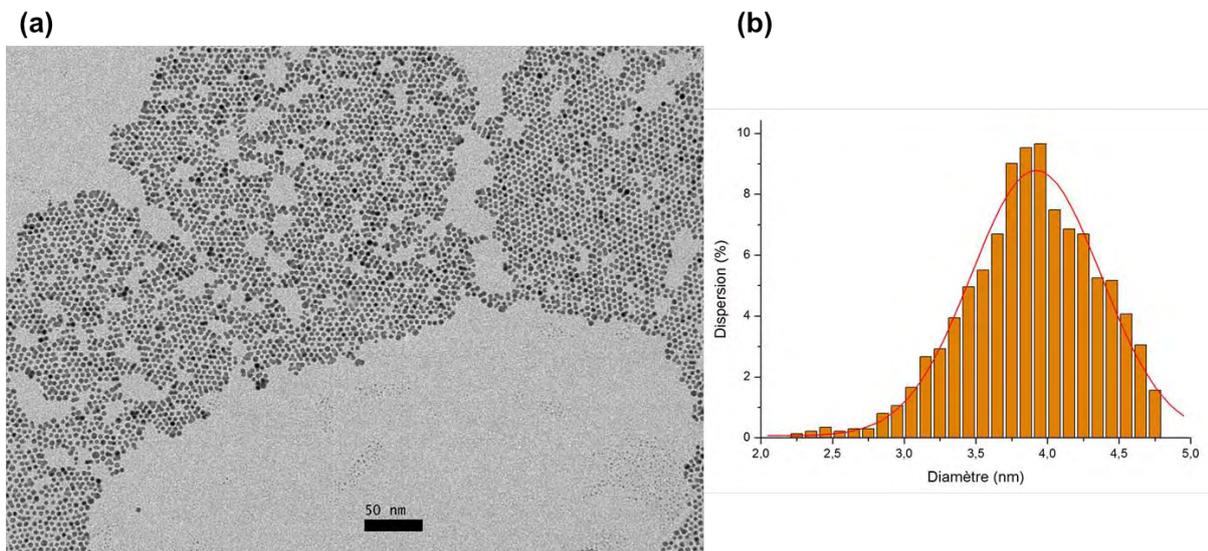


FIGURE 4.4 – Analyse de la distribution en taille des nanoparticules d'or. (a) Image MET des nanoparticules d'or - (b) Histogramme montrant la dispersion en taille des nanoparticules et ajustement gaussien associé (courbe rouge).

4.2.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental établi précédemment dans l'équipe pour fabriquer les films hybrides CLC/GNPs est le suivant [Bita11] :

- (i) L'oligomère est mélangé aux nanoparticules d'or par l'intermédiaire du toluène. Les quantités respectives sont choisies afin d'avoir une concentration finale en nanoparticules de 1% en masse après l'évaporation du toluène. Les proportions en SB et SR sont toujours de 40% et 60% respectivement.
- (ii) Le flacon contenant la solution est placé au centre d'un bain à ultrasons pendant une heure.
- (iii) La solution est versée dans un verre de montre et gardée à 140°C pendant 5 minutes afin que tout le toluène s'évapore.
- (iv) Le mélange est introduit entre une lame de verre et une lamelle à 140°C. L'épaisseur de la cellule est contrôlée avec des espaceurs. Aucun traitement de surface ou couche d'alignement n'a été employé.
- (v) La structure cholestérique est ensuite figée en effectuant une trempe thermique rapide par dépôt sur une plaque métallique à température ambiante. Le film passe alors d'un état fluide à un état solide vitreux.

- (vi) La cellule est maintenue à basse température (2°C) pendant 15 minutes afin de faciliter le décolllement de la lamelle et de favoriser l'obtention d'une interface lisse et homogène. Le film semi-libre est alors prêt pour subir un recuit.
- (vii) Le film est recuit à 140°C pendant 18 heures.
- (viii) Après le recuit l'échantillon subit une trempe thermique à température ambiante, il est alors prêt à être caractérisé.

Ce protocole a été conçu pour l'élaboration de films composites "épais" c'est-à-dire ayant une épaisseur d'au moins $2\ \mu\text{m}$. Pour obtenir des films minces, le soluté est déposé sur une surface d'eau plane avec une évaporation du toluène d'environ 5 minutes à température ambiante. Le film mince est ensuite prélevé de la surface de l'eau à l'aide d'une lame de verre. Le reste du protocole est similaire au cas des films plus épais.

4.3 Rappels sur l'auto-organisation des GNPs

Ces précédents travaux avaient pour objectifs de [Bita11] : (i) réaliser différents types d'auto-organisation de nanoparticules d'or en lien avec la texture du CLC ; (ii) généraliser le procédé de fabrication à différents types de substrats (car dans les travaux précurseurs les matériaux étaient déposés uniquement sur grille MET [Mito02]) ; (iii) mieux cerner les paramètres qui gouvernent l'auto-assemblage ; (iv) imager de façon directe l'organisation des particules ; (v) comparer les propriétés de réflexion des films cholestériques avec et sans nanoparticules. Nous allons brièvement rappeler les principaux résultats obtenus.

4.3.1 Le rôle crucial de l'épaisseur

Le rôle crucial de l'épaisseur du film sur le motif d'auto-organisation a été mis en évidence (figure 4.5). Pour les films très fins (épaisseur inférieure à $2\ \mu\text{m}$), les différents motifs d'auto-organisation, qui apparaissent lorsque l'épaisseur augmente progressivement (figure 4.5, 3 premières images), sont : des lignes très courtes associées à la nucléation des rubans de GNPs, des lignes plus longues partiellement connectées et enfin un réseau très régulier de lignes périodiques appelé texture en empreintes digitales.

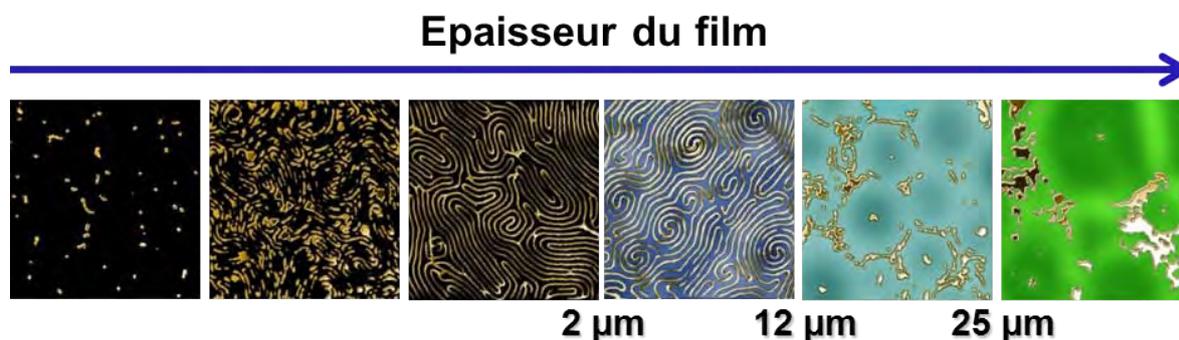


FIGURE 4.5 – Dépendance du motif d'auto-organisation des nanoparticules d'or avec l'épaisseur de la couche cholestérique [Bita11]. Images MEB recolorisées.

Pour des films cholestériques dont l'épaisseur est supérieure à $2 \mu m$, les motifs apparaissant lorsque l'épaisseur augmente sont (figure 4.5, 3 dernières images) : (i) dans la gamme de 2 à $12 \mu m$: des réseaux de doubles spirales ; (ii) de 12 à $25 \mu m$: les nanoparticules s'auto-assemblent sous forme de cibles c'est-à-dire un cercle avec un spot au centre ; (iii) pour des films de plus de $25 \mu m$ les agrégats de grande taille sont dominants et l'association symbiotique CLC/GNPs est perdue.

4.3.2 Lien entre organisation des nanoparticules et orientation moléculaire

L'observation de sections transverses de films avec des empreintes digitales (formées par des nanoparticules d'or) a permis de faire le lien entre auto-organisation des particules et orientation des molécules de cristal liquide. L'image (figure 4.6a) a été obtenue par STEM HAADF (High-Angle Annular Dark-Field imaging) c'est une technique de microscopie électronique en transmission à balayage pour laquelle seuls les électrons diffusés aux grands angles sont détectés. Cette méthode permet de faire ressortir le contraste chimique car le contraste de l'image va dépendre du numéro atomique du matériau observé. Nous pouvons aisément distinguer l'or (qui apparaît en blanc) du cristal liquide. Sur l'image nous voyons que les nanoparticules d'or sont à l'interface CLC/air et qu'elles sont organisées sous forme de petits paquets régulièrement espacés. Les lignes périodiques d'or (en vue plane) ont été coupées dans une direction qui leur est transverse. Dans le matériau, l'alternance de lignes claires et foncées traduit l'orientation des molécules du CLC. L'axe hélicoïdal est partout perpendiculaire aux lignes. Les molécules sont parallèles au plan du substrat pour les lignes sombres et perpendiculaires à celui-ci pour les lignes claires. Ainsi les nanoparticules vont se mettre préférentiellement là où les molécules bâtonnets sont parallèles au plan du substrat comme cela est résumé sur le schéma en figure 4.6b. Ce résultat est appuyé par ce qui avait été montré lors des travaux précurseurs dans le cas de nanoparticules de platine [Mito04].

4.3.3 Influence des nanoparticules sur la bande de réflexion

La longueur d'onde de réflexion d'un CLC est directement reliée à son pas hélicoïdal. Dans le cas du mélange SB:SR (à 40% et 60% en masse respectivement) celle-ci est centrée sur 560 nm (figure 4.7a, spectre rouge). Avant le recuit la présence des nanoparticules d'or au sein du CLC ne modifie pas la position de la bande de réflexion (figure 4.7a, spectre bleu).

Après un recuit de 18 heures, la longueur d'onde de Bragg est décalée de 560 à 450 nm (décalage vers le bleu) dans le cas du CLC pur (figure 4.7b, spectre rose). Nous avons déjà expliqué que ce décalage vers le bleu est induit par le changement d'orientation de l'axe hélicoïdal par rapport à l'interface air-CLC et que cette déformation se propage de plus en plus dans le volume lorsque le temps de recuit augmente [Agez11]. Ce décalage vers le bleu est atténué par les nanoparticules. En effet dans le cas du film dopé la longueur d'onde passe de 560 à 490 nm (figure 4.7b, spectre vert), contre 450 nm dans le cas du CLC pur. La présence des nanoparticules à l'interface air-matériau retarde la propagation des déformations dans le volume du film. Macroscopiquement les films cholestériques exhibent une couleur de réflexion bleue avec et sans nanoparticules (figure 4.7b, insert). Néanmoins le film pur présente une couleur bleue laiteuse, ce qui n'est pas le cas du film dopé. Cette couleur laiteuse témoigne d'une diffusion de la lumière plus importante, qui est atténuée lorsque le film est dopé en

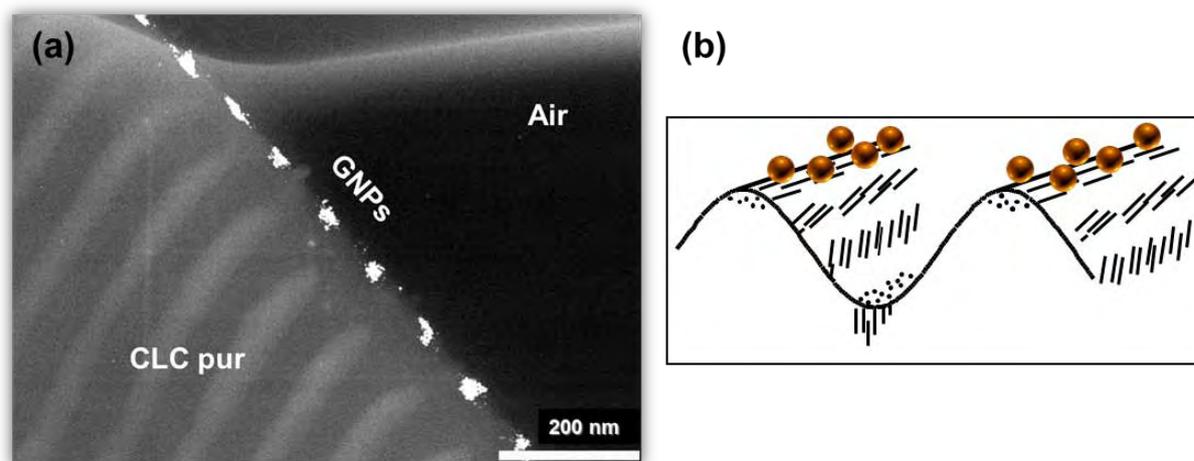


FIGURE 4.6 – Lien entre l’organisation des nanoparticules et l’orientation moléculaire [Bita11]. (a) Image STEM HAADF d’une section transverse d’un film cholestérique dopé en nanoparticules d’or qui sont organisées en empreintes digitales. (b) Représentation schématique du CL et de l’agencement de ses molécules (symbolisées par des traits) ainsi que de la position des particules par rapport à celles-ci.

nanoparticules d’or. En ce qui concerne la modification des propriétés optiques suite au dopage du CLC par les nanoparticules, seule la réflexion sélective a été sondée et comparée au cas sans particules. Cette étude est très prometteuse car elle met en évidence le fait que les propriétés optiques sont très sensibles à la présence des nanoparticules d’or.

4.4 Nouvelle voie de fabrication

Dans le cadre de la thèse de Rajaa Bitar [Bita12a], la fabrication de films minces, pour les plus faibles épaisseurs de moins de $2 \mu\text{m}$, était réalisée par dépôt sur eau du soluté puis prélèvement du film sur lame de verre. Ces épaisseurs étaient difficilement atteignables par la fabrication habituelle entre lame-lamelle (décrite dans le paragraphe 4.2.2). Nous avons cherché à mettre au point un protocole alternatif permettant l’obtention de films homogènes et dont les paramètres sont plus facilement contrôlables. Pour cela nous avons utilisé la technique du spin coating. Cette dernière consiste à déposer un matériau (sous forme liquide) sur un substrat (maintenu par du vide sur un plateau) puis à faire tourner le plateau à vitesse constante afin de le répartir uniformément par force centrifuge. Les paramètres clés sont la quantité de liquide déposé, l’accélération, la vitesse et la durée de rotation ; en jouant sur ces paramètres il est possible de contrôler l’épaisseur déposée. Dans un premier temps nous avons validé le protocole sur des films cholestériques non dopés puis nous sommes passés au cas dopé. Nous allons présenter deux solutions possibles pour modifier le motif de l’auto-organisation des nanoparticules : la variation de la viscosité du film et du nombre de couches déposées.

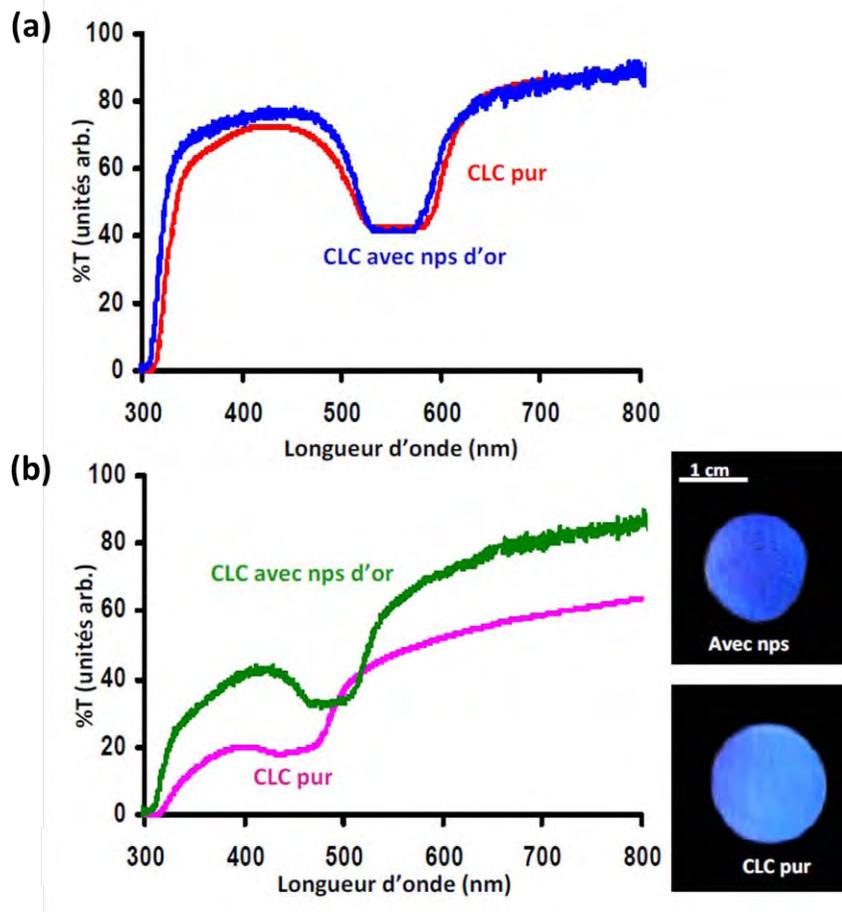


FIGURE 4.7 – Spectres de transmission de films cholestériques pur et dopé en nanoparticules d'or (a) avant recuit et (b) après 18 heures de recuit à 140°C. En insert : images optiques (mode réflexion) des films cholestériques dopé (en haut) et non dopé (en bas) après recuit [Bita11].

4.4.1 Formation de films cholestériques purs

Pour faciliter le dépôt nous utilisons des substrats symétriques (lame de verre : 26 mm x 26 mm). Chaque lame est nettoyée avant dépôt en larguant de l'éthanol par spin coating. Le programme utilisé est détaillé dans le tableau 4.1. Nous avons fait varier la viscosité du soluté, c'est-à-dire la concentration en masse de CLC par rapport à celle de toluène.

Des examens optiques des films ont été réalisés à différentes étapes : juste après le dépôt et à différents stades du recuit à 140°C, notamment au bout d'une heure (figure 4.8). Différentes valeurs de concentrations ont été choisies allant de 10% à 45%. Il n'est pas pertinent d'aller au-delà de 50% en CL car sinon le soluté est trop visqueux et il n'est plus possible d'obtenir un film bien homogène.

Pour une faible concentration (et donc viscosité) le film n'est pas tout à fait uniforme, nous observons des variations locales d'épaisseur (figure 4.8a). A partir de 20% les films sont homogènes et l'épaisseur est uniforme sur toute la surface de l'échantillon. La couleur

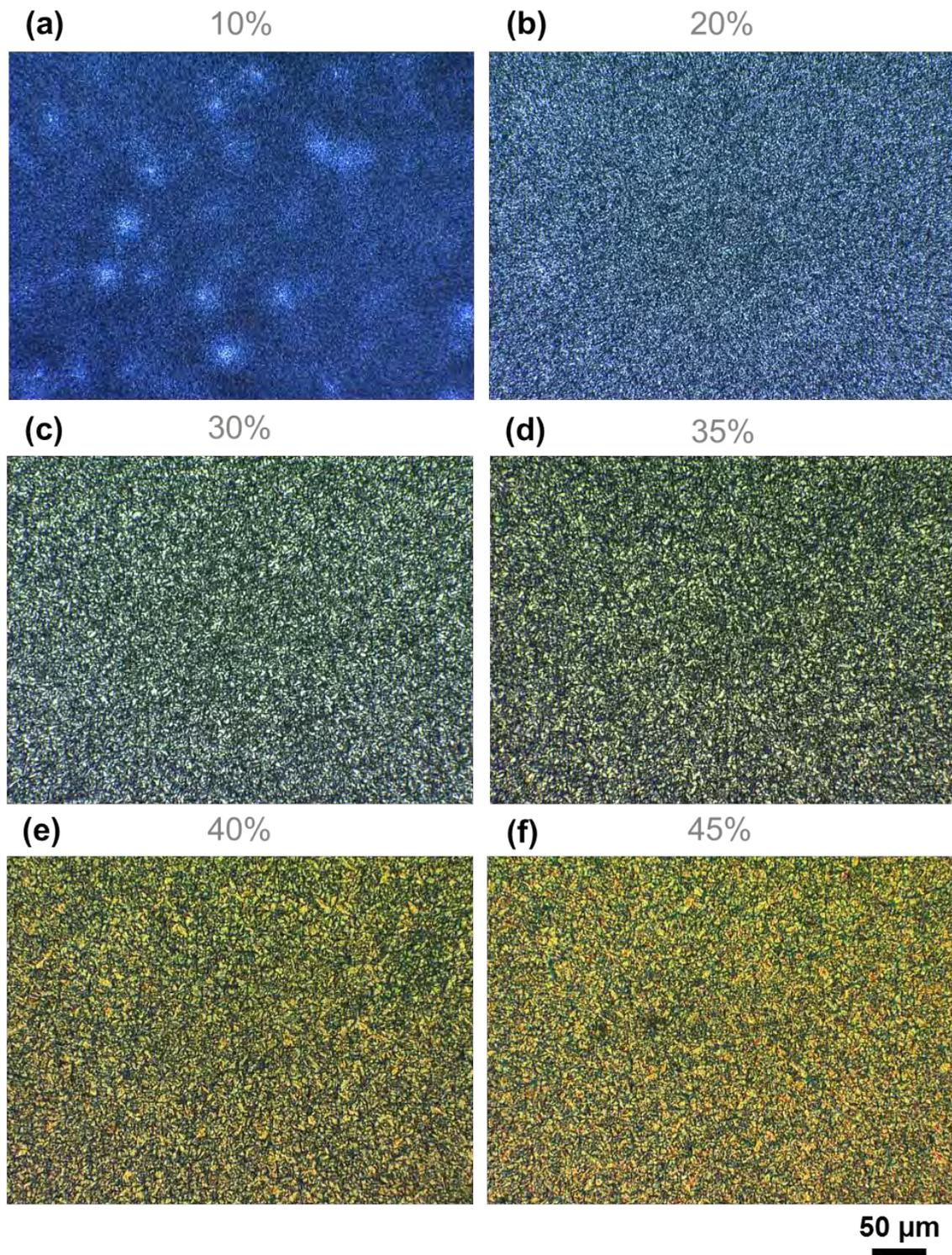


FIGURE 4.8 – Images optiques (mode transmission, polariseurs croisés) des films cholestériques purs fabriqués par spin coating après 1 heure de recuit à 140°C, pour différentes concentrations en CL par rapport au toluène : (a) 10% - (b) 20% - (c) 30% - (d) 35% - (e) 40% - (f) 45%.

Quantité	Vitesse (rpm)	Accélération (rpm/s)	Temps (s)
200 μL	1000	1000	120

TABLE 4.1 – Tableau résumant les paramètres du programme de spin coating dans le cas de la formation de films cholestériques purs.

est modifiée lorsque la viscosité augmente, cela témoigne d'une augmentation de l'épaisseur. Nous remarquons toutefois que la texture polygonale n'est observée pour aucune gamme d'épaisseur. La texture ne dépend pas que de l'épaisseur mais aussi de l'état initial du film. Il semble que pour générer une texture polygonale il faille partir d'un film initial présentant une texture planaire et/ou monodomaine.

4.4.2 Formation de films cholestériques dopés en GNPs

Pour préparer le soluté nous associons les nanoparticules au cristal liquide à l'aide d'un solvant, le toluène. La concentration en nanoparticules sera toujours de 1% en masse par rapport à la masse de cristal liquide. Pour faire varier la viscosité nous modifierons la quantité de matière (cristal liquide et nanoparticules) par rapport à la quantité de solvant. Le programme de spin coating utilisé est le même que pour le cas de films non dopés (tableau 4.1). Comme nous avons vu que pour une concentration de 10% le film n'est pas homogène nous allons commencer par une concentration de 20%. De même nous ne voulons pas de films trop épais pour éviter l'agrégation des nanoparticules à l'interface avec l'air. Nous avons testé trois concentrations différentes : 20%, 25% et 30%. Pour le temps de recuit nous avons gardé le même que pour l'étude précédente, c'est-à-dire 18 heures [Bita11]. Les images optiques montrent des films homogènes et surtout, ce qui est remarquable, sans aucun agrégat visible avec le microscope optique (figure 4.9, colonne de gauche).

Une fois le protocole de fabrication validé, il est légitime de se demander si les nanoparticules se sont organisées au cours du recuit. Le fait qu'aucun agrégat ne soit visible à l'optique est encourageant car l'agrégation est un des freins principal à l'auto-organisation.

4.4.3 Influence de la viscosité sur l'auto-organisation

Pour savoir comment sont organisées les nanoparticules nous avons eu recours au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétro-diffusés pour faire ressortir un contraste chimique (afin de distinguer l'or du CLC). Avant de pouvoir observer les échantillons il est nécessaire de les recouvrir d'un film mince métallique (film de chrome d'environ 4 nm d'épaisseur) afin de les rendre conducteurs. Nous avons montré qu'il est possible de modifier le motif d'auto-organisation des nanoparticules d'or avec la viscosité du soluté (figure 4.9, colonne de droite). Lorsque l'épaisseur augmente (par le biais de la viscosité) les différents motifs observés sont les suivants : des empreintes digitales discontinues (figure 4.9d), un réseau d'empreintes digitales continues et de largeur de bras bien régulière (figure 4.9e) et enfin des empreintes digitales entrecoupées d'agrégats (figure 4.9f). Finalement la gamme de viscosité permettant d'obtenir un réseau de lignes périodiques est assez restreinte. Dès que le film devient un peu trop épais, des agrégats commencent à se former à l'interface avec l'air. En effet comme il y a plus de nanoparticules dans le volume, au cours du recuit un plus grand nombre de particules vont migrer à l'interface avec l'air. Or c'est à cette interface

qu'est attendue l'organisation en texture cholestérique des nanoparticules [Mito02] [Bita11]. Ces agrégats sont toutefois de petite taille et ne sont pas visibles avec le microscope optique (figure 4.9c).

4.4.4 Influence du nombre de couches déposées

Un autre moyen pour modifier le motif d'auto-organisation des nanoparticules est de jouer sur le nombre de couches déposées par spin coating. La concentration a été choisie inférieure à 25% car nous voulons savoir si le fait d'augmenter le nombre de couches permet d'atteindre l'auto-organisation en empreintes digitales.

Pour une couche déposée, les empreintes digitales sont quasiment continues (figure 4.10a), ce qui est cohérent avec les résultats du paragraphe précédent car la concentration est comprise entre 20% et 25%. En déposant une deuxième couche les lignes restent ponctuellement incomplètes (figure 4.10b). L'ajout d'une troisième couche permet de bénéficier d'un réseau de lignes périodiques très régulières (figure 4.10c). Ainsi le nombre de couches déposées est un autre moyen de contrôler le motif d'auto-organisation.

4.5 Problématique liée à l'étude des propriétés optiques des nanocomposites

L'objectif de ce chapitre est de sonder les propriétés optiques des nanocomposites CLC/GNPs. Nous savons déjà que ces deux types d'objets sont individuellement intéressants. D'une part, comme cela a été montré dans le chapitre 2, la texture polygonale cholestérique correspond à un réseau de microlentilles [Bayo14]. Des modes de propagation le long de l'axe optique (spot) ou tubulaire (donut) ont été mis en évidence selon la longueur d'onde du champ incident. D'autre part les nanoparticules d'or sont caractérisées par des propriétés optiques remarquables comme leur résonance plasmon. Notre équipe a montré la possibilité de réaliser une auto-organisation exclusive des nanoparticules - par exemple sous forme de doubles spirales - au sein de la matrice cholestérique [Bita11]. Chaque polygone est le lieu d'un auto-assemblage des nanoparticules sous forme de spirale ou de cible. Maintenant que l'élaboration de ces matériaux avancés est maîtrisée, nous souhaitons leur donner une nouvelle dimension en les rendant optiquement actifs. Etant donné que ces objets ont des propriétés optiques individuelles remarquables, il est pertinent de chercher à sonder celles des nanocomposites. En particulier, les modes de propagation sélectifs au sein de la structure d'un polygone pourraient être mis à profit afin de focaliser la lumière très localement sur les nanostructures d'or en surface. De nombreuses applications pourraient alors être visées comme les nano-antennes optiques [Novo11], les capteurs biologiques ou d'une manière plus générale les nouveaux matériaux pour la photonique.

Comment détecter les propriétés optiques de ces nano-objets? Nous savons que la réponse optique des nanoparticules de 3 à 4 nm de diamètre, briques élémentaires des nanostructures, est faible et élargie spectralement. Le défi de ce travail expérimental est donc de trouver la méthode de détection la plus appropriée pour tirer profit de ces nanocomposites.

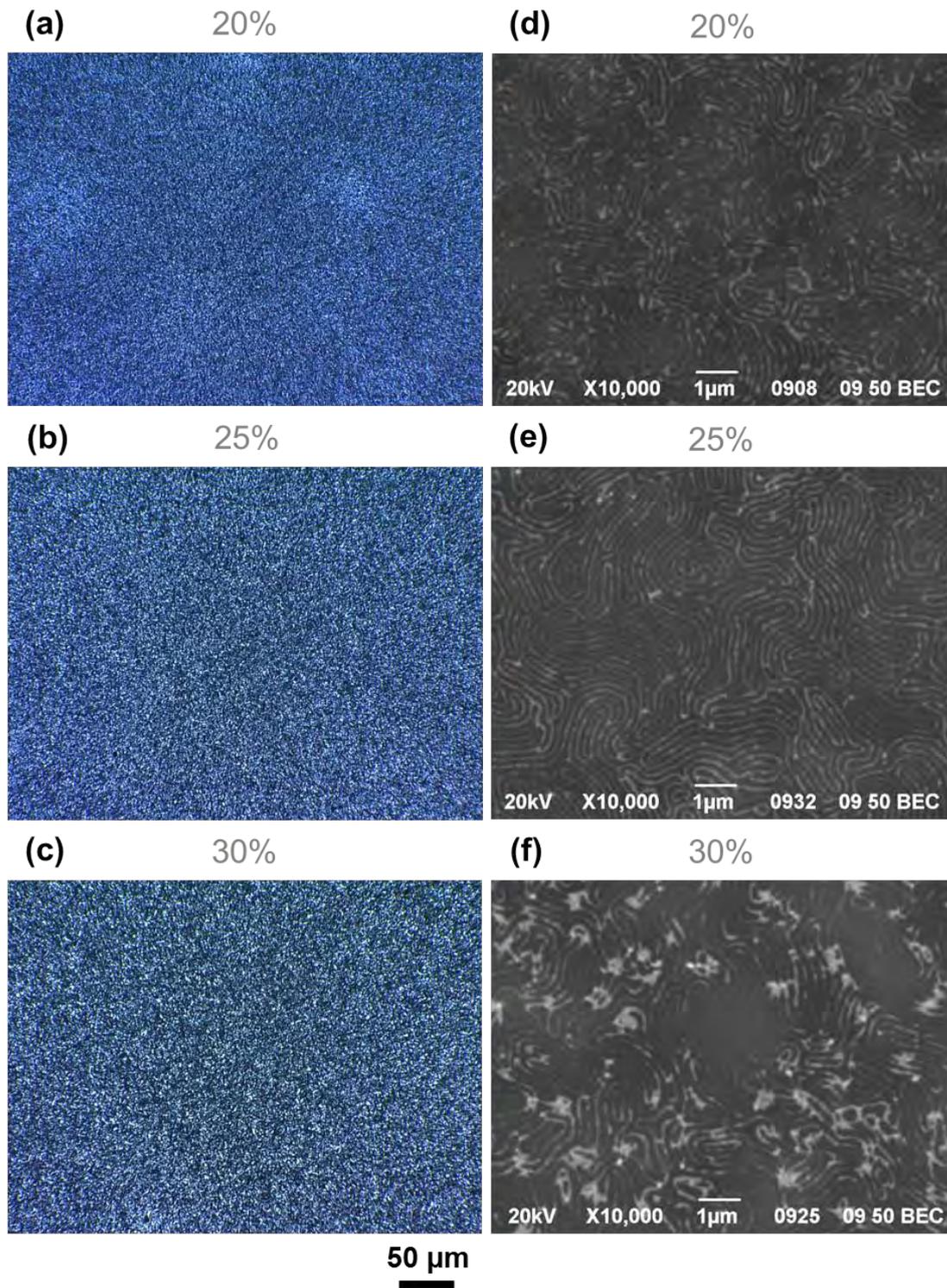


FIGURE 4.9 – Colonne de gauche : images optiques (mode transmission, polariseurs croisés) des films cholestériques dopés en nanoparticules d'or fabriqués par spin coating après 18 heures de recuit à 140°C, pour différentes concentrations en CL+GNPs : (a) 20% - (b) 25% - (c) 30%. Colonne de droite : images MEB (en mode électrons rétro-diffusés) de ces mêmes films : (d) 20% - (e) 25% - (f) 30%

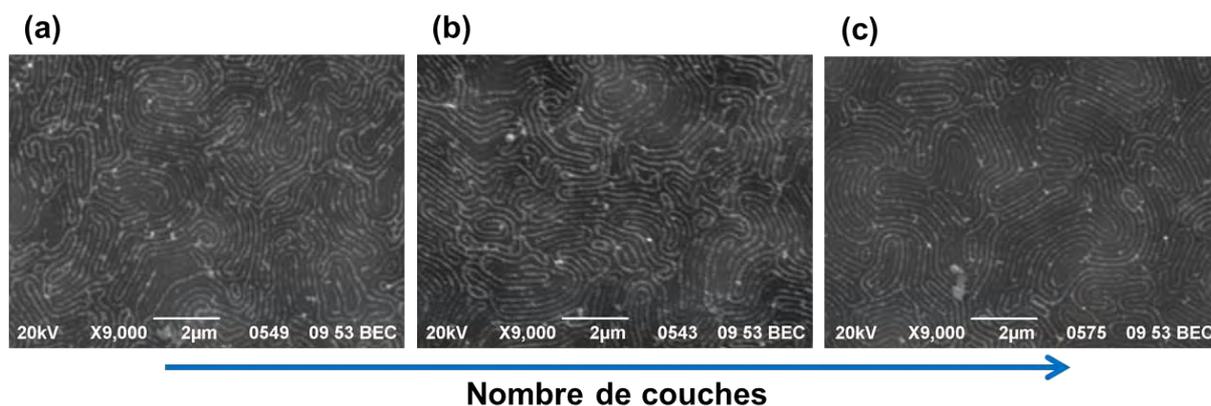


FIGURE 4.10 – Images MEB (en mode électrons rétro-diffusés) montrant l'influence du nombre de couches déposées sur l'auto-organisation des nanoparticules d'or. Les différents nombres de couches sont les suivants : (a) 1 - (b) 2 - (c) 3. La concentration du soluté en CL+GNPs est de 23,5%.

Dans un premier temps nous nous sommes focalisés sur la réponse plasmon des nanoparticules d'or. Du fait de l'organisation des nanoparticules en assemblées (de lignes périodiques ou de doubles spirales), nous pouvons nous attendre à observer des effets de couplage entre particules ou des effets de polarisation. Si les particules sont suffisamment proches, un mode plasmon de couplage apparaît [Harr09]. En outre la résonance plasmon sera différente si la lumière est polarisée perpendiculairement ou parallèlement aux lignes de particules. Comme les nanostructures sont constituées de nanoparticules individuelles, un des objectifs sera de comparer comportement collectif versus réponse individuelle. Trois phénomènes physiques ont été sondés : la résonance plasmon de surface, la luminescence à deux photons et les pertes d'énergie des électrons.

Dans un second temps nous nous sommes intéressés aux modes de vibration des molécules de CL, par le biais de la spectroscopie Raman. La signature Raman des oligomères étant bien connue [Bela06], nous allons étudier si celle-ci est modifiée par la présence des nanoparticules. Différents effets sont envisageables : une exaltation du signal Raman si la longueur d'onde d'excitation est proche de la résonance plasmon des GNPs, une absorption d'une partie du signal par les nanoparticules elles-même *etc.* L'utilisation de différentes longueurs d'onde d'excitation (dont une proche de la résonance plasmon des nanoparticules) nous permettra de déceler un éventuel effet d'exaltation lié à la résonance plasmon. De plus nous comparerons systématiquement des matériaux dopés et non dopés pour discriminer l'effet des nanoparticules du signal de la matrice cholestérique.

4.6 Etude plasmonique

4.6.1 Etat de l'art

Lorsque des particules métalliques sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière (nanoparticules) elles possèdent des propriétés optiques particulières liées à l'excitation collective de leurs électrons. Cette excitation collective des électrons est appelée plasmon. Une nanoparticule est caractérisée par une fréquence de résonance plasmon qui lui est propre. La taille, le rapport d'aspect et la forme des nanoparticules sont déterminantes pour la fréquence de résonance [Liz 04]. La couleur d'une solution colloïdale contenant des nanoparticules d'or est elle aussi modifiée lorsque le diamètre des nanoparticules augmente (figure 4.11). Plus précisément lorsque la taille des nanoparticules augmente la longueur d'onde de la résonance plasmon se décale vers le rouge (figure 4.12). Nous pouvons aussi noter que la courbe de résonance plasmon a tendance à s'élargir lorsque le diamètre diminue, en particulier pour le cas $1,8 \text{ nm}$.

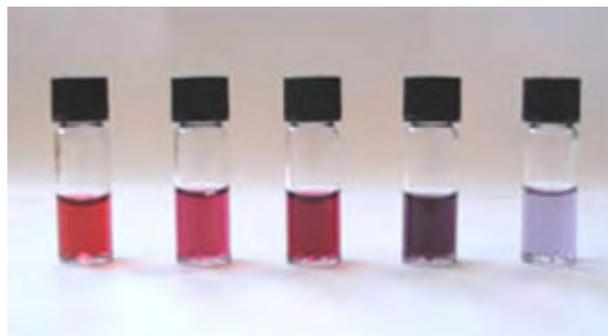


FIGURE 4.11 – Photographie de solutions contenant des nanoparticules d'or. De gauche à droite la taille des nanoparticules augmente. Photographie de Aleksandar Kondinski-Wikipédia.

L'arrangement et l'espacement entre nanoparticules peuvent engendrer le décalage de la résonance plasmon ou l'apparition d'un mode de couplage entre particules. La résonance plasmon de surface localisée (LSPR pour Localized Surface Plasmon Resonance) de nanoparticules métalliques est sensible à l'indice optique et au milieu environnant. Lorsque l'indice optique du milieu augmente, un décalage vers le rouge de la résonance plasmon est observé. Lorsque l'environnement des nanoparticules est un milieu anisotrope comme les cristaux liquides, la longueur d'onde et l'intensité de la LSPR sont modulables en appliquant un champ électrique ou en jouant sur la polarisation de la lumière.

Récemment, Harris et al. ont réalisé des simulations numériques permettant d'obtenir les spectres d'extinction de chaînes unidimensionnelles de nanoparticules d'or sphériques [Harr09]. Ces nanoparticules ont un diamètre de 15 nm , il est donc plus élevé que celui des particules que nous utilisons. Ces résultats sont toutefois très intéressants pour comprendre l'influence de différents paramètres tels que le nombre de particules dans une chaîne (jusqu'à 150 particules) ou l'espace inter-particules (pris entre $0,5$ et 30 nm). Deux polarisations sont considérées : parallèle aux chaînes (mode longitudinal) et perpendiculaire aux chaînes (mode transverse). Lorsque la longueur de la chaîne augmente, la longueur d'onde du

mode longitudinal augmente et celle du mode transverse diminue. De plus le mode plasmon longitudinal se décale beaucoup vers le rouge lorsque l'espace inter-particule diminue. Le mode plasmon transverse se décale légèrement vers le bleu lorsque l'espace inter-particule diminue. Quand les nanoparticules sont séparées de 30 *nm* elles se comportent comme des particules isolées. Pour des particules de diamètre inférieur à 5 *nm*, les auteurs évoquent un effet d'amortissement, de la diffusion de surface et un élargissement de la résonance plasmon. Cet effet d'élargissement est visible sur la figure 4.12.

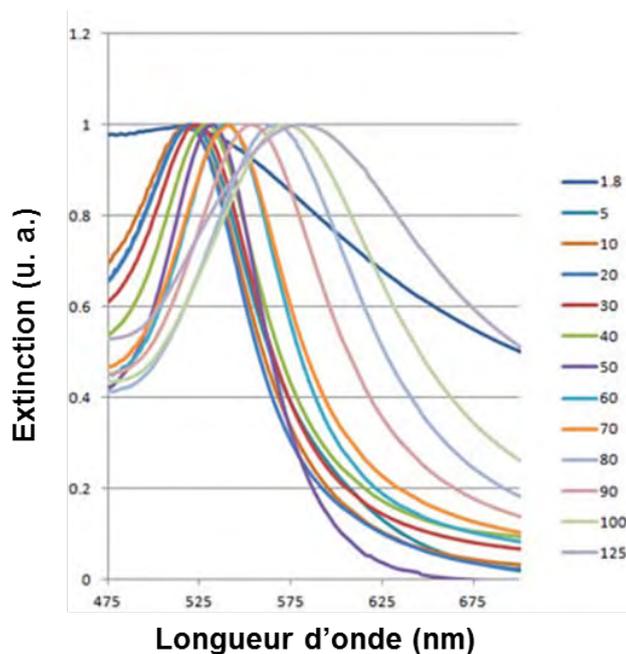


FIGURE 4.12 – Spectres d'extinction pour des nanoparticules d'or de différents diamètres allant de 1,8 à 125 *nm*. Figure adaptée d'une image du site Nanopartz.

4.6.2 Etude préliminaire sur les GNPs seules

Le spectre d'extinction des nanoparticules d'or déposées sur lame de verre a été obtenu par ellipsométrie spectroscopique (réalisée par Jean-François Blach de l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide) Artois). Cette technique met en évidence une résonance plasmon des nanoparticules d'or centrée sur la longueur d'onde 520 *nm* (ce qui correspond à une énergie de 2,38 *eV*).

4.6.3 Cas CLC/GNPs

Des études préliminaires ont été menées dans le cadre du projet ANR PNANO NP-CL (2008-2011) par N. Felidj à l'ITODYS à Paris. Les spectres d'extinction ont été obtenus par micro-spectrométrie. La réponse plasmon d'assemblage de nanoparticules d'or en empreintes digitales est présentée dans la figure 4.14. Lorsque la polarisation de la lumière incidente est perpendiculaire aux chaînes de nanoparticules (spectre rouge), le mode plasmon transverse présente une résonance vers 540 *nm*. Cette réponse plasmon est similaire à celle de

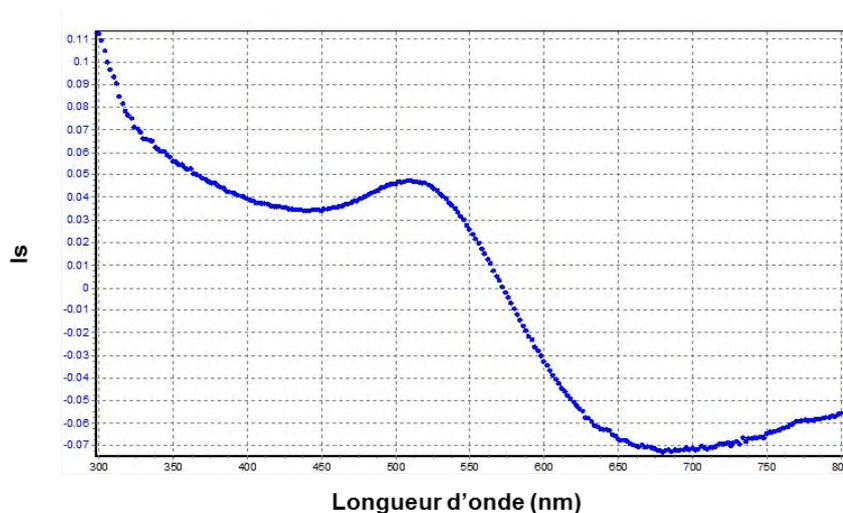


FIGURE 4.13 – Réponse plasmon des nanoparticules d'or obtenue par ellipsométrie spectroscopique.

nanoparticules individuelles. Lorsque la lumière est polarisée parallèlement aux chaînes, un deuxième mode plasmon apparaît à 660 nm . Le couplage entre les particules au sein d'une chaîne se traduit par l'apparition de ce mode longitudinal dans le cas où l'onde incidente est polarisée parallèlement aux chaînes. Ce pic plasmon est décalé vers le rouge lorsque la longueur des chaînes augmente comme cela a été montré par des simulations [Harr09]. Ainsi la résonance plasmon est anisotrope et dépend de l'orientation par rapport aux lignes de nanoparticules [Bita12b].

Avec ce type de mesure par micro-spectrométrie l'information reste globale, la zone sondée étant d'environ $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. En microscopie optique, l'information la plus locale intégrera le signal sur une surface minimale de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$. Il ne sera donc pas possible de résoudre les lignes de nanoparticules dont la périodicité est de l'ordre de 200 nm . Il est alors difficile de connaître l'orientation des lignes sur la zone sondée optiquement. Cependant nous pouvons utiliser la géométrie particulière des doubles spirales. En effet, en réalisant une cartographie sur la surface d'un polygone (qui est facilement repérable à l'optique) nous sommes sûrs de l'orientation des lignes autour du centre. Sur le schéma de principe présenté en figure 4.15, les lobes bleus correspondent à une orientation moyenne verticale des lignes d'or (selon l'axe Y) alors que les lobes gris orangés correspondent à une orientation moyenne horizontale (selon l'axe X). Si le signal enregistré est sensible à l'orientation des lignes d'or, nous devrions récupérer une image dont le contraste dessine une figure en "papillon", orienté horizontalement ou verticalement (figure 4.16).

Mesure d'absorbance

L'absorbance A est reliée à la transmission T par la relation suivante :

$$A = -\log T$$

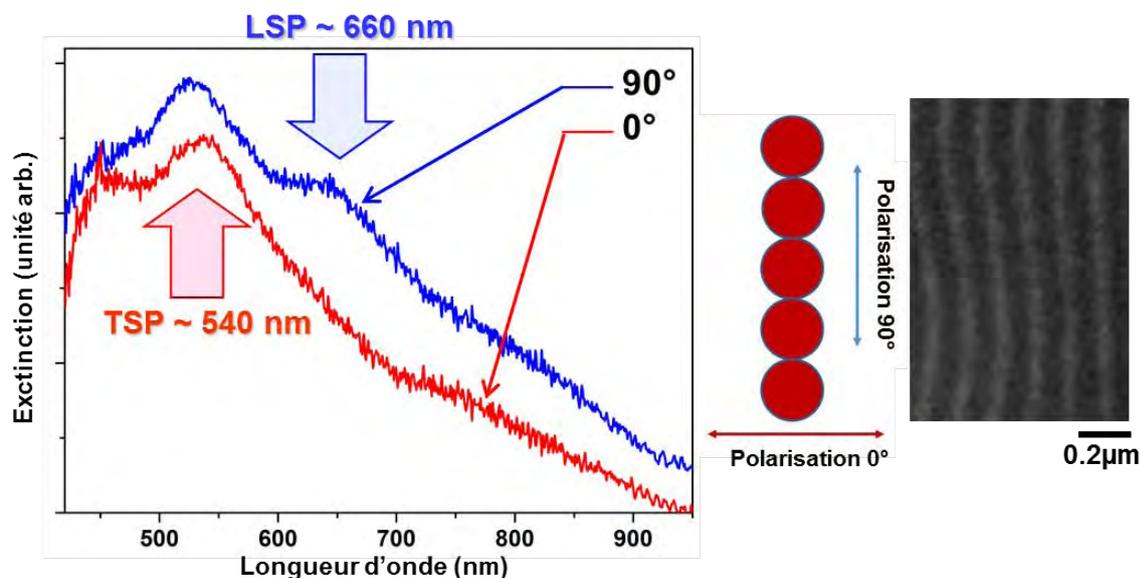


FIGURE 4.14 – Spectres d’extinction mesurés sur un film de cristal liquide cholestérique dopé en nanoparticules d’or (auto-organisées en empreintes digitales). Le spectre rouge correspond à une lumière incidente polarisée perpendiculairement (0°) aux lignes de particules et le spectre bleu à une lumière polarisée parallèlement (90°) à celles-ci. TSP (Transverse Surface Plasmon) est associé au plasmon de surface transverse et LSP (Longitudinal Surface Plasmon) au plasmon de surface longitudinal. Figure adaptée de [Bita12b].

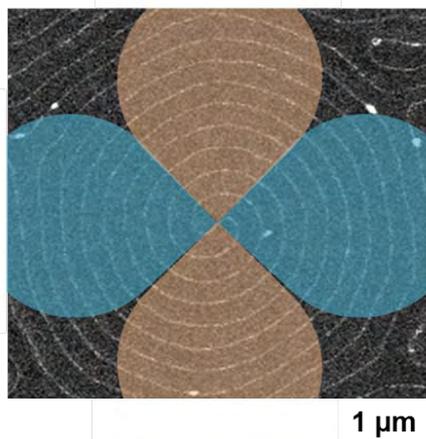


FIGURE 4.15 – Image MEB d’une double spirale unique. Les lobes bleus correspondent à une orientation moyenne verticale des lignes d’or et les lobes gris orangés à une orientation moyenne horizontale.

Le blanc ou spectre de référence est réalisé avec un échantillon CLC sans particules réalisé dans les mêmes conditions (temps de recuit, épaisseur, %SB-SR) afin de pouvoir neutraliser l’effet de la matrice CL. Les cartographies ont été enregistrées en microscopie confocale réso-

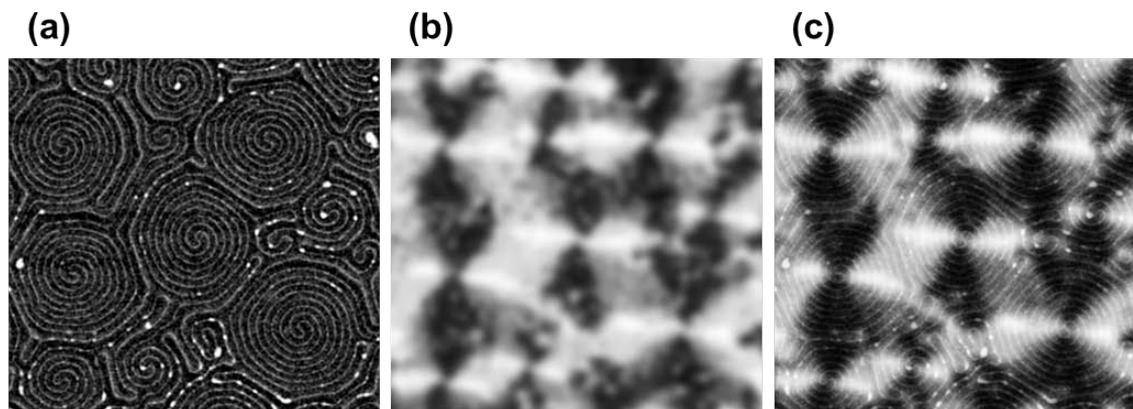


FIGURE 4.16 – (a) Image MEB en contraste chimique. Le blanc correspond aux nanoparticules d'or disposées en réseau de doubles spirales. (b) Image simulée correspondante qui attribue un niveau de gris en fonction de l'orientation des lignes de particules. (c) Superposition des deux images.

lue en longueur d'onde. Ainsi il est possible d'isoler le signal autour de la résonance plasmon TSP (540 nm) ou LSP (660 nm). Des acquisitions ont été réalisées sur des polygones en polarisation linéaire verticale et horizontale, avec et sans nanoparticules d'or. L'échantillon est présenté à l'envers afin d'être sûr de la polarisation de la lumière qui arrive sur celui-ci.

Nous observons bien un motif en forme de "papillon" dont l'orientation change avec la polarisation pour le cas avec particules (figure 4.17c et d). Il faut cependant être prudent car le même genre de motif est aussi obtenu pour un échantillon sans particules, bien que l'orientation des motifs est un peu différente (figure 4.17a et b). Cela signifie que l'extinction liée à la résonance plasmon des nanoparticules isolées comme celle liée à leur organisation en chaînes restent trop faibles pour être détectées par cette méthode. Nous nous sommes donc orientés vers des méthodes plus sensibles et/ou avec une meilleure résolution.

Luminescence à deux photons

La luminescence à deux photons (TPL pour Two-Photon Luminescence) est un processus d'optique non linéaire d'ordre 2, elle correspond à l'absorption séquentielle de deux photons suivie de l'émission d'un photon. L'intensité de la TPL est directement reliée au champ électrique par la relation suivante :

$$I_{TPL} \propto |\vec{E}|^4$$

La TPL permet de rendre compte de la localisation spatiale du champ électrique. Cette méthode est donc utilisée pour mettre en évidence l'exaltation et la localisation du champ électrique dans les structures plasmoniques. Elle a par exemple été utilisée pour cartographier la densité d'états plasmoniques pour des nanoprismes d'or et ce pour différentes polarisations [Viar13].

Ces expériences d'optique non linéaire ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec Peter Wiecha et Arnaud Arbouet du CEMES. Le montage expérimental est présenté en

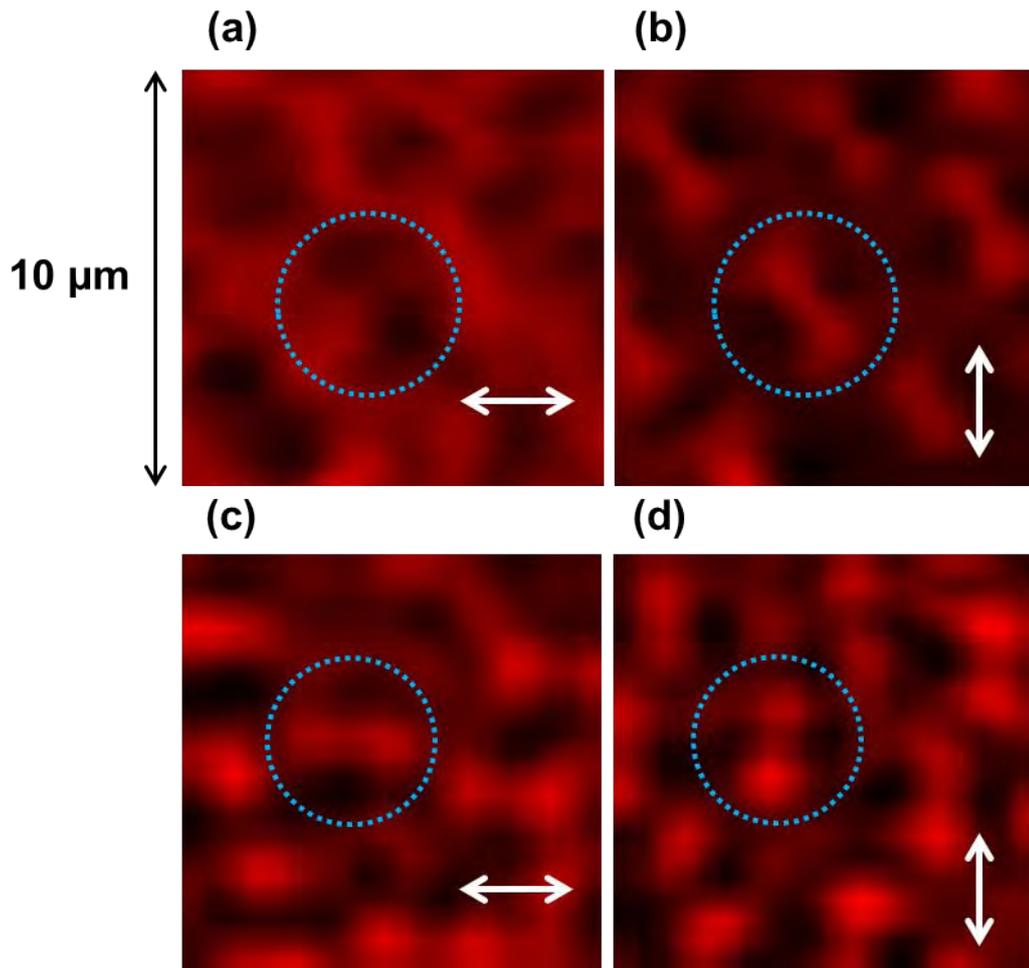


FIGURE 4.17 – Cartographies d’absorption pour la gamme 500-600 nm . (a) et (b) Texture polygonale sans particules. La lumière est polarisée horizontalement pour (a) et verticalement pour (b). (c) et (d) Texture polygonale avec doubles spirales d’or. La lumière est polarisée horizontalement pour (c) et verticalement pour (d). Les cercles en pointillés bleus définissent le contour d’un polygone.

figure 4.18. Le laser femtoseconde envoie des pulses de période 100 fs et sa longueur d’onde est 750 nm . Les signaux linéaire et non linéaire peuvent être détectés en même temps grâce à deux systèmes de détection : un photomultiplicateur pour le signal linéaire et un compteur de photons pour le non linéaire. Le dispositif permet l’acquisition de cartographies XY du signal linéaire et non linéaire simultanément. Deux polarisations linéaires orthogonales sont accessibles.

Nous avons fait l’acquisition de cartographies pour un film cholestérique semi-libre avec une texture polygonale sans nanoparticules, et un film avec auto-organisation des nanoparticules d’or en doubles spirales. Nous nous intéressons principalement au signal non linéaire car si il s’agit de TPL cela pourrait nous renseigner sur l’exaltation et la localisation du champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules d’or. Pour le cas sans particules nous constatons l’apparition d’un signal non linéaire au-delà d’une certaine puissance. Ce

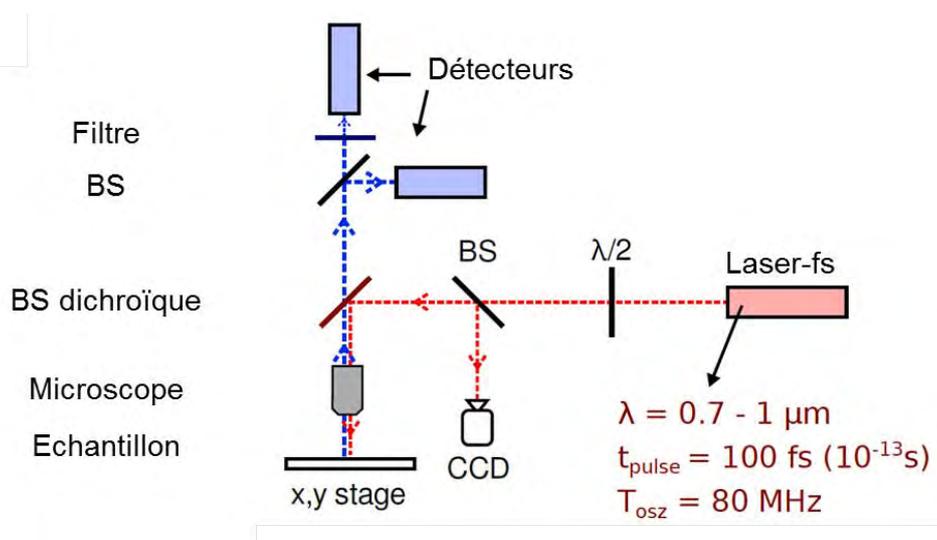


FIGURE 4.18 – Dispositif expérimental utilisé pour détecter les signaux linéaire et non-linéaire lorsqu'un laser femtoseconde est envoyé sur l'échantillon. La lame demi-onde ($\lambda/2$) permet de modifier la polarisation. BS : Beam Splitter. Schéma réalisé par P. Wiecha.

signal est minimum au centre des polygones et maximum dans les vallées. C'est un signal d'ordre 2 mais il ne s'agit pas de génération de seconde harmonique (SHG) car pour une longueur d'onde de 750 nm celle-ci serait à 375 nm et ce n'est pas dans la gamme des détecteurs. Pour le cas dopé en particules d'or le comportement observé est le même, à savoir un minimum au centre et un maximum dans les vallées (figure 4.19a). De plus un changement de polarisation n'a pas d'influence sur la répartition spatiale du signal, or la réponse plasmon des nanoparticules d'or est sensible à la polarisation. Cela confirme que c'est bien le signal non linéaire du CL dont il s'agit. Pour vérifier que la zone sondée présente une auto-organisation des nanoparticules, nous avons observé l'échantillon au MEB après l'acquisition des cartographies. La figure 4.19b met bien en évidence des doubles spirales d'or.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence un signal non linéaire lié au nanoparticules d'or. Du fait de la petite taille des nanoparticules, la réponse plasmon est élargie et cela n'est pas favorable pour la TPL. De plus, la forte réponse non linéaire du CL - inattendue - crée un signal de fond qui noie la faible réponse des nanoparticules.

Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Dans cette partie le travail préliminaire issu d'une collaboration avec Florent Houdellier du CEMES est présenté. La technique utilisée est la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy). Lorsqu'ils traversent un échantillon, certains électrons du faisceau électronique peuvent interagir avec celui-ci. Ces interactions engendrent des pertes d'énergie pouvant donner différents renseignements sur l'échantillon et notamment sur la résonance plasmon. La gamme d'énergie qui nous intéresse est située dans la région des faibles pertes et plus précisément pour des énergies inférieures à 10 eV . Dans cette gamme le faisceau d'électrons excite de manière collective les électrons de l'échantillon, on parle de perte plasmon. Chaque spectre est normalisé par l'intensité du pic sans perte qui traduit le nombre d'électrons ayant traversé l'échantillon sans perdre d'énergie. En com-

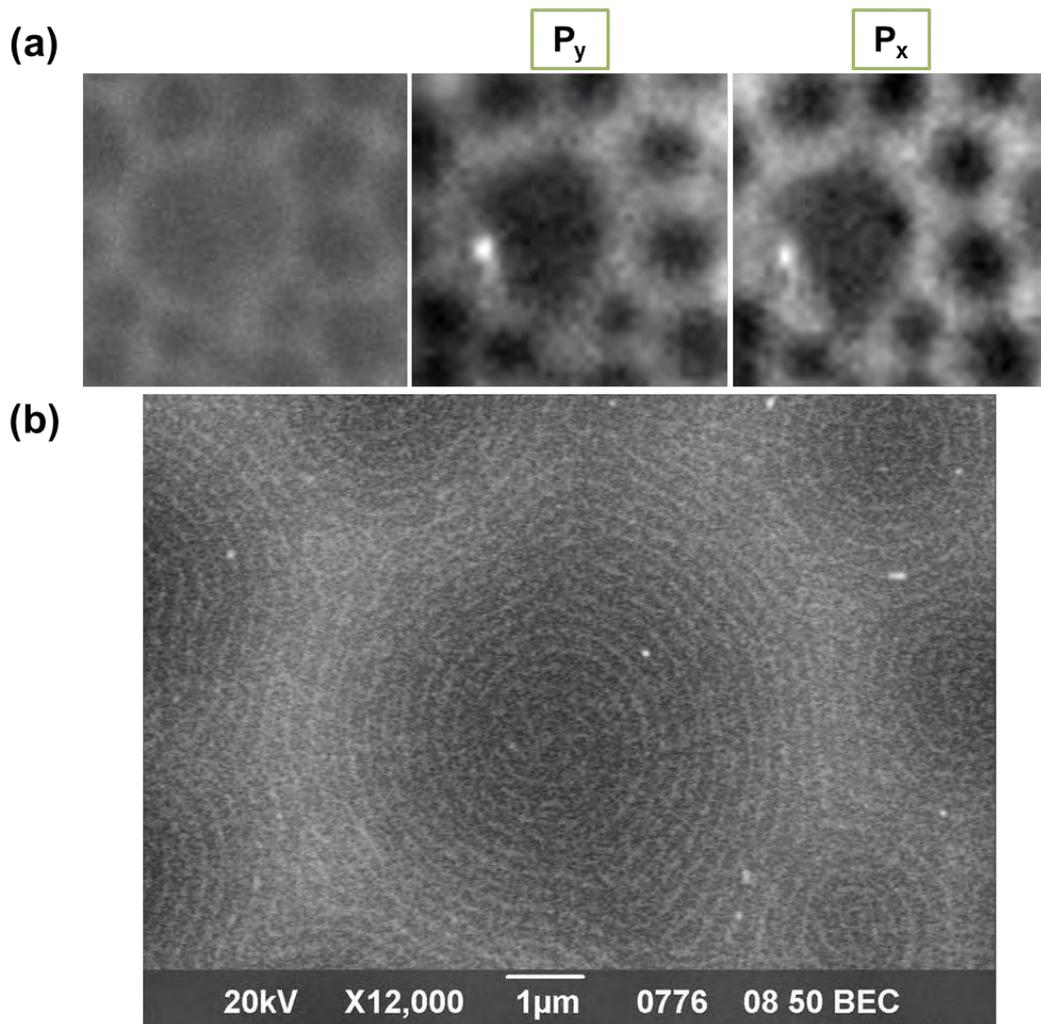


FIGURE 4.19 – Signal non linéaire dans le cas d’une auto-organisation des nanoparticules en doubles spirales. (a) Image optique de la zone sondée (image de gauche) et cartographies du signal non linéaire pour deux polarisations orthogonales (image du centre et de droite). (b) Image MEB (en mode électrons rétro-diffusés) de la même zone. Les nanoparticules d’or forment des doubles spirales au sein des polygones.

binant le STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et l’EELS il est possible de faire des "spectres images" c’est-à-dire des images pour lesquelles chaque pixel correspond à un spectre de perte d’énergie. L’avantage de cette méthode est qu’elle permet de cibler très localement les nanoparticules [Teul15].

Pour éprouver cette méthode, une solution contenant deux populations de nanoparticules d’or a été utilisée, une avec un diamètre moyen de 5 *nm* et l’autre avec un diamètre moyen de 13 *nm*. Nous avons observé un échantillon de nanoparticules d’or déposées sur grille de cuivre (figure 4.20a), afin d’identifier leur réponse lorsqu’elles ne présentent pas d’organisation particulière. La comparaison de zones avec et sans nanoparticules est fructueuse, en effet les spectres sont différents et nous voyons apparaître un mode plasmon vers 2 *eV* pour la zone avec particules (figure 4.20b).

Nous avons ensuite cherché à diminuer le diamètre en utilisant le soluté de particules de 3 nm de diamètre. Dans ce cas il n'a pas été possible d'identifier la réponse plasmon des nanoparticules, que ce soit pour des nanoparticules seules déposées sur grille ou pour des nanoparticules organisées au sein d'un CLC. Cela s'explique par une section efficace d'interaction trop faible en raison de la taille des particules.

Après avoir réussi à isoler la réponse plasmon de nanoparticules plus grosses que celles initialement utilisées, nous voulons désormais sonder la réponse d'assemblées de ces mêmes particules. Pour cela il est nécessaire d'adapter le protocole de fabrication car la taille des particules change, ainsi que leur ligand. Ces expériences sont en cours de réalisation au moment où ce manuscrit est écrit. Une fois ces assemblées de nanoparticules obtenues nous pourrions comparer la réponse de nanoparticules désorganisées à celle de nanoparticules auto-organisées au sein d'un CLC.

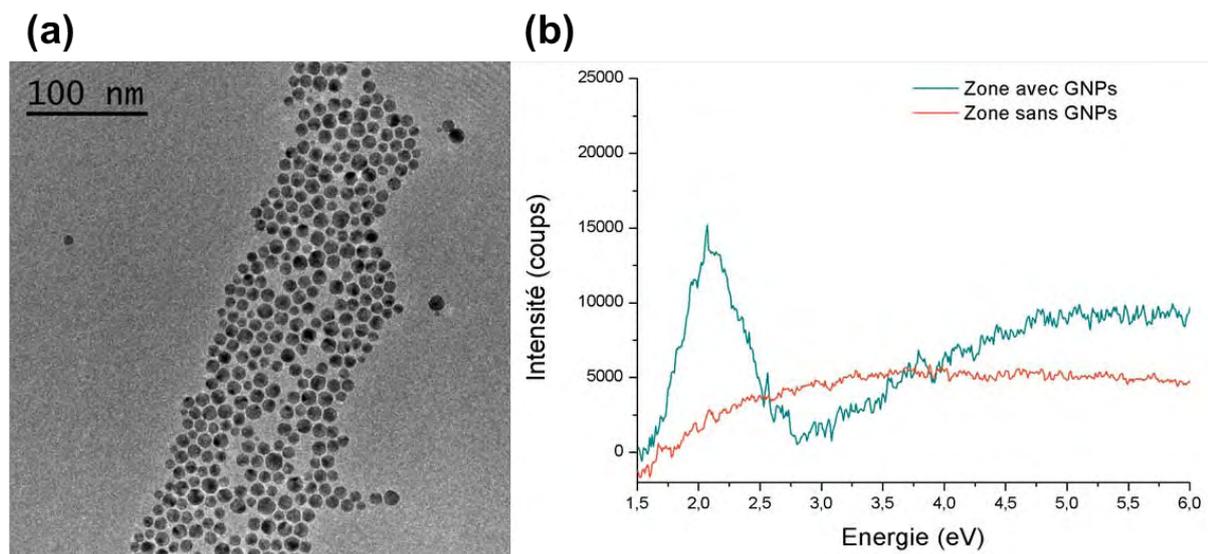


FIGURE 4.20 – (a) Image MET de la zone avec nanoparticules d'or sondée. (b) Spectres EELS pour la zone avec nanoparticules d'or (spectre bleu) et pour une zone dépourvue de nanoparticules d'or (spectre orange).

4.7 Etude Raman

4.7.1 Introduction sur la diffusion Raman

La diffusion élastique de la lumière par la matière est la diffusion Rayleigh : les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents. La spectroscopie Raman est quant à elle basée sur la diffusion inélastique de la lumière par absorption ou émission d'énergie des vibrations élémentaires de la matière (phonons). Cette diffusion inélastique, aussi appelée effet Raman, a été mise en évidence par C.V. Raman en 1928, et il a pour cela obtenu le prix Nobel de physique en 1930. Cette technique a la particularité d'être non destructive et de

ne nécessiter aucune préparation de l'échantillon. Elle permet de sonder les modes propres vibrationnels dans les cristaux, les cristaux liquides ou encore ceux des molécules.

Nous allons faire quelques rappels sur la spectroscopie Raman dans le cas où l'échantillon est un cristal. La diffusion inélastique de la lumière par les vibrations élémentaires se fait par l'intermédiaire des électrons de la matière sondée. Ce phénomène peut être expliqué de façon semi-classique. Considérons une onde électromagnétique incidente :

$$\vec{E}_i = E_i \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \vec{e}_i$$

La réponse d'un matériau à une excitation électrique est donnée par la susceptibilité électrique χ_e . L'onde incidente engendre la vibration des ions du cristal lors de la traversée de celui-ci, ces vibrations induisent une modulation de la susceptibilité électrique. La polarisation induite est de la forme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e(\omega_i) \vec{E}_i$$

L'interaction de la lumière avec la matière entraîne une oscillation des électrons qui se comportent comme des dipôles oscillants à la pulsation ω_i . Ils émettent ainsi un rayonnement d'énergie identique à celle de l'onde incidente : c'est la diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh). Les vibrations du cristal induisent une perturbation de la susceptibilité électrique. Un mode de vibration atomique est caractérisé par une pulsation Ω et un vecteur d'onde \vec{q} . Lors de la diffusion Raman, l'énergie et l'impulsion se conservent :

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega$$

$$\hbar\vec{k}_d = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q}$$

Où $\hbar\omega_i$ est l'énergie de l'onde incidente et $\hbar\omega_d$ celle de l'onde diffusée ; \vec{k}_i est le vecteur d'onde de l'onde incidente et \vec{k}_d celui de l'onde diffusée.

Lors du processus de diffusion Raman, il s'ensuit un gain ou une perte d'énergie de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente, cela correspond respectivement à la diffusion Raman anti-Stokes (absorption d'un phonon) et Stokes (création d'un phonon). C'est une diffusion au premier ordre car seul un mode de vibration entre en jeu, nous n'aborderons pas la diffusion d'ordre multiple. L'interprétation quantique de la diffusion Raman a été fournie par Loudon [Loud64]. L'interaction photons-phonons, qui se fait par l'intermédiaire d'électrons (ou de trous), peut être décrite en trois étapes, par exemple pour le processus Stokes (figure 4.21) :

- (i) Un photon incident, d'énergie $\hbar\omega_i$ et d'impulsion $\hbar\vec{k}_i$, excite un électron de l'état fondamental $|0\rangle$, vers l'état excité $|\alpha\rangle$.
- (ii) L'électron est ensuite diffusé vers un autre état excité $|\beta\rangle$ par l'intermédiaire d'un phonon d'énergie $\hbar\Omega$ et d'impulsion $\hbar\vec{q}$.
- (iii) Pour finir, l'électron retourne à son état fondamental $|0\rangle$ en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_d$ et d'impulsion $\hbar\vec{k}_d$.

En général les états intermédiaires ($|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$) sont virtuels. Quand l'un deux (ou les deux) est (sont) réel(s), la diffusion Raman est dite résonante et dans ces conditions, le signal

Raman est exalté.

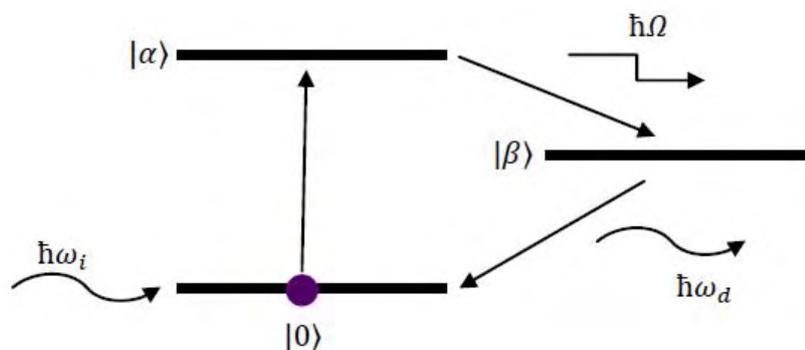


FIGURE 4.21 – Représentation schématique d'un processus de diffusion Raman Stokes pour lequel il y a création d'un phonon.

Les modes de vibration détectables à l'aide de la spectrométrie Raman sont appelés "Raman actifs". De plus la réponse Raman est sensible à la polarisation de la lumière.

La spectroscopie Raman permet d'obtenir des courbes de l'intensité diffusée en fonction du décalage Raman. Le décalage Raman ou "Raman shift" mesure le décalage en fréquence entre les ondes incidente et diffusée. L'unité de mesure utilisée est le cm^{-1} , proportionnel à un nombre d'onde mais associé à une fréquence par abus de langage.

L'onde incidente provient d'un laser, puis elle est filtrée à l'aide d'un monochromateur afin d'obtenir une onde la plus monochromatique possible. Elle est focalisée sur l'échantillon par l'objectif du microscope, d'où l'appellation spectroscopie micro-Raman (ou micro-spectroscopie Raman). La lumière diffusée est dispersée par un système composé de deux monochromateurs à réseau et d'un spectromètre à réseau (l'objectif étant d'éliminer la diffusion Rayleigh au maximum). Le signal est détecté à l'aide d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide ou par effet Peltier selon le spectroscope utilisé.

La spectroscopie Raman permet d'accéder à différentes informations sur les échantillons. Les raies Raman peuvent être caractéristiques de la composition chimique, de la structure cristalline ou encore des propriétés électroniques d'un matériau. Nous allons mettre à profit cette méthode pour identifier les modes propres de vibration des molécules du cristal liquide cholestérique. Ainsi dans le cas des matériaux CLC/GNPs la spectroscopie Raman va être un moyen pour sonder l'environnement local des nanoparticules d'or. Nous allons ainsi nous intéresser à la modification du signal Raman du cristal liquide du fait de la présence des nanoparticules d'or auto-organisées au sein de celui-ci.

4.7.2 Etude préliminaire sur les CLCs

Avant de passer à l'étude des matériaux hybrides CLC/GNPs, il est nécessaire de bien identifier les modes vibrationnels des oligomères cholestériques. Dans un premier temps nous

allons rappeler les résultats de l'étude en collaboration avec l'équipe [Bela06]. L'étude Raman porte sur un film cholestérique avec un gradient de pas fabriqué par diffusion thermique à partir d'un film de SB pur et d'un film de SR pur [Mito99]. La micro-spectrométrie Raman a été utilisée pour déterminer les variations en composition de ce matériau à gradient de pas.

Cette étude a été réalisée avec un spectromètre DILOR XY-800 et pour une longueur d'onde d'excitation de $514,5 \text{ nm}$. La résolution spectrale est d'environ 2 cm^{-1} et la puissance utilisée est de quelques mW pour éviter de modifier les échantillons. Dans un premier temps les deux films purs ont été étudiés. Les spectres Raman obtenus pour les deux films individuels sont présentés en figure 4.22. Les deux spectres sont très similaires, ce qui n'est pas étonnant car le SB et le SR ne diffèrent que par leur proportion relative en chaînes latérales chirales. Toutefois fois le groupe chiral et le groupe achiral ont chacun des spécificités chimiques que la spectroscopie Raman permet de souligner. Le pourcentage molaire de chaînes chirales varie du SB (50%) au SR (31%).

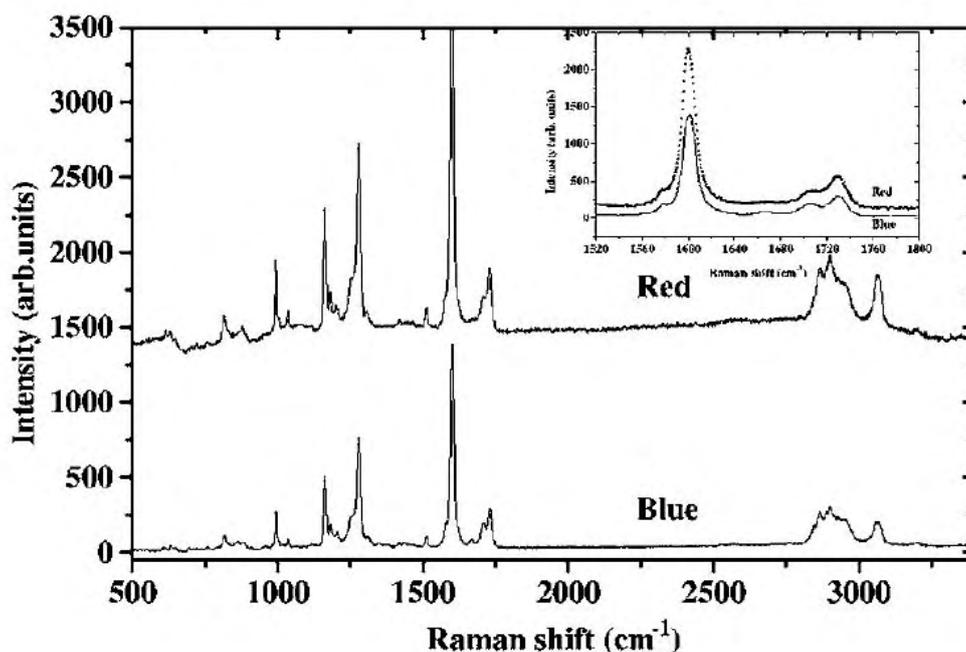


FIGURE 4.22 – Spectres Raman d'un échantillon de SB ("Silicon Blue") pur et d'un échantillon de SR ("Silicon Red") pur. La longueur d'onde d'excitation est $514,5 \text{ nm}$. En insert les deux modes d'élongation de la double liaison C=O sont mis en évidence (à 1708 et 1730 cm^{-1}). Figure extraite de [Bela06].

Les différences entre le spectre du SB et celui du SR sont perceptibles dans la gamme spectrale $1500\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ (insert de la figure 4.22) qui correspond aux modes d'élongation des molécules ("stretching modes"). Plus précisément les nombres d'onde supérieurs à 1200 cm^{-1} sont associés aux modes d'élongation des molécules. Un mode d'élongation est un mode avec variation de la longueur d'une liaison chimique. Dans cette gamme nous pouvons noter la présence d'une raie très intense à 1600 cm^{-1} associée au mode d'étirement des doubles

liaisons (C=C) des groupes phényle de la molécule (indiqués en orange sur la figure 4.23). Un mode nettement moins intense est observé à 1667 cm^{-1} , celui-ci correspond au mode d'élongation des doubles liaisons C=C.

Les modes observés à plus haute fréquence sont liés aux vibrations d'élongation des liaisons C=O de la molécule (groupes carbonyles, en vert sur la figure 4.23). Les groupes carbonyles qui diffèrent par leur environnement chimique apparaissent à 1730 cm^{-1} pour le carbonyle dans le groupe achiral et à 1708 cm^{-1} pour le carbonyle dans le groupe chiral. Dans le mésogène achiral, la double liaison C=O est en compétition avec le groupe biphenyle (en violet foncé sur la figure 4.23) pour attirer des électrons. En revanche dans le groupe chiral le fragment cholestérique est donneur d'électrons. Ainsi le groupe carbonyle, présent dans les deux chaînes latérales, n'a pas le même mode de vibration du fait de la variation de son environnement chimique d'une chaîne à l'autre. Les intensités respectives de ces deux modes ont permis aux auteurs de remonter au gradient de diffusion transverse entre un film de SB et un film de SR. De cette façon le pas hélicoïdal a pu être déterminé le long d'un axe transverse au plan du film et corrélé à des mesures par MET [Bela06]. Ces différents modes de vibration moléculaire ainsi que la liaison chimique ou le groupement qui leur est associé sont répertoriés dans le tableau 4.2.

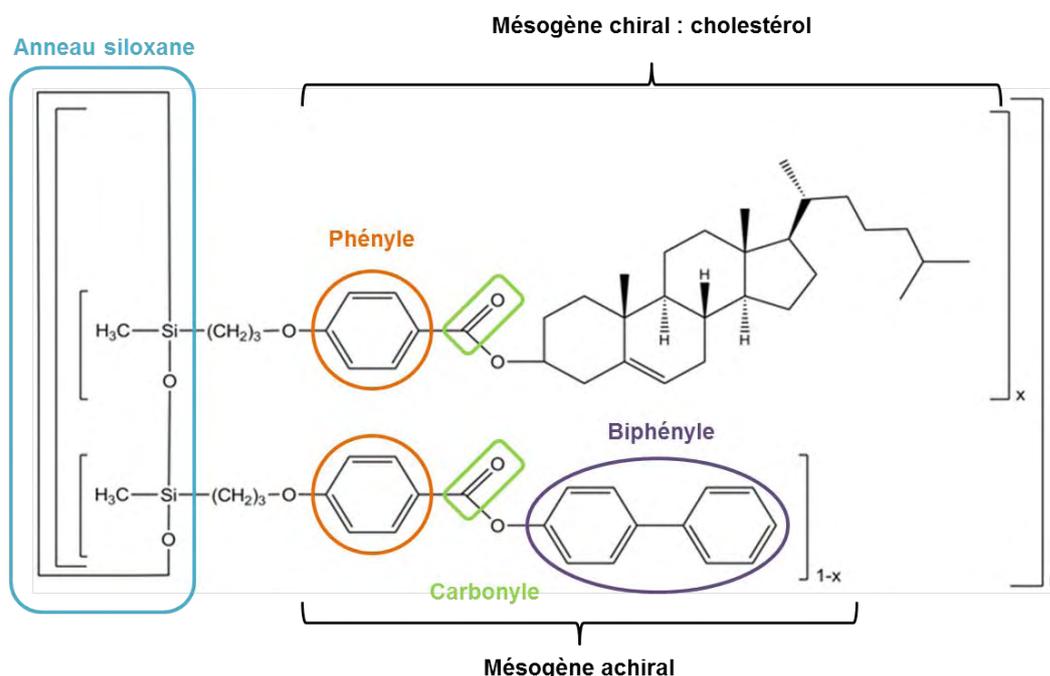


FIGURE 4.23 – Rappel de la structure chimique des oligomères cholestériques. Les principaux groupements chimiques sont indiqués sur la molécule.

La variation d'intensité du mode à 1600 cm^{-1} est liée au nombre de chaînes achirales dans l'échantillon (car il y a plus de cycles aromatiques dans la chaîne achirale que dans la chaîne chirale). Comme le SR a un plus gros pourcentage molaire de chaînes achirales que le SB (69% contre 50%), l'intensité de son mode à 1600 cm^{-1} est plus élevée (insert de la figure 4.22). Dès lors nous pouvons aussi utiliser ce mode de vibration pour quantifier les

Mode de vibration (cm^{-1})	1600	1667	1708	1730
Liaison ou groupement associé	Phényle (C=C)	C=C	C=O (chiral)	C=O (achiral)

TABLE 4.2 – Tableau résumant les modes vibrationnels (dans la gamme spectrale 1500-1800 cm^{-1}) pour les oligomères cholestériques SB et SR.

proportions relatives de SB et de SR dans un film composite.

Nous avons réalisé cette étude avec une excitatrice dans le proche Infrarouge à 784 nm . Nous remarquons que la réponse optique est différente dans le cas du SB pur, du SR pur et du SB/SR (figure 4.24). A partir des intensités du mode pour le SB pur, le SR pur et le SB/SR nous pouvons en déduire la composition du film de SB-SR. En l'occurrence il s'agit d'un film SB:SR 40:60 en pourcentage massique.

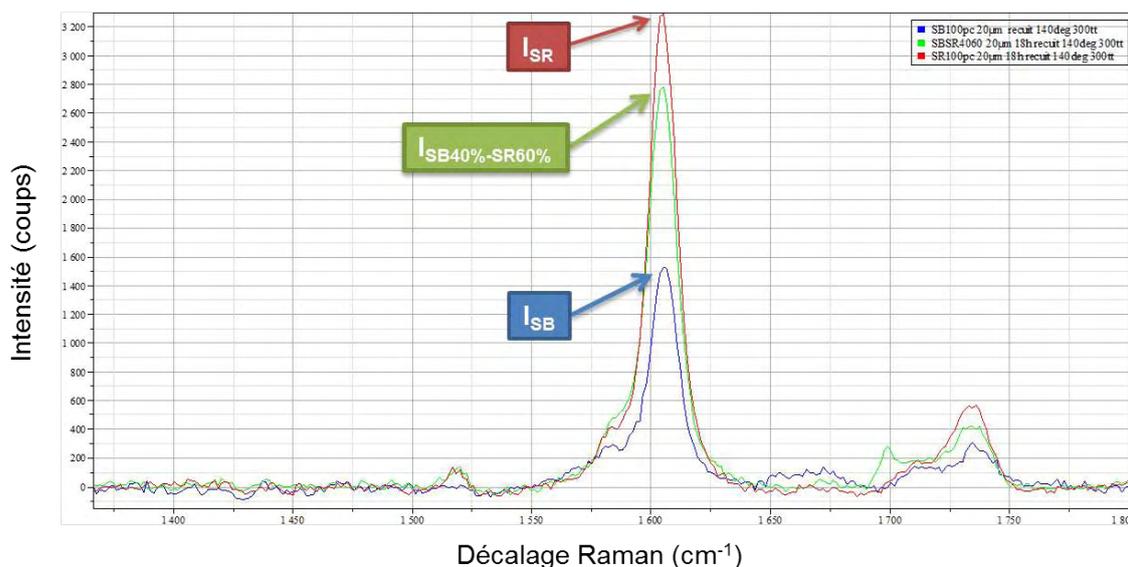


FIGURE 4.24 – Spectres Raman sur des échantillons de SB pur (spectre bleu), de SR pur (spectre rouge) et de SB-SR:40%-60% (spectre vert) après un recuit de 18h à 140°C. L'intensité du mode à 1600 cm^{-1} peut être utilisée pour retrouver les proportions en SB et en SR dans le film de SB:SR.

4.7.3 Cas CLC/GNPs : excitatrice à 514,5 nm

Dans ce paragraphe et le suivant, les résultats ont été obtenus lors d'une mission à Lens dans le cadre d'une collaboration avec Jean-François Blach de l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide) Artois, au sein de l'équipe "Couches minces et nanomatériaux".

Le spectromètre est un DILOR-XY 800 équipé d'un laser Argon-Krypton. Un volume d'environ 1 μm^3 est soumis au rayonnement incident. Ce spectromètre est équipé d'un seul

réseau (1800 traits/mm) ce qui permet une très bonne résolution spectrale (1 cm^{-1}) au détriment de temps d'acquisition très longs. L'excitatrice utilisée a une longueur d'onde de $514,5 \text{ nm}$, le choix de cette longueur d'onde est particulièrement intéressant car très proche de la résonance plasmon des nanoparticules d'or (située vers 520 nm pour des nanoparticules d'or individuelles, figure 4.13). Il est légitime de se demander si l'excitation des nanoparticules proche de leur résonance plasmon va engendrer une exaltation du signal Raman (diffusion Raman exaltée de surface) [Cour13]. Nous avons utilisé une puissance laser de 5 mW ou 10 mW . Il est préférable de ne pas utiliser des puissances plus élevées pour ne pas risquer de modifier l'échantillon.

Spectre CL pur

Dans un premier temps il a fallu faire un "blanc" avec un échantillon à texture polygonale mais sans nanoparticules ($12,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et 18 heures de recuit à 140°C). Nous avons fait un spectre sur une gamme spectrale assez large ($500\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$) pour cibler par la suite une zone d'intérêt (figure 4.25).

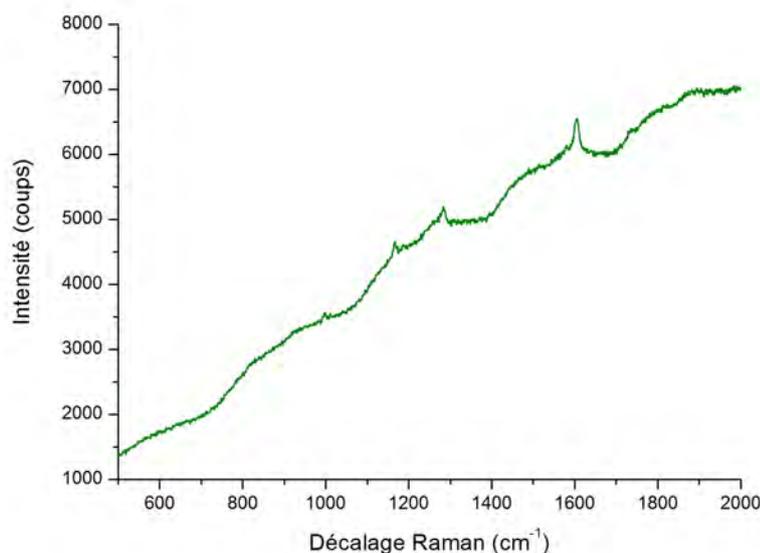


FIGURE 4.25 – Spectre Raman d'un échantillon de SB-SR ($12,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et 18 heures de recuit) avec une excitation à $514,5 \text{ nm}$ et une puissance de 5 mW .

Les différents modes identifiés sur le spectre sont répertoriés dans le tableau 4.3. Ces modes étaient aussi visibles pour les spectres du SB pur et du SR pur (figure 4.22). Le mode à 1000 cm^{-1} peut être attribué à la liaison Si-O-Si de l'anneau siloxane. Le mode à 1165 cm^{-1} est associé à la liaison CH et à sa déformation dans le plan. Le mode à 1283 cm^{-1} correspond au mode d'élongation de la liaison entre deux groupements phényle. Nous avons déjà détaillé les caractéristiques de la raie Raman à 1600 cm^{-1} dans le paragraphe précédent.

Mode de vibration (cm^{-1})	1000	1165	1283	1600
Liaison ou groupement associé	Si-O	CH	Liaison entre phényle	Phényle (C=C)

TABLE 4.3 – Tableau résumant les modes vibrationnels identifiés dans la gamme spectrale 500-2000 cm^{-1} pour un film SB-SR sans particules.

Pour la suite nous allons réduire la gamme d'intérêt à l'intervalle spectral 990-1630 cm^{-1} . Le fond non plat du spectre s'explique par une forte photoluminescence du CL (figure 4.25). Dorénavant nous effectuerons une soustraction de ligne de base afin d'avoir des spectres "plats" et de pouvoir comparer plus facilement les intensités des différentes bandes. La soustraction de ligne de base est une opération mathématique qui ramène le fond continu à zéro.

Comparaison avec/sans nanoparticules : doubles spirales

Il est très important de garder tous les autres paramètres constants (épaisseur, temps de recuit, métallisation) afin que la seule chose qui change d'un échantillon à l'autre soit la présence ou non de nanoparticules d'or. Dans ce cas les deux échantillons ont une fine couche de chrome car l'échantillon avec nanoparticules d'or a été observé au MEB afin de vérifier l'organisation de celles-ci (figure 4.26a). Pour les deux échantillons nous avons enregistré des profils de 10 points espacés de 2,5 μm afin de vérifier que le signal est homogène, c'est bien le cas. Nous pouvons noter qu'il n'y a pas de variation notable du signal en faisant un profil qui traverse un polygone. Nous présentons ici deux spectres représentatifs : un pour un échantillon SB-SR (figure 4.26b, spectre vert) et un pour un échantillon de SB-SR avec des nanoparticules d'or organisées en doubles spirales (figure 4.26b, spectre bleu).

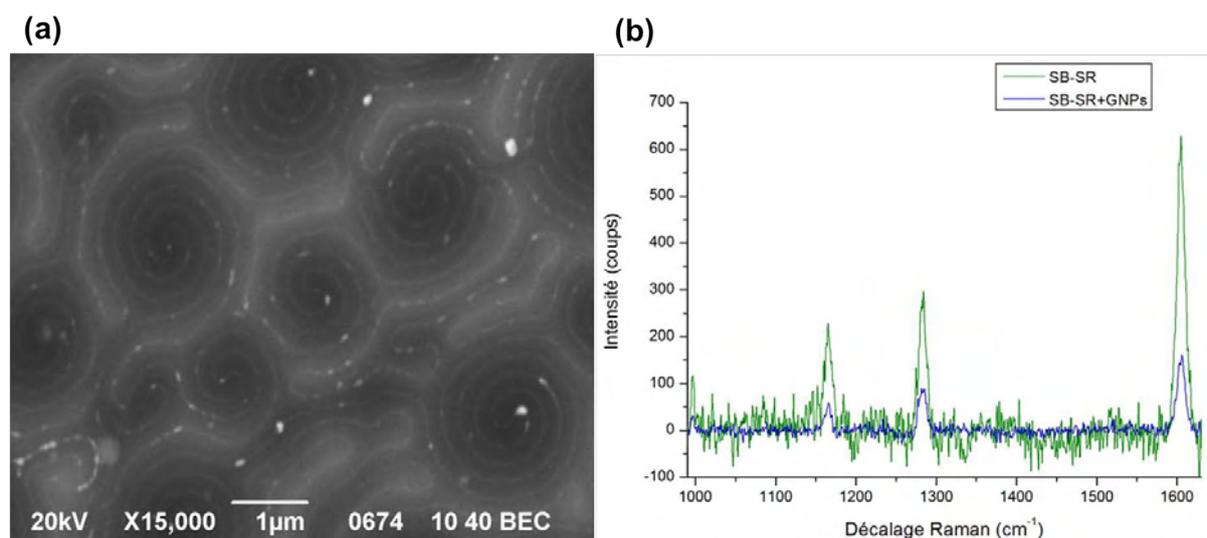


FIGURE 4.26 – (a) Image MEB (en mode électron rétro-diffusés) de l'échantillon SB-SR avec nanoparticules d'or organisées en doubles spirales. (b) Superposition des spectres Raman pour un échantillon de SB-SR (spectre vert) et pour un échantillon de SB-SR avec nanoparticules d'or auto-organisées en doubles spirales (spectre bleu). Objectif x50 et puissance laser de 5 mW .

Le premier commentaire que nous pouvons faire à propos de ces deux spectres est que les modes de vibration qui ressortent sont les mêmes avec et sans nanoparticules. En effet il n'y a pas de décalage en fréquence induit par la présence des nanoparticules. Toutefois l'intensité des modes est plus faible dans le cas avec GNPs. Ce résultat est reproductible. Alors que nous nous attendions à une exaltation du signal du fait de l'excitation proche de leur résonance plasmon des nanoparticules d'or (diffusion Raman exaltée de surface), nous observons une diminution de celui-ci. Par exemple, la raie à 1600 cm^{-1} passe d'une intensité d'environ 600 coups (pour le CL pur) à une intensité de 160 coups (pour le CL dopé).

Nous avons aussi cherché à savoir si le signal était anisotrope dans le cas CLC/GNPs. Pour cela nous avons fait tourner l'échantillon afin d'avoir deux polarisations orthogonales. Pour modifier la polarisation nous ne changeons pas la polarisation du laser (toujours la même : parallèle aux traits du réseau afin de maximiser le signal) mais l'orientation de l'échantillon. Nous avons donc comparé deux configurations à 90° l'une de l'autre. Les courbes se superposent parfaitement, ainsi aucune anisotropie du signal Raman n'a pu être mise en évidence (figure 4.27). Dans le cas de cristaux liquides smectiques dopés en nanoparticules d'or le signal Raman est anisotrope : son intensité change selon que la lumière soit polarisée parallèlement ou perpendiculairement aux stries huileuses [Cour13].

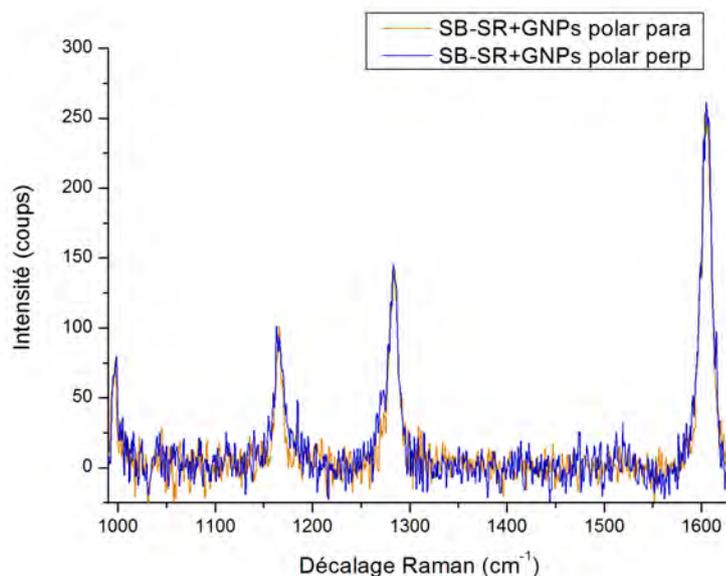


FIGURE 4.27 – Superposition des spectres Raman pour un échantillon de SB-SR avec nanoparticules d'or dans le cas de deux polarisations orthogonales : polarisation parallèle (spectre orange) et polarisation perpendiculaire (spectre bleu). Objectif x50 et puissance laser de 5 mW .

Comparaison avec/sans nanoparticules : empreintes digitales

Pour ce cas nous disposons d'échantillons non métallisés. Ainsi ils n'ont pas pu être observés au MEB, cependant pour nous assurer de la présence d'auto-organisation des nanoparticules

d'or sur le film nous avons coupé l'échantillon en deux après sa fabrication. Une des deux parties a été métallisée puis observée au MEB (figure 4.28a), et l'autre partie a été utilisée pour les études Raman (figure 4.28b). Nous avons augmenté la puissance laser (10 *mW*) et élargi la gamme spectrale d'intérêt à 990-1780 cm^{-1} . Nous distinguons une bande supplémentaire (composée des deux modes associés aux liaisons C=O dans les groupes chiral et achiral) vers 1730 cm^{-1} . Nous observons cette bande car nous sommes dans un cas plus favorable que le précédent (absence de la fine couche de métal et puissance laser plus élevée). Encore une fois les spectres se superposent bien et nous constatons des intensités plus faibles pour le cas avec GNPs (figure 4.28).

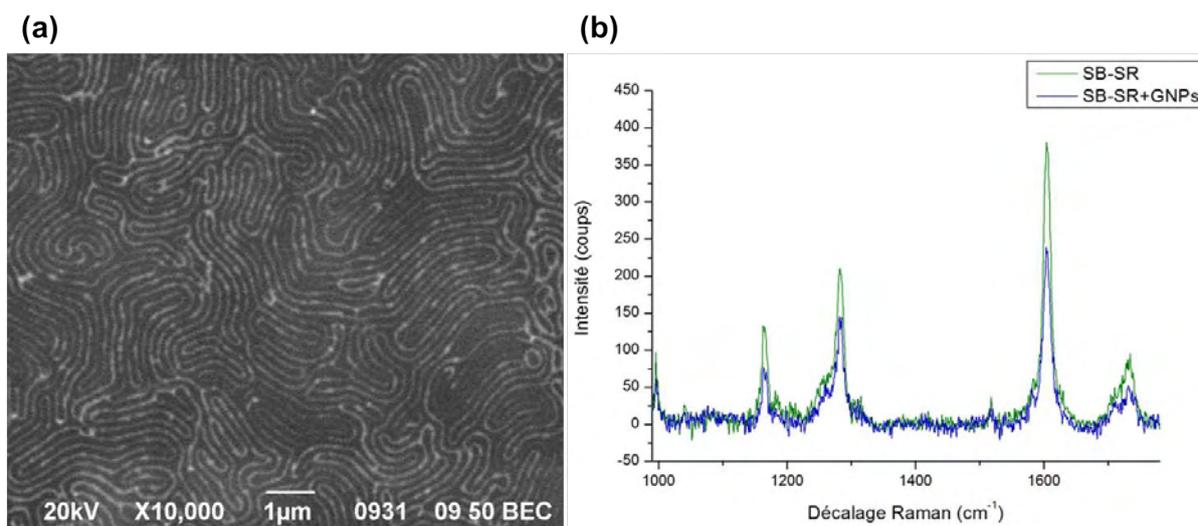


FIGURE 4.28 – (a) Image MEB (en mode électron rétro-diffusés) de l'échantillon SB-SR avec nanoparticules d'or organisées en empreintes digitales. (b) Superposition des spectres Raman pour un échantillon de SB-SR (spectre vert) et pour un échantillon de SB-SR avec nanoparticules d'or auto-organisées en empreintes digitales (spectre bleu). Objectif x100 et puissance laser de 10 *mW*.

Discussion

Cette diminution de l'intensité en présence des nanoparticules est très surprenante. Dans un premier temps nous avons pensé qu'il pouvait s'agir d'un effet d'épaisseur, car bien que les échantillons aient la même épaisseur nominale celle-ci peut varier légèrement d'un échantillon à l'autre. Pour infirmer ou non cette hypothèse nous avons enregistré des spectres Raman pour des échantillons SB-SR d'épaisseur variable, allant de 3 à 20 μm (figure 4.29) et avec un objectif x50 en configuration confocale pour sonder un effet d'épaisseur "moyen". Nous ne remarquons aucune différence significative entre les spectres pour les différentes épaisseurs, cette hypothèse est donc à écarter.

Une autre hypothèse pouvant expliquer la diminution de l'intensité Raman dans le cas de matériau hybride CLC/GNPs est que celle-ci pourrait être en lien avec l'absorption par les nanoparticules d'or. Même si nous n'observons pas l'exaltation du signal attendue cette variation du signal avec/sans nanoparticules témoigne tout de même d'un effet lié à la

présence des nanoparticules d'or dans la matrice cholestérique.

Au cours du recuit un ancrage homéotrope apparaît à l'interface avec l'air. Plus précisément l'orientation moléculaire présentée au faisceau Raman change de par le tilt de l'axe cholestérique dû aux déformations en provenance de l'interface avec l'air. Il a déjà été montré, pour certains cristaux liquides comme le 5CB en phase nématique, que l'ancrage homéotrope des molécules a tendance à diminuer l'intensité Raman [Blac03]. En comparant l'intensité Raman pour des films de CL pur (que ce soit SB100%, SR100% ou SB-SR) avant et après recuit nous constatons en effet que le signal est plus intense avant recuit, c'est-à-dire dans le cas planaire (figure 4.30). Les nanoparticules retardent la propagation des déformations dans le volume du film, et donc l'apparition de l'ancrage homéotrope. Cela va dans le sens inverse de nos observations car pour un même temps de recuit l'échantillon avec particules est "moins homéotrope" que celui sans particules. Avec ces considérations sur l'ancrage nous devrions observer un signal plus intense pour le cas avec particules.

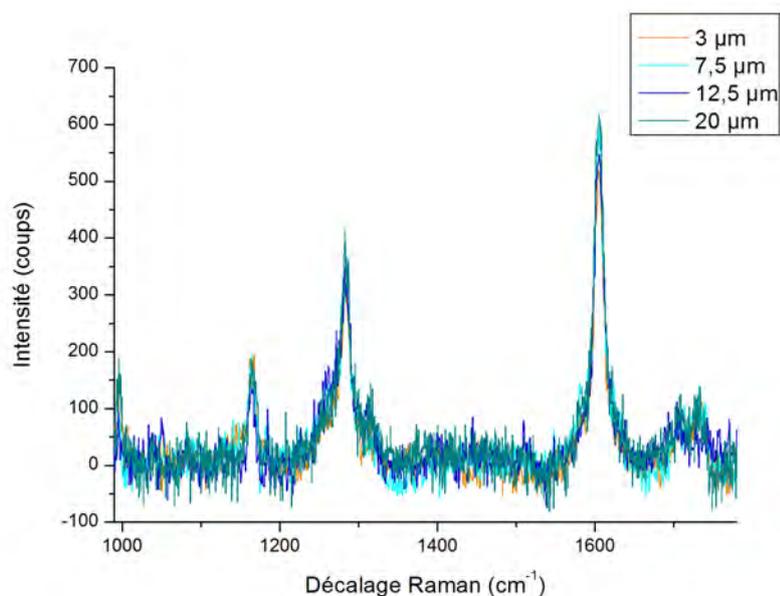


FIGURE 4.29 – Superposition des spectres Raman pour des échantillons SB-SR de différentes épaisseurs : $3 \mu\text{m}$ (spectre orange), $7,5 \mu\text{m}$ (spectre cyan), $12,5 \mu\text{m}$ (spectre bleu foncé), $20 \mu\text{m}$ (spectre bleu gris). Objectif x50 et puissance laser de 5 mW .

Nous avons donc vu que, pour le CL pur, l'intensité Raman est plus intense dans le cas planaire (avant recuit), donc lorsque les molécules sont parallèles aux interfaces. Nous avons aussi mis en évidence que, lors de leur auto-organisation, les nanoparticules se mettent préférentiellement dans les zones où les molécules sont parallèles au plan du film (figure 4.6), c'est-à-dire les zones les plus "favorables" pour le signal Raman. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la présence des nanoparticules dans les régions où les molécules CL sont parallèles pourrait "écranter" le signal Raman et expliquer la baisse significative de celui-ci en présence des GNPs. Cela expliquerait pourquoi le signal Raman est systématiquement plus faible lorsque le cristal liquide cholestérique est dopé en nanoparticules d'or. Il est aussi envisageable que les nanoparticules d'or modifient l'orientation locale des molécules au voisinage

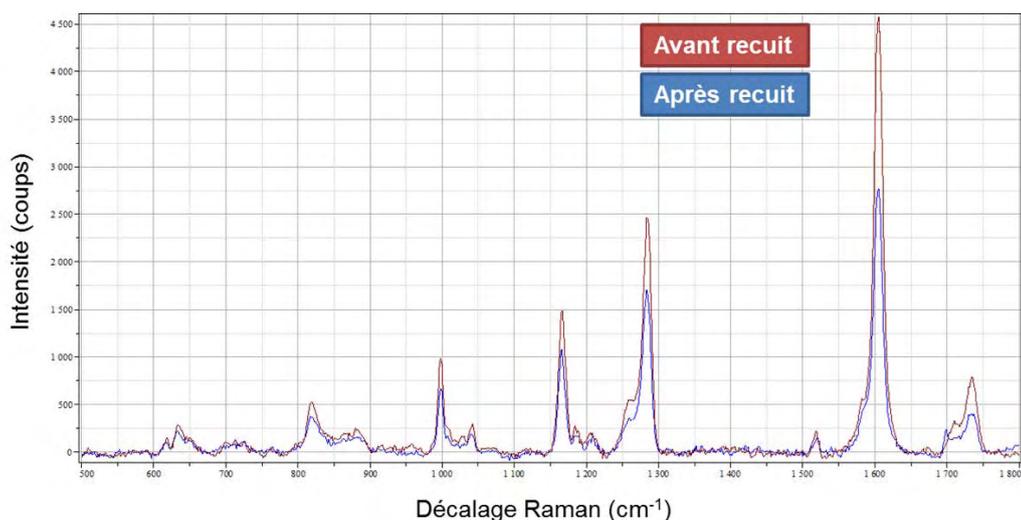


FIGURE 4.30 – Superposition des spectres Raman pour des échantillons SB-SR avant recuit (spectre rouge) et après 18h de recuit à 140°C (spectre bleu). Avant recuit l’ancrage est planaire aux deux interfaces et au cours du recuit un ancrage homéotrope apparaît à l’interface avec l’air. Dans ce cas l’excitatrice est de 784 nm.

de celles-ci. Une réorientation locale des molécules serait aussi en faveur d’une diminution de l’intensité Raman.

Des investigations de nanocomposites à base de CL smectique (8CB) et de GNPs par diffusion Raman polarisée ont mis en évidence des effets d’exaltation du signal Raman par effet plasmon [Cour13]. La méthode a permis de localiser les GNPs grâce à l’exaltation du signal Raman des molécules de CL situées en périphérie des GNPs. Dans ce cas le signal Raman est anisotrope : son intensité est différente selon que le laser est polarisé parallèlement ou perpendiculairement aux stries huileuses. Cette différence est caractérisée par un paramètre d’anisotropie de diffusion. L’exaltation observée n’a lieu que dans le cas perpendiculaire aux stries, elle se traduit par une augmentation du paramètre d’anisotropie.

Comparaison avant/après auto-organisation

Une autre idée est de regarder si l’auto-organisation des nanoparticules d’or a un effet sur le signal Raman comparée à des nanoparticules dans un CL mais sans organisation.

Pour cela nous avons étudié en parallèle des échantillons avec nanoparticules non organisées (c’est-à-dire avant recuit) et auto-organisées en lignes périodiques (après 18 heures de recuit). Le recuit permet aux nanoparticules de s’auto-organiser de façon régulière, il crée ainsi de l’ordre dans le système. Cet effet n’est toutefois pas perceptible sur les spectres Raman (figure 4.31). Les spectres sont parfaitement superposables avant et après recuit, c’est-à-dire avant et après l’auto-organisation des nanoparticules. Dans ce cadre expérimental, la spectroscopie Raman ne permet pas de rendre compte de l’ordre ou du désordre des nanoparticules d’or au sein du CL.

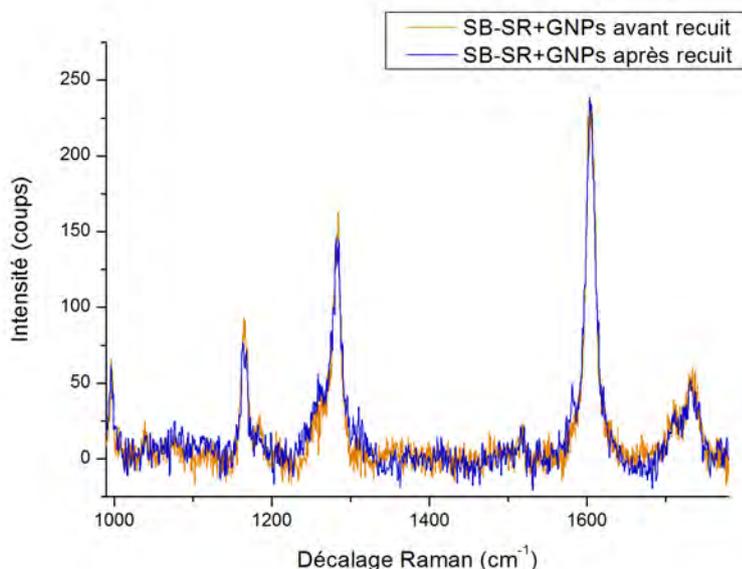


FIGURE 4.31 – Superposition des spectres Raman pour un échantillon de SB-SR avec nanoparticules d'or avant recuit (spectre orange) et après recuit (spectre bleu). Objectif x100 et puissance laser de 10 *mW*.

4.7.4 Cas CLC/GNPs : excitatrice à 784 nm

Le spectromètre est un LabRAM HR 800, il possède deux réseaux (1200 et 300 traits/mm) mais la résolution spatiale est un peu moins bonne (2 μm) que dans le cas précédent (1 μm). La résolution spectrale est d'environ 1 à 2 cm^{-1} . La longueur d'onde est assez éloignée de la résonance plasmon des GNPs mais elle a l'avantage de permettre de s'affranchir de la photoluminescence du CL. La puissance utilisée est de 4 *mW* et l'objectif est spécialement conçu pour le proche infrarouge et possède un grandissement x50.

Spectres CL pur

Les spectres pour un échantillon avec texture polygonale sans nanoparticules (7,5 μm d'épaisseur, 18 heures de recuit) sont présentés en figure 4.32.

La gamme spectrale sondée va de 900 à 2000 cm^{-1} et l'acquisition est faite en une seule fois. Nous avons joué sur la taille du trou confocal. Avec un trou confocal de 200 μm le signal de la lame de verre (centré sur 1400 cm^{-1}) est trop présent (figure 4.32, spectre bleu). La signature de la lame de verre est minimisée avec un trou confocal de 100 μm , en conséquence l'intensité du signal est plus faible mais les modes de vibration sont toujours bien visibles (figure 4.32, spectre vert). Nous distinguons les 5 modes précédemment identifiés et le plus intense est toujours celui à 1600 cm^{-1} . Il n'est pas pertinent de comparer les intensités d'un spectromètre à l'autre car l'optique de guidage de l'excitatrice n'est pas la même.

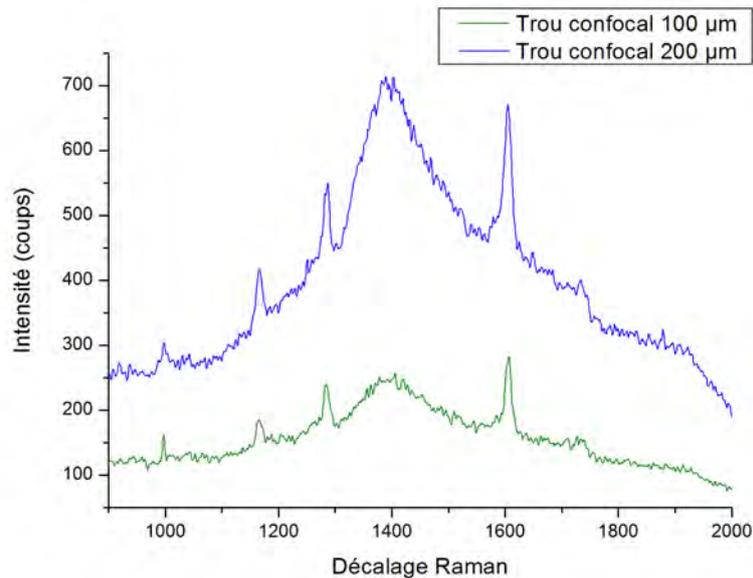


FIGURE 4.32 – Spectres Raman d’un échantillon de SB-SR ($7,5 \mu m$ d’épaisseur et 18 heures de recuit) pour deux tailles de trou confocal : $100 \mu m$ (spectre vert) et $200 \mu m$ (spectre bleu). Excitation à $784 nm$ et puissance d’environ $4 mW$.

Comparaison avec/sans nanoparticules

Passons maintenant au cas d’un CL dopé en nanoparticules. Nous avons choisi un échantillon de même épaisseur ($7 \mu m$) et avec une organisation des particules en doubles spirales. Cette fois-ci les modes de vibration ne sont pas du tout visibles (figure 4.33). Même en augmentant la puissance du laser ou en diminuant la taille du trou confocal nous n’observons pas le signal Raman du CL. Seul le mode à $1600 cm^{-1}$ se devine légèrement. Deux effets expliquent ce phénomène : le fait que le substrat ait une forte réponse spectrale et que la réponse Raman soit plus faible lorsque le CL est dopé en particule. Il est peut être judicieux de changer de substrat pour travailler avec cette longueur d’onde d’excitation car le verre a une signature trop intense dans le proche infrarouge. Nous n’avons pas privilégié cette voie car la longueur d’onde est trop éloignée de la résonance plasmon des nanoparticules d’or.

4.7.5 Comparaison pour deux longueurs d’onde différentes

Après la mission à Lens, les investigations de diffusion Raman ont été prolongées au CEMES sur le spectromètre XploRA. Trois longueurs d’onde sont disponibles : 532 , 638 et $785 nm$ (avec comme puissance associée : $15,2$; $14,7$ et $40 mW$ respectivement). Comme l’étude avec une excitatrice de $784 nm$ n’a pas été fructueuse nous avons privilégié les deux autres longueurs d’onde disponibles. De plus ce spectromètre possède 4 réseaux différents : 300 , 600 , 1800 et 2400 traits/mm. Nous avons travaillé avec celui à 1800 traits/mm afin d’avoir une résolution spectrale comparable aux expériences précédentes. Pour tous les spectres présentés dans cette partie une soustraction de la ligne de base a été effectuée.

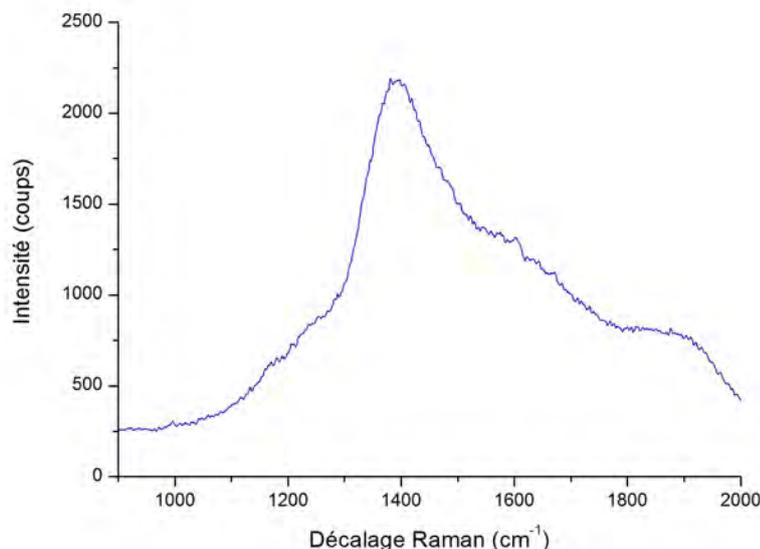


FIGURE 4.33 – Spectre Raman pour un échantillon SB-SR avec nanoparticules d'or auto-organisées en doubles spirales. Puissance laser de 4 mW et trou confocal de 100 μm .

Reproductibilité à 532 nm

Dans un premier temps nous avons montré la reproductibilité des résultats obtenus à Lens. Pour cela nous avons travaillé avec une excitatrice de 532 nm , un filtre de 10% pour atténuer la puissance (cela revient à une puissance d'environ 1,5 mW), un trou confocal de 100 μm et une fente de 100 μm . Nous retrouvons le même résultat que précédemment c'est-à-dire une intensité des modes plus faible dans le cas des matériaux dopés en particules. Le signal pour le film de SB-SR est particulièrement intense (notamment la raie à 1600 cm^{-1} qui a une intensité de 1400 coups) et tous les modes observés en figure 4.22 apparaissent (figure 4.34). La bande à 1600 cm^{-1} est sept fois moins intense dans le cas du SB-SR dopé en nanoparticules d'or que dans le cas CL non dopé.

Comparaison 532 nm/638 nm

Pour pouvoir comparer le signal Raman à différentes longueurs d'onde d'excitation il faut travailler avec un seul et même spectromètre. C'est ce que nous avons pu faire à l'XploRA. Nous avons utilisé une puissance de 1,5 mW , un objectif x50 et un temps de pose de 30 secondes. Les spectres Raman ont été acquis dans les cas CL et CL+GNPs et ce pour les deux longueurs d'ondes suivantes : 532 nm (figure 4.35, spectres verts) et 638 nm (figure 4.35, spectres oranges). L'idée est de comparer une excitatrice qui peut faire résonner les nanoparticules avec une excitatrice éloignée de la résonance plasmon. Dans les deux cas l'intensité du signal est plus élevée pour une excitatrice de 532 nm . Il est normal d'observer une diminution de l'intensité du signal Raman lorsque la longueur d'onde augmente. En effet

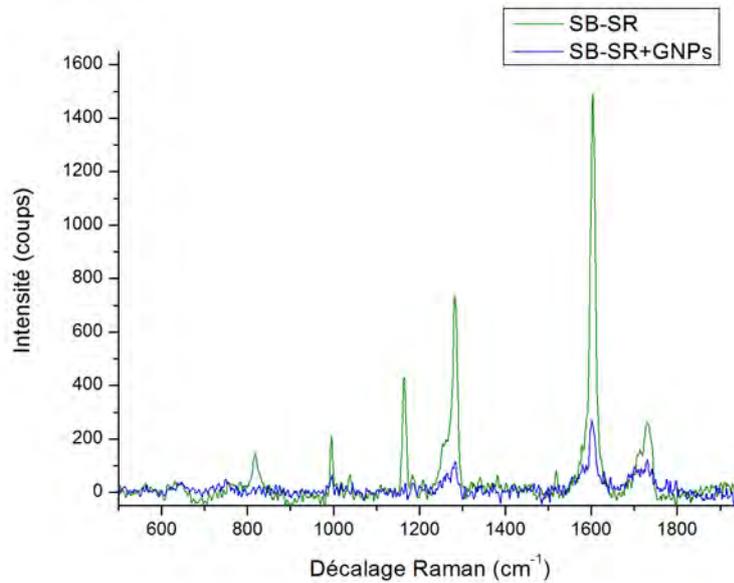


FIGURE 4.34 – Superposition des spectres Raman pour un échantillon de SB-SR (spectre vert) et pour un échantillon de SB-SR avec nanoparticules d’or auto-organisées en doubles spirales (spectre bleu).

la dépendance entre intensité et longueur d’onde est gouvernée par la loi suivante :

$$I_{Raman} \propto \frac{1}{\lambda^4}$$

Plus le laser est énergétique (faibles longueurs d’onde) plus le signal Raman sera intense. En revanche plus la longueur d’onde est élevée plus le laser va pénétrer dans l’échantillon.

Pour comparer cette variation d’intensité dans les cas avec et sans nanoparticules nous avons défini un rapport des intensités de la bande à 1600 cm^{-1} à 532 nm et à 638 nm :

$$I = I_{1600\text{cm}^{-1}}(532\text{nm})/I_{1600\text{cm}^{-1}}(638\text{nm})$$

Nous voulions voir si ce rapport est différent dans le cas CL pur ou CL dopé en nanoparticules mais nous trouvons qu’il est à peu près le même.

$$I(CL + GNP_s) \sim I(CL)$$

Cette expérience a été réalisée une seule fois, elle mériterait donc d’être reproduite.

Aucun effet d’exaltation du signal Raman du CLC du fait de la présence des nanoparticules et de leur excitation proche de leur résonance plasmon n’a pu être mis en évidence.

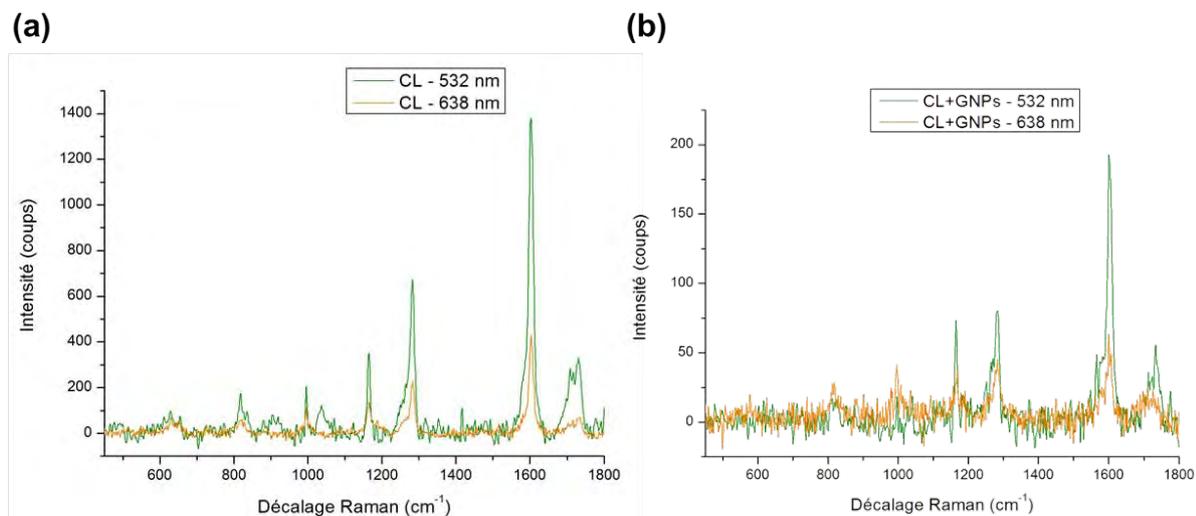


FIGURE 4.35 – Comparaison du signal Raman pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes : 532 nm (spectres verts) et 638 nm (spectres oranges) dans le cas : (a) D'un film de SB-SR pur - (b) D'un film de SB-SR dopé en nanoparticules d'or organisées en empreintes digitales.

4.7.6 Etude préliminaire en Raman basse fréquence

Afin de détecter un signal propre aux nanoparticules d'or en Raman il est nécessaire de descendre vers les basses fréquences. Pour accéder aux basses fréquences l'échantillon doit être éclairé en incidence rasante pour que le faisceau réfléchi ne rentre pas dans le microscope. Pour cela nous avons utilisé le spectroscope T64000. Ce spectromètre est équipé d'un module de guidage optique de l'excitatrice qui permet de minimiser la diffusion Rayleigh. Le module guide l'excitatrice sur l'échantillon sans passer par le microscope et la focalise sur l'échantillon à angle rasant.

Propriétés vibrationnelles des NPs sphériques

Pour calculer les modes propres d'une sphère élastique homogène il faut utiliser la théorie de Lamb (1881), ces modes seront ainsi appelés "modes de Lamb" [Lamb81]. Dans le cas de particules avec une symétrie sphérique les modes sont caractérisés par deux indices : le moment angulaire l et l'ordre d'harmonique n . Le mode $l = 0$ est appelé mode radial, sphérique ou mode de respiration. Il correspond à un mouvement purement radial de la sphère. Pour les modes avec $l \geq 1$ il existe deux types de solution et donc deux familles de modes propres : les modes torsionnels et les modes sphéroïdaux. Les modes torsionnels sont des modes auxquels correspondent des mouvements de torsion dans la sphère mais sans mouvement de respiration et sans changement de volume. Les modes sphéroïdaux mélangent mouvement de torsion et de respiration et s'accompagnent d'un changement de volume. Un mode $(l, n=1)$ correspond à un mode fondamental et les modes $(l, n>1)$ sont des harmoniques. Toutefois les fréquences des harmoniques ne sont pas simplement des multiples de la fréquence du mode fondamental.

En ce qui concerne la diffusion Raman seuls les modes de type radial ($l=0$) et les

modes sphéroïdaux sont détectables (c'est-à-dire Raman actifs). Le mode radial (0,1) pour des nanoparticules d'or de 3 nm de diamètre a un nombre d'onde de $34,6 \text{ cm}^{-1}$. Le mode sphéroïdal (2,1) est quant à lui situé à $11,8 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence d'un mode est inversement proportionnelle à la taille de la nanoparticule.

Comme nous avons mesuré le diamètre moyen des nanoparticules par MET (compris entre 3,5 et 4,5 nm, figure 4.4) nous sommes capables de calculer les modes propres de vibration de celles-ci (à l'aide du site créé par Lucien Saviot). Ils sont résumés dans le tableau 4.4 pour une valeur de diamètre de 3,8 nm.

Mode de vibration	radial (0,1)	radial (0,2)	sphéroïdal (2,1)
Fréquence du mode (cm^{-1})	27,35	57,60	9,28

TABLE 4.4 – Tableau résumant les modes propres de vibration de nanoparticules d'or de 3,8 nm de diamètre.

Expériences préliminaires

Dans un premier temps nous avons étudié un échantillon avec des GNPs déposées sur une lame de verre, afin d'identifier leur réponse. La longueur d'onde de l'excitatrice est de 647,1 nm. Nous observons un signal vers 7 cm^{-1} , pour vérifier que celui-ci peut être attribué aux nanoparticules et que ce n'est pas un artefact nous avons comparé les spectres Stokes et anti-Stokes. Nous remarquons que les raies Stokes et anti-Stokes sont très symétriques par rapport à la raie Rayleigh (figure 4.36). Cela confirme que la réponse observée est celle des nanoparticules d'or. Ainsi, contrairement au cas Raman "classique" précédent, nous avons réussi à identifier un signal lié à la présence des nanoparticules. Cette réponse observée pourrait correspondre au mode de vibration sphéroïdal (2,1) situé à $9,28 \text{ cm}^{-1}$ pour des particules de 3,8 nm de diamètre. La différence entre la valeur théorique et la valeur réelle peut s'expliquer par la dispersion en taille des nanoparticules. Ce mode de vibration est très dépendant de la taille, par exemple il est situé à $11,76 \text{ cm}^{-1}$ pour un diamètre de 3 nm et à $8,82 \text{ cm}^{-1}$ pour un diamètre de 4 nm.

Nous sommes ensuite passés au cas de matériau hybride CLC/GNPs avec une auto-organisation des particules en doubles spirales (même excitatrice que le cas précédent). Pour une lame de verre seule nous constatons bien une absence de signal (figure 4.37, spectre bleu gris). Pour un échantillon avec des nanoparticules déposées sur une lame de verre nous retrouvons le signal des GNPs à 7 cm^{-1} observé précédemment (figure 4.37, spectre violet). Enfin pour un matériau composite CLC/GNPs la signature des nanoparticules d'or est toujours présente mais moins intense (figure 4.37, spectre bleu foncé). Ce résultat est très encourageant car il permet de rendre compte de la présence des nanoparticules d'or au sein de la matrice cholestérique.

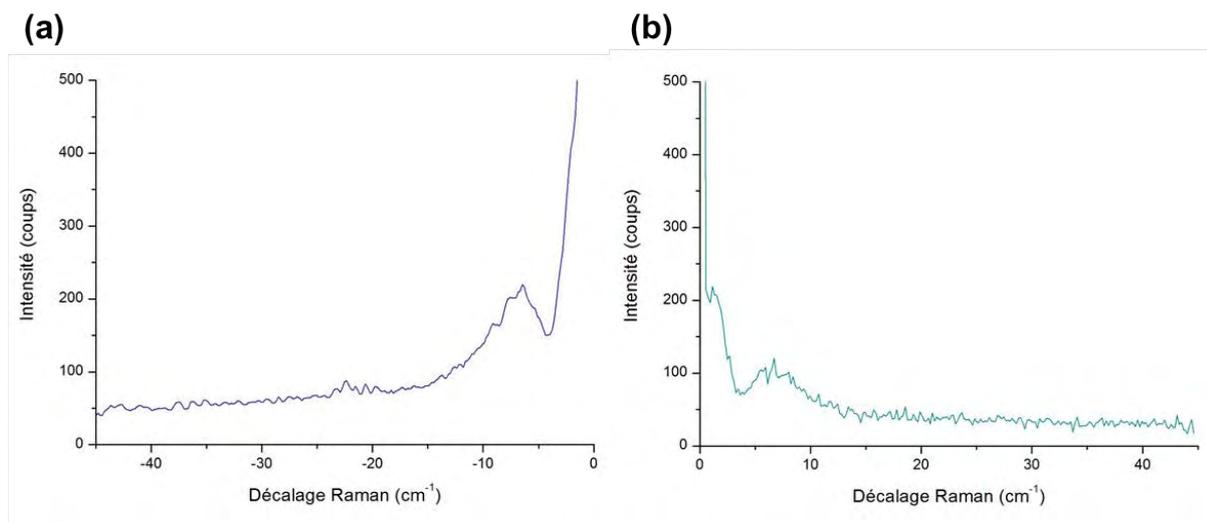


FIGURE 4.36 – Spectres Raman basse fréquence. (a) Signal anti-Stokes (gain d'énergie) - (b) Signal Stokes (perte d'énergie). La longueur d'onde d'excitation est $647,1 \text{ nm}$ et la puissance laser $0,155 \text{ W}$.

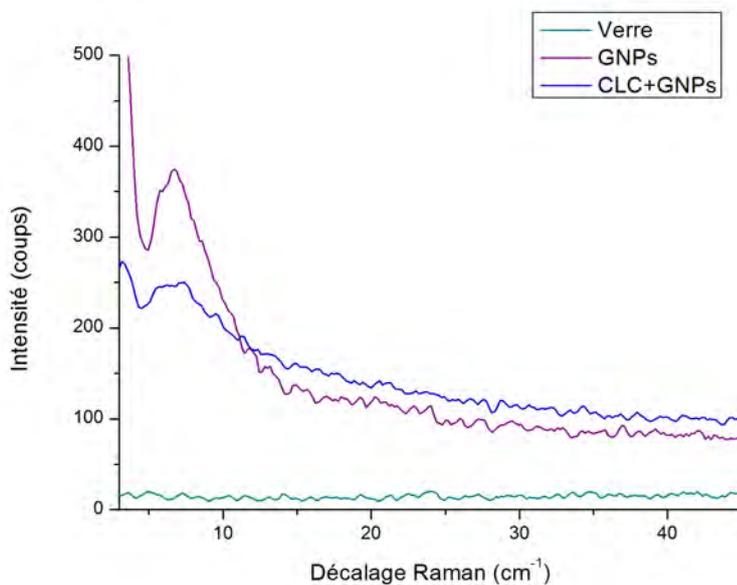


FIGURE 4.37 – Spectres Raman basse fréquence pour différents cas : une lame de verre (spectre bleu gris), une lame de verre avec des nanoparticules d'or (spectre violet) et une lame de verre avec des nanoparticules d'or auto-organisées au sein d'un CLC (spectre bleu foncé).

4.8 Conclusions

Nous avons mis au point un nouveau protocole de fabrication alternatif qui permet d'obtenir des films avec des empreintes digitales en nanoparticules d'or. L'utilisation du spin

coating a de nombreux avantages (contrôle de l'épaisseur, films homogènes) cependant cette méthode ne permet pas la formation de la texture polygonale. L'élaboration des nanocomposites CLC/GNPs étant bien maîtrisée, nous avons cherché à sonder les propriétés optiques de ces matériaux. L'objectif est d'ajouter une nouvelle dimension à ces nanostructures pour les rendre optiquement actives.

Pour étudier la réponse plasmon des nanoparticules au sein de la matrice cholestérique, différentes techniques ont été utilisées. C'est un défi de réussir à isoler la réponse des nanoparticules du fait de leur taille (3-4 nanomètres) et de leur concentration (1% en masse). Ainsi après avoir essayé des techniques de caractérisation optique de plus en plus sophistiquées (mesure d'absorbance et luminescence à deux photons) nous sommes passés à une méthode utilisant les électrons (EELS), ceci afin d'avoir une sonde encore plus localisée. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons nous a permis d'identifier la réponse de nanoparticules de 5 et 13 *nm* de diamètre, sans organisation. Le fait d'augmenter légèrement la taille des particules permet d'avoir une section efficace d'interaction suffisante pour observer la réponse plasmon de celles-ci. Les perspectives de cette partie sont d'élaborer des nanostructures avec ces nanoparticules et nous serons ainsi capables de comparer réponse individuelle et comportement collectif.

La deuxième partie de cette étude des propriétés optiques s'est focalisée sur les modes de vibration des molécules, sondés par spectroscopie Raman. Il est important de souligner que ce genre d'expérience est atypique en Raman. Habituellement, pour la diffusion Raman exaltée de surface (SERS), les nanoparticules d'or sont en très grande quantité et l'objet dont le signal est à amplifier est minoritaire (par exemple une molécule unique). Or dans notre cas ce sont les nanoparticules qui sont en faible quantité (1% en masse par rapport à la quantité de CL).

L'étude Raman n'a pas révélé d'exaltation du signal liée à la présence des nanoparticules d'or et ce malgré l'excitation proche de la résonance plasmon. Le signal Raman est même systématiquement plus faible en présence des nanoparticules. Nous avons montré que le signal Raman du CL est plus intense pour une configuration planaire (avant recuit) que pour un ancrage hybride (après recuit). Ainsi un ancrage planaire des molécules est plus favorable pour l'intensité du signal Raman. Des images de sections transverses par MET ont montré que les nanoparticules d'or s'organisent préférentiellement dans les régions planaires du CL. Notre hypothèse, pour expliquer la diminution du signal Raman en présence de nanoparticules, est l'écrantage du signal du fait de la localisation des particules dans les zones les plus favorables pour l'intensité Raman. Nous pouvons aussi imaginer une réorientation locale des molécules au voisinage des nanoparticules qui induirait aussi une diminution du signal. Même si nous n'observons pas d'exaltation du signal, cette variation du signal avec/sans nanoparticules témoigne tout de même d'un effet des nanoparticules d'or dans la matrice cholestérique.

Nous avons identifié un signal lié à la présence des nanoparticules en Raman basse fréquence, il est toutefois délicat de conclure sur cette partie étant donné la proximité de ce mode de vibration avec la raie Rayleigh. Il serait tout de même intéressant de faire des cartographies en Raman basse fréquence, par exemple sur une spirale d'or unique et pour deux polarisations orthogonales.

Ce travail nous a permis de passer en revue les différentes techniques permettant de sonder les caractéristiques de ces nanocomposites. Le passage vers des assemblées de particules légèrement plus grosses est très prometteur pour les études en plasmonique.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ma thèse était d'étudier l'interaction entre la lumière et différentes structures cholestériques atypiques. La première et principale partie de ce manuscrit est consacrée aux microlentilles et micro-miroirs cholestériques. La deuxième partie concerne des matériaux hybrides composés de cristaux liquides cholestériques et de nanoparticules d'or.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés optiques de films d'oligomère cholestérique semi-libres présentant une texture polygonale. Pour cela un dispositif expérimental combinant microscopie confocale et spectrophotométrie a été utilisé afin de pouvoir sonder les propriétés optiques en trois dimensions et en fonction de la longueur d'onde de la lumière transmise. Cela nous a permis de mettre en évidence que la texture polygonale cholestérique se comporte optiquement comme un réseau de microlentilles. Un résultat original est que ces microlentilles sont sélectives en longueur d'onde, c'est-à-dire que la focalisation change avec la longueur d'onde, celle-ci pouvant prendre la forme d'un spot ou d'un donut. En faisant varier le temps de recuit du film cholestérique il est possible d'optimiser les performances de focalisation des microlentilles. Nous avons aussi montré qu'une lentille peut permettre de former une image, par exemple dans le cas d'un pochoir avec la lettre "F". En étudiant les caractéristiques de ces microlentilles, nous avons souligné que le diamètre d'une lentille ne joue pas sur la taille du spot de focalisation mais sur l'intensité maximale transmise. Il est possible de modifier le diamètre moyen des microlentilles en faisant varier l'épaisseur du film cholestérique. Nous avons montré la possibilité d'obtenir un réseau régulier auto-organisé de microlentilles. Après l'étude expérimentale, nous avons cherché à comprendre l'origine physique de ce phénomène de focalisation de la lumière. En analysant la morphologie du réseau de Bragg obtenue par MET, nous avons noté que le pas apparent au centre de la structure (le long de l'axe optique) est plus élevé qu'en périphérie. Une structure a pu être générée mathématiquement à partir de la structure expérimentale. A l'aide de simulations numériques, nous avons cartographié la densité d'énergie du champ électrique lorsqu'une onde plane monochromatique se propage le long de la structure. Les simulations numériques reproduisent les comportements observés expérimentalement, à savoir une propagation concentrée le long de l'axe optique dans la bande de Bragg et une propagation de type tubulaire hors de cette bande. La structure cholestérique intrinsèque est à l'origine de la focalisation de la lumière et non la forme de la surface comme pour des lentilles optiques conventionnelles. Nous avons ici affaire à un nouveau type de lentilles, que nous avons nommé "lentille de Bragg". Avec des considérations basées sur la vitesse de groupe et le chemin optique, nous avons émis une hypothèse permettant d'expliquer la propriété de divergence de ces microlentilles.

Nous avons mis au point un protocole de fabrication d'une grande simplicité technique, eu égard aux technologies actuelles nécessitant de grands instruments, plusieurs étapes et

différents appareillages. Ici le procédé nécessite seulement deux étapes : la formation du film en couche mince et l'auto-organisation par le recuit. Cette méthode a l'avantage de se prêter à différents types de supports : plans ou courbes, solides ou flexibles. Le film est monocomposant, léger et pelliculable. Il est important de souligner qu'il s'agit de réseau de microlentilles jointives, le facteur de remplissage est donc optimisé. Ces lentilles peuvent être utilisées comme des sources de lumière directionnelles dans des circuits photoniques organiques ou encore dans des laboratoires-sur-puce.

Ce travail sur les microlentilles cholestériques ouvre la voie à de nombreuses perspectives. Il a été montré dans l'équipe que la matrice cholestérique peut être l'hôte d'une organisation anisotrope de nanoparticules d'or ; en particulier les nanoparticules s'organisent en doubles spirales au sein de la texture polygonale. La surface de chaque polygone se termine par une double spirale composée de nanoparticules d'or. Les différents modes de propagation mis en évidence permettraient de concentrer la lumière sur la nanostructure d'or qui pourrait dès lors jouer le rôle d'antenne optique. De plus les cristaux liquides cholestériques dopés en colorant peuvent engendrer une émission laser. Nous pouvons ainsi envisager la fabrication de réseau de micro-lasers auto-organisés. Dans le cas de matériaux dopés en nanoparticules, il serait intéressant de faire coïncider la longueur d'onde d'émission laser avec la résonance plasmon des nanoparticules d'or.

La seconde partie de ce travail a été d'étudier la microtexture polygonale de la carapace du scarabée *Chrysina gloriosa*. Celle-ci a attiré notre attention car elle est voisine de la texture polygonale cholestérique. De plus la fonction biologique de cette texture est toujours méconnue. Suite à une analyse structurale nous pouvons affirmer que la structure sous-jacente d'un polygone biologique et d'un polygone synthétique ne sont pas identiques mais plutôt complémentaires. Les arceaux cholestériques sont concaves pour les polygones du scarabée et convexes pour les polygones synthétiques. En outre l'exocuticule du scarabée est composée de deux parties : l'exocuticule externe avec des arceaux concaves et l'exocuticule interne avec un réseau de Bragg planaire à gradient de pas. L'étude expérimentale en réflectivité a fait apparaître différents comportements optiques dépendant de la longueur d'onde, les principaux étant : une réflexion hors axe optique, une réflexion très intense localisée au niveau du centre des polygones et un fond continu de réflexion dans l'infrarouge. Ces comportements ont été reproduits à l'aide de simulations numériques. L'exocuticule externe et sa structure en arceaux sont à l'origine de la fonction de "micro-miroir sphérique" des polygones biologiques. Par ailleurs c'est l'exocuticule interne qui engendre la réponse homogène dans l'infrarouge. Elle est continue sous les bandes vertes et argentées de l'exocuticule de *Chrysina gloriosa*. Il est pertinent de s'interroger sur la raison de l'existence de cette réponse dans l'infrarouge. Celle-ci pourrait aider à la régulation thermique du scarabée. Le lien entre réponse optique des cellules polygonales et propriétés structurales a été fait pour la première fois, en combinant réflectivité et simulations numériques.

A l'aide des simulations numériques, nous avons mis en évidence la fonction de microlentille convergente d'un polygone biologique. En immergeant un morceau de carapace dans un cristal liquide nématique, nous avons pu révéler cet effet par micrographie optique en transmission. Ce matériau biologique est remarquable car il regroupe deux fonctions (micro-miroir et microlentille) très recherchées dans le domaine de la micro-optique et de l'optique intégrée. Une perspective de ce travail serait de modifier le protocole de fabrication des films

cholestériques semi-libres afin de fabriquer un réseau de polygones biomimétiques qui auraient l'avantage de combiner les fonctions de microlentilles convergentes et de micro-miroirs sphériques.

La deuxième partie du manuscrit est dédiée aux matériaux composites cristaux liquides cholestériques/nanoparticules d'or. Nous avons tout d'abord mis au point un protocole d'élaboration alternatif pour obtenir des réseaux périodiques de lignes d'or. Pour sonder la réponse optique de tels systèmes nous avons regardé du côté des nanoparticules d'or (réponse plasmon) et de la matrice cholestérique (spectroscopie Raman). En premier lieu nous avons tenté de sonder la réponse plasmon des assemblées de nanoparticules d'or. Du fait de la petite taille des nanoparticules (3 nanomètres de diamètre), la réponse plasmon est faible et élargie. Nous avons sondé différents phénomènes physiques : la résonance plasmon de surface, la luminescence à deux photons et les pertes d'énergie électronique. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons a permis d'identifier la réponse plasmon de nanoparticules de 5 et 13 nanomètres de diamètre. Ce résultat est très prometteur car nous allons pouvoir comparer cette réponse à celle de nanoparticules auto-organisées dans le cristal liquide. Pour des particules plus petites la surface d'interaction est trop faible pour détecter une réponse. Les perspectives pour cette partie sont donc de poursuivre les expériences en EELS avec les particules plus grosses auto-organisées dans la matrice cholestérique.

En ce qui concerne la matrice cholestérique, une étude par spectroscopie Raman a été réalisée. En utilisant une longueur d'onde proche de la résonance plasmon des nanoparticules d'or, nous n'observons pas de diffusion Raman exaltée de surface mais une diminution du signal dans le cas dopé en particules. Les modes de vibration identifiés sont les mêmes pour les matériaux dopé et non dopé, mais leur intensité est plus faible en présence de nanoparticules (que ce soit pour une organisation en empreintes digitales ou en doubles spirales). Pour expliquer ce phénomène nous pouvons faire l'hypothèse que les nanoparticules d'or écrantent le signal Raman du fait de leur localisation dans les régions planaires. Bien qu'aucun effet d'exaltation n'ait été observé, cette diminution du signal atteste bien de la présence des nanoparticules dans la matrice cholestérique. Une étude préliminaire en Raman basse fréquence a permis d'identifier un mode de vibration des nanoparticules d'or.

Bibliographie

- [Agez11] G. Agez, R. Bitar & M. Mitov. *Color selectivity lent to a cholesteric liquid crystal by monitoring interface-induced deformations*. *Soft Matter*, vol. 7, pp. 2841–2847, 2011.
- [Aize01] J. Aizenberg, A. Tkachenko, S. Weiner, L. Addadi & G. Hendler. *Calcitic microlenses as part of the photoreceptor system in brittlestars*. *Nature*, vol. 412, pp. 819–822, 2001.
- [Aize04] J. Aizenberg & G. Hendler. *Designing efficient microlens arrays : lessons from Nature*. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 2066–2072, 2004.
- [Ashk70] A. Ashkin. *Acceleration and trapping of particles by radiation pressure*. *Physical Review Letters*, vol. 24, pp. 156–159, 1970.
- [Ayeb12] H. Ayeb, J. Grand, H. Sellame, S. Truong, J. Aubard, N. Felidj, A. Mlayah & E. Lacaze. *Gold nanoparticles in a cholesteric liquid crystal matrix : self-organization and localized surface plasmon properties*. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 7856–7862, 2012.
- [Bayo14] C. Bayon, G. Agez & M. Mitov. *Wavelength-tunable light shaping with cholesteric liquid crystal microlenses*. *Lab on a Chip*, vol. 14, pp. 2063–2071, 2014.
- [Beij93] M. Beijersbergen, L. Allen, H. van der Veen & J. Woerdman. *Astigmatic laser mode converters and transfer of orbital angular momentum*. *Optics Communications*, vol. 96, pp. 123–132, 1993.
- [Bela06] M. Belalia, M. Mitov, C. Bourgerette, A. Krallafa, M. Belhakem & D. Bormann. *Cholesteric liquid crystals with a helical pitch gradient : spatial distribution of the concentration of chiral groups by Raman mapping in relation with the optical response and the microstructure*. *Physical Review E*, vol. 74, p. 051704, 2006.
- [Bine01] C. Binet, M. Mitov & M. Mauzac. *Switchable broadband light reflection in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals*. *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 1730–1734, 2001.
- [Biso11] H. Bisoyi & S. Kumar. *Liquid-crystal nanoscience : an emerging avenue of soft self-assembly*. *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 306–319, 2011.
- [Bita11] R. Bitar, G. Agez & M. Mitov. *Cholesteric liquid crystal self-organization of gold nanoparticles*. *Soft Matter*, vol. 7, pp. 8198–8206, 2011.

- [Bita12a] R. Bitar. *Auto-organisation de nanoparticules d'or dans un cristal liquide cholestérique : élaboration, structure et propriétés optiques*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2012.
- [Bita12b] R. Bitar, G. Agez & M. Mitov. *Cholesteric liquid crystals doped with gold nanoparticles*. Liquid Crystals XVI, SPIE Proceedings, vol. 8475, pp. 8475–847503, 2012.
- [Blac03] J.-F. Blach. *Caractérisation et manipulation de domaines de films minces ferroélectriques de titanate de baryum par microscopie à champ proche : application à la réorientation locale de molécules de cristal liquide*. Thèse de doctorat, Université d'Artois, 2003.
- [Blah12] M. Blaho, A. Egri, R. Hegedüs, J. Josvai, M. Toth, K. Kertesz, L. Biro, K. Kriska & G. Horvath. *No evidence for behavioral responses to circularly polarized light in four scarab beetle species with circularly polarizing exocuticle*. Physiology & Behavior, vol. 105, pp. 1067–1075, 2012.
- [Bobr12] A. Bobrovsky, K. Mochalov, A. Chistyakov, V. Oleinikov & V. Shibaev. *Features of double-spiral valley-hills surface topography formation in photochromic cholesteric oligomer-based films and their changes under polarized light action*. Macromolecular Chemistry and Physics, vol. 213, pp. 2639–2646, 2012.
- [Bobr13] A. Bobrovsky, O. Sinitsyna, S. Abramchuk, I. Yaminsky & V. Shibaev. *Atomic force microscopy study of surface topography of films of cholesteric oligomer- and polymer-based mixtures with photovisible helix pitch*. Physical Review E, vol. 87, p. 012503, 2013.
- [Boud00] A. Boudet, C. Binet, M. Mitov, C. Bourgerette & E. Boucher. *Microstructure of variable pitch cholesteric films and its relationship with the optical properties*. The European Physical Journal E, vol. 2, pp. 247–253, 2000.
- [Boud01] A. Boudet, M. Mitov, C. Bourgerette, T. Ondarçuhu & R. Coratger. *Glassy cholesteric structure : thickness variation induced by electron radiation in transmission electron microscopy investigated by atomic force microscopy*. Ultramicroscopy, vol. 88, pp. 219–229, 2001.
- [Boul68] Y. Bouligand, M.-O. Soyer & S. Puisieux-Dao. *La structure fibrillaire et l'orientation des chromosomes chez les Dinoflagellés*. Chromosoma, vol. 24, pp. 251–287, 1968.
- [Boul69] Y. Bouligand. *Sur l'existence de "pseudomorphoses cholestériques" chez divers organismes vivants*. J. Phys. Colloques, vol. 30, pp. C4–90–C4–103, 1969.
- [Boul72] Y. Bouligand. *Recherches sur les textures des états mésomorphes - 2. - Les champs polygonaux dans les cholestériques*. Journal de Physique, vol. 33, pp. 715–736, 1972.
- [Boul73] Y. Bouligand. *Recherches sur les textures des états mésomorphes. 3. Les plages à éventails dans les cholestériques*. Journal de Physique, vol. 34, pp. 603–614, 1973.

-
- [Brad10] P. Brady & M. Cummings. *Differential response to circularly polarized light by the jewel scarab beetle *Chrysina gloriosa**. *The American Naturalist*, vol. 175, pp. 614–620, 2010.
- [Bras09] E. Brasselet, N. Murazawa, H. Misawa & S. Juodkazis. *Optical vortices from liquid crystal droplets*. *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 103903, Sep 2009.
- [Brow57] G. Brown & W. Shaw. *The mesomorphic state - Liquid crystals*. *Chemical Reviews*, vol. 57, pp. 1049–1157, 1957.
- [Bunn95] T. Bunning & F.-H. Kreuzer. *Cyclosiloxane-based liquid crystalline materials*. *Trends in polymer science*, vol. 3, pp. 318–323, 1995.
- [Cave71] S. Caveney. *Cuticle reflectivity and optical activity in scarab beetles : the role of uric acid*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, vol. 178, pp. 205–225, 1971.
- [Cole10] H. Coles & S. Morris. *Liquid-crystal lasers*. *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 676–685, 2010.
- [Cour13] D. Coursault. *Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [Daly90] D. Daly, R. Stevens, M. Hutley & N. Davies. *The manufacture of microlenses by melting photoresist*. *Measurement Science and Technology*, vol. 1, pp. 759–766, 1990.
- [Dani04] M.-C. Daniel & D. Astruc. *Gold nanoparticles : assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*. *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 293–346, 2004.
- [Desi06] V. Designolle, S. Herminghaus, T. Pfohl & C. Bahr. *AFM study of defect-induced depressions of the smectic-A/air interface*. *Langmuir*, vol. 22, pp. 363–368, 2006.
- [Dier03] I. Dierking. *Textures of liquid crystals*. 2003.
- [Dowl94a] J. Dowling & C. Bowden. *Anomalous index of refraction in photonic bandgap materials*. *Journal of Modern Optics*, vol. 41, pp. 345–351, 1994.
- [Dowl94b] J. Dowling, M. Scalora, M. Bloemer & C. Bowden. *The photonic band edge laser : a new approach to gain enhancement*. *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 1896–1899, 1994.
- [Enge98] T. Engels & W. von Rybinski. *Liquid crystalline surfactant phases in chemical applications*. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, pp. 1313–1320, 1998.
- [Frie22] G. Friedel. *Les états mésomorphes de la matière*. *Annales de Physique*, vol. 18, pp. 273–474, 1922.
- [Gaub24] P. Gaubert. *The circular polarisation of the light reflected by insects*. *Comptes-rendus*, vol. 179, pp. 1148–1150, 1924.

- [Gira78] M. Giraud, J. Castanet, F. Meunier & Y. Bouligand. *The fibrous structure of coelacanth scales : A twisted "Plywood"*. *Tissue and Cell*, vol. 10, pp. 671–686, 1978.
- [Gira88] M. Giraud-Guille. *Twisted plywood architecture of collagen fibrils in human compact bone osteons*. *Calcified Tissue International*, vol. 42, pp. 167–180, 1988.
- [Gold06] D. Goldstein. *Polarization properties of Scarabaeidae*. *Applied Optics*, vol. 45, pp. 7944–7950, 2006.
- [Ham110] I. W. Hamley. *Liquid crystal phase formation by biopolymers*. *Soft Matter*, vol. 6, pp. 1863–1871, 2010.
- [Hand08] P. Hands, S. Morris, T. Wilkinson & H. Coles. *Two-dimensional liquid crystal laser array*. *Optics Letters*, vol. 33, pp. 515–517, 2008.
- [Harr09] N. Harris, M. Arnold, M. Blaber & M. Ford. *Plasmonic resonances of closely coupled gold nanosphere chains*. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 2784–2791, 2009.
- [Harr94] M. Harris, C. A. Hill, P. Tapster & J. Vaughan. *Laser modes with helical wave fronts*. *Physical Review A*, vol. 49, pp. 3119–3122, 1994.
- [He95] H. He, M. E. J. Friese, N. R. Heckenberg & H. Rubinsztein-Dunlop. *Direct observation of transfer of angular momentum to absorptive particles from a laser beam with a phase singularity*. *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 826–829, 1995.
- [Hell94] S. Hell & J. Wichmann. *Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission : stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy*. *Optics Letters*, vol. 19, pp. 780–782, 1994.
- [Hern14] M. Hernandez-Jimenez, D. Azofeifa, E. Libby, C. Barboza-Aguilar, A. Solis, L. Arce-Marenco, I. Garcia-Aguilar, A. Hernandez & W. Vargas. *Qualitative correlation between structural chirality through the cuticle of *Chrysina aurigans* scarabs and left-handed circular polarization of the reflected light*. *Optical Materials Express*, vol. 4, pp. 2632–2645, 2014.
- [Huan11] L.-C. Huang, T.-C. Lin, C.-C. Huang & C.-Y. Chao. *Photopolymerized self-assembly microlens arrays based on phase separation*. *Soft Matter*, vol. 7, pp. 2812–2816, 2011.
- [Infu14] M. Infusino, A. De Luca, F. Ciuchi, A. Ionescu, N. Scaramuzza & G. Strangi. *Optical and electrical characterization of a gold nanoparticle dispersion in a chiral liquid crystal matrix*. *Journal of Materials Science*, vol. 49, pp. 1805–1811, 2014.
- [Jarr15] K. Jarrendahl. 2015. Communication privée.
- [Jewe07] S. Jewell, P. Vukusic & N. Roberts. *Circularly polarized colour reflection from helicoidal structures in the beetle *Plusiotis boucardi**. *New Journal of Physics*, vol. 9, 2007.

-
- [Kim10] Y. Kim, H. Jeong, J. Kim, E. Yoon, D. Yoon & H.-T. Jung. *Fabrication of two-dimensional dimple and conical microlens arrays from a highly periodic toroidal-shaped liquid crystal defect array*. Journal of Materials Chemistry, vol. 20, pp. 6557–6561, 2010.
- [Kopp98] V. Kopp, B. Fan, H. Vithana & A. Genack. *Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals*. Optics Letters, vol. 23, pp. 1707–1709, 1998.
- [Kreu97] F.-H. Kreuzer & al. *Cyclic liquid crystalline siloxanes - chemistry and applications*. Organosilicon Chemistry III, p. 566, 1997.
- [Kuga97] T. Kuga, Y. Torii, N. Shiokawa, T. Hirano, Y. Shimizu & H. Sasada. *Novel optical trap of atoms with a doughnut beam*. Physical Review Letters, vol. 78, pp. 4713–4716, 1997.
- [Lamb81] H. Lamb. *On the vibrations of an elastic sphere*. Proceedings of the London Mathematical Society, vol. s1-13, pp. 189–212, 1881.
- [Lavr86] O. Lavrentovich. *Hierarchy of defect structures in space filling by flexible smectic-A layers*. Journal of Experimental and Theoretical Physics, vol. 91, pp. 1666–1676, 1986.
- [Lee05] L. Lee & R. Szema. *Inspirations from biological optics for advanced photonic systems*. Science, vol. 310, pp. 1148–1150, 2005.
- [Lefo93] A. Leforestier & F. Livolant. *Supramolecular ordering of {DNA} in the cholesteric liquid crystalline phase : an ultrastructural study*. Biophysical Journal, vol. 65, pp. 56–72, 1993.
- [Lena08] T. Lenau & M. Barfoed. *Colours and metallic sheen in beetle shells - a biomimetic search for material structuring principles causing light interference*. Advanced Engineering Materials, vol. 10, pp. 299–314, 2008.
- [Li12] X. Li, Y. Ding, J. Shao, H. Tian & H. Liu. *Fabrication of microlens arrays with well-controlled curvature by liquid trapping and electrohydrodynamic deformation in microholes*. Advanced Materials, vol. 24, pp. 165–169, 2012.
- [Liz 04] L. Liz-Marzà. *Nanometals : formation and color*. Materials Today, vol. 7, pp. 26–31, 2004.
- [Loud64] R. Loudon. *The Raman effect in crystals*. Advances in Physics, vol. 13, pp. 423–482, 1964.
- [MacF94] D. MacFarlane, V. Narayan, J. Tatum, W. R. Cox, T. Chen & D. Hayes. *Microjet fabrication of microlens arrays*. Photonics Technology Letters, IEEE, vol. 6, pp. 1112–1114, 1994.
- [Mall07] V. Mallia, P. Vemula, G. John, A. Kumar & P. Ajayan. *In situ synthesis and assembly of gold nanoparticles embedded in glass-forming liquid crystals*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 46, pp. 3269–3274, 2007.

- [Meis96] R. Meister, M.-A. Hallé, H. Dumoulin & P. Pieranski. *Structure of the cholesteric focal conic domains at the free surface*. Physical Review E, vol. 54, pp. 3771–3782, 1996.
- [Mend14] A. Mendoza-Galvan, E. Muñoz Pineda, K. Järrendahl & H. Arwin. *Evidence for a dispersion relation of optical modes in the cuticle of the scarab beetle *Cotinis mutabilis**. Opt. Mater. Express, vol. 4, pp. 2484–2496, 2014.
- [Meye14] C. Meyer, B. Jonckheere & C. Penaud. *The construction of the Dupin cyclides in a smectic A polygonal texture*. Journal of Materials, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [Mich11] A. Michelson. *LXI. On metallic colouring in birds and insects*. Philosophical Magazine Series 6, vol. 21, pp. 554–567, 1911.
- [Mito00] M. Mitov. *Les critaux liquides*. 2000.
- [Mito02] M. Mitov, C. Portet, C. Bourgerette, E. Snoeck & M. Verelst. *Long-range structuring of nanoparticles by mimicry of a cholesteric liquid crystal*. Nature Materials, vol. 1, pp. 229–231, 2002.
- [Mito04] M. Mitov, B. Bourgerette & F. de Guerville. *Fingerprint patterning of solid nanoparticles embedded in a cholesteric liquid crystal*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 16, n° 19, p. S1981, 2004.
- [Mito05] M. Mitov, F. de Guerville & C. Bourgerette. *Evidence of surface segregation in the organization of metallic nanoparticles dispersed in a cholesteric liquid crystal*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 435, pp. 13–19, 2005.
- [Mito06] M. Mitov & N. Dessaud. *Going beyond the reflectance limit of cholesteric liquid crystals*. Nature Materials, vol. 5, pp. 361–364, 2006.
- [Mito12] M. Mitov. *Cholesteric liquid crystals with a broad light reflection band*. Advanced Materials, pp. 1–17, 2012.
- [Mito92] M. Mitov & P. Sixou. *Field-induced spirals from a confined cholesteric*. Journal de Physique II France, vol. 2, pp. 1659–1670, 1992.
- [Mito99] M. Mitov, A. Boudet & P. Sopena. *From selective to wide-band light reflection : a simple thermal diffusion in a glassy cholesteric liquid crystal*. The European Physical Journal B, vol. 8, pp. 327–330, 1999.
- [Miya07] T. Miyashita. *Standardization for microlenses and microlens arrays*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 46, pp. 5391–5396, 2007.
- [Neup13] B. Neupane, F. Chen, W. Sun, D. Chiu & G. Wang. *Tuning donut profile for spatial resolution in stimulated emission depletion microscopy*. Review of Scientific Instruments, vol. 84, pp. 1–9, 2013.
- [Nevi69] A. C. Neville & S. Caveney. *Scarabaeid beetle exocuticle as an optical analogue of cholesteric liquid crystals*. Biological Reviews, vol. 44, pp. 531–562, 1969.
- [Novo11] L. Novotny & N. van Hulst. *Antennas for light*. Nature Photonics, vol. 5, pp. 83–90, 2011.

-
- [Nuss97] P. Nussbaum, R. Völkel, H. Herzig, M. Eisner & S. Haselbeck. *Design, fabrication and testing of microlens arrays for sensors and microsystems*. Pure and Applied Optics : Journal of the European Optical Society Part A, vol. 6, pp. 617–636, 1997.
- [Osco10] A. F. e. a. Oskooi. *Meep : A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method*. Computer Physics Communications, vol. 181, pp. 687–702, 2010.
- [Ozak03] M. Ozaki, M. Kasano, T. Kitasho, D. Ganzke, W. Haase & K. Yoshino. *Electro-tunable liquid-crystal laser*. Advanced Materials, vol. 15, pp. 974–977, 2003.
- [Pace72] A. Pace. *Cholesteric Liquid Crystal-Like Structure of the Cuticle of Plusiotis gloriosa*. Science, vol. 176, pp. 678–680, 1972.
- [Pend13] J. Pendery, O. Merchiers, D. Coursault, J. Grand, H. Ayeb, R. Greget, B. Donnio, J.-L. Gallani, C. Rosenblatt, N. Felidj, Y. Borensztein & E. Lacaze. *Gold nanoparticle self-assembly moderated by a cholesteric liquid crystal*. Soft Matter, vol. 9, pp. 9366–9375, 2013.
- [Pier95] J. Pierron, A. Boudet, P. Sopena, M. Mitov & P. Sixou. *Cholesteric textures observed by transmission electron microscopy in diffraction contrast*. Liquid Crystals, vol. 19, pp. 257–267, 1995.
- [Pres02] V. Presnyakov, K. Asatryan, T. Galstian & A. Tork. *Polymer-stabilized liquid crystal for tunable microlens applications*. Optics Express, vol. 10, pp. 865–870, 2002.
- [Qi06] H. Qi & T. Hegmann. *Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry, vol. 16, pp. 4197–4205, 2006.
- [Rein88] F. Reinitzer. *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*. Monatshefte für Chemie, vol. 9, pp. 421–441, 1888.
- [Rio14] L. Fernandez del Rio, H. Arwin & K. Järrendahl. *Polarizing properties and structural characteristics of the cuticle of the scarab Beetle Chrysina gloriosa*. Thin Solid Films, vol. 571, Part 3, pp. 410–415, 2014. 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-VI).
- [Sato99] S. Sato. *Applications of liquid crystal to variable-focusing lenses*. Optical Review, vol. 6, pp. 471–485, 1999.
- [Saupe73] A. Saupe. *Disclinations and properties of the directorfield in nematic and cholesteric liquid crystals*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 21, pp. 211–238, 1973.
- [Scha06] T. Scharf. *Polarized light in liquid crystals and polymers*. 2006.
- [Schi05] W. Schief, M. Kleman & C. Rogers. *On a nonlinear elastic shell system in liquid crystal theory : generalized Willmore surfaces and Dupin cyclides*. Proceedings of the Royal Society A, vol. 461, pp. 2817–2837, 2005.

- [Schi98] M. Schiffer, M. Rauner, S. Kuppens, M. Zinner, K. Sengstock & W. Ertmer. *Guiding, focusing, and cooling of atoms in a strong dipole potential*. Applied Physics B, vol. 67, pp. 705–708, 1998.
- [Seag09] A. Seago, P. Brady, J.-P. Vigneron & T. Schultz. *Gold bugs and beyond : a review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera)*. Journal of The Royal Society Interface, vol. 6, pp. S165–S184, 2009.
- [Shar09] V. Sharma, M. Crne, J. Park & M. Srinivasarao. *Structural Origin of Circularly Polarized Iridescence in Jeweled Beetles*. Science, vol. 325, pp. 449–451, 2009.
- [Shar14] V. Sharma, M. Crne, J. Park & M. Srinivasarao. *Bouligand structures underlie circularly polarized iridescence of scarab beetles : a closer view*. Materials Today : Proceedings, vol. 1, Supplement, pp. 161–171, 2014. Living Light : Uniting biology and photonics – A memorial meeting in honour of Prof Jean-Pol Vigneron.
- [Shib03] P. Shibaev, V. Kopp, A. Genack & E. Hanelt. *Lasing from chiral photonic band gap materials based on cholesteric glasses*. Liquid Crystals, vol. 30, pp. 1391–1400, 2003.
- [Sini14] O. Sinitsyna, A. Brobrovsky, I. Yaminsky & V. Shibaev. *Peculiarities and mechanism of surface topography changes in photochromic cholesteric oligomer-based films*. Colloid and Polymer Science, vol. 292, pp. 1567–1575, 2014.
- [Smal77] D. Small. *Liquid crystals in living and dying systems*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 58, pp. 581–602, 1977.
- [Smit01] C. Smith, D. Sabatino & T. Praisner. *Temperature sensing with thermochromic liquid crystals*. Experiments in Fluids, vol. 30, pp. 190–201, 2001.
- [Taf05] A. Taflove & S. Hagness. *Computational electrodynamics : the Finite-Difference Time-Domain method*. Artech House, 2005.
- [Tama01] N. Tamaoki. *Cholesteric liquid crystals for color information technology*. Advanced Materials, vol. 13, pp. 1135–1147, 2001.
- [Teul15] A. Teulle, M. Bosman, C. Girard, K. Gurunatha, M. Li, S. Mann & E. Dujardin. *Multimodal plasmonics in fused colloidal networks*. Nature Materials, vol. 14, pp. 87–94, 2015.
- [Trel82] R. Trelstad. *The bilaterally asymmetrical architecture of the submammalian corneal stroma resembles a cholesteric liquid crystal*. Developmental Biology, vol. 92, pp. 133–134, 1982.
- [Tsai89] M. L. Tsai, S. H. Chen & S. D. Jacobs. *Optical notch filter using thermotropic liquid crystalline polymers*. Applied Physics Letters, vol. 54, pp. 2395–2397, 1989.
- [Viar13] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet & E. Dujardin. *Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms*. Nature Materials, vol. 12, pp. 426–432, 2013.

-
- [Vign12] S. Vignolini, P. Rudall, A. Rowland, A. Reed, E. Moyroud, R. Faden, J. Baumberg, B. Glover & U. Steiner. *Pointillist structural color in Pollia fruit*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012.
- [Vuku03] P. Vukusic & J. Sambles. *Photonic structures in biology*. Nature, vol. 424, pp. 852–855, 2003.
- [Wess85] J. Wessel. *Surface-enhanced optical microscopy*. Journal of the Optical Society of America B, vol. 2, pp. 1538–1541, 1985.
- [Wilt14] B. Wilts, H. Whitney, B. Glover, U. Steiner & S. Vignolini. *Natural Helicoidal Structures : Morphology, Self-assembly and Optical Properties*. Materials Today : Proceedings, vol. 1, Supplement, pp. 177–185, 2014. Living Light : Uniting biology and photonics – A memorial meeting in honour of Prof Jean-Pol Vigneron.
- [Wu01] S.-T. Wu & D.-K. Yang. *Reflective Liquid Crystal Displays*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [Wu02] M.-H. Wu & G. Whitesides. *Fabrication of diffractive and micro-optical elements using microlens projection lithography*. Advanced Materials, vol. 14, pp. 1502–1506, 2002.
- [Yang05] S. Yang, G. Chen, M. Megens, C. Ullal, Y.-J. Han, R. Rapaport, E. Thomas & J. Aizenberg. *Functional Biomimetic Microlens Arrays with Integrated Pores*. Advanced Materials, vol. 17, pp. 435–438, 2005.
- [Zhan13] T. Zhang, Y. Ma & L. Qi. *Bioinspired colloidal materials with special optical, mechanical, and cell-mimetic functions*. Journal of Materials Chemistry B, vol. 1, pp. 251–264, 2013.

Microlentilles et micro-miroirs en cristal liquide cholestérique

RÉSUMÉ :

La structure moléculaire d'un cristal liquide cholestérique (CLC) est hélicoïdale et donne lieu à des propriétés optiques remarquables comme la réflexion sélective de la lumière. La structure cholestérique soulève des questions fondamentales comme la relation entre chiralités moléculaire et mésoscopique, et son impact sur les propriétés optiques. Elle est omniprésente en biologie (organisation de la chitine, de la cellulose, du collagène ou de la chromatine). Elle est aussi utilisée en technologie : en cosmétologie, dans les afficheurs nématiques super-torsadés, les écrans réflecteurs, les capteurs de température ou pression, les matériaux pour les applications photoniques en général.

Le but du présent travail est de décrire et comprendre l'interaction de la lumière avec différents types de structures hélicoïdales non-monotones élaborées dans cette thèse - films cholestériques synthétiques (monocomposant ou hybrides *i.e.* dopés en nanoparticules d'or) - ou dans un matériau biologique (carapace du scarabée *Chrysina gloriosa*). Différentes techniques de caractérisation optique ont été utilisées suivant le matériau à étudier et les questions posées.

La partie principale du manuscrit est dédiée aux microlentilles et micro-miroirs cholestériques. Nous avons étudié la texture polygonale cholestérique et mis en évidence qu'elle se comporte comme un réseau de microlentilles chirales à l'aide de la microscopie confocale couplée à la spectrophotométrie. Ces microlentilles organiques, élaborées en deux étapes par auto-assemblage, ont la particularité d'être sélectives en longueur d'onde. Nous avons ensuite montré que la texture polygonale de la carapace de *Chrysina gloriosa*, analogue biologique, est un réseau de micro-miroirs sphériques et de microlentilles convergentes.

La seconde partie du manuscrit est consacrée à l'élaboration de matériaux hybrides CLC et nanoparticules d'or et à l'étude de leurs propriétés optiques. Les propriétés optiques de ces nanocomposites ont été sondées à l'aide de différentes techniques (résonance plasmon, spectrométrie Raman *etc.*).

Mots-clefs :

Cristal liquide cholestérique, chiralité, microlentilles, micro-miroirs, biomimétisme, scarabée, nanoparticules d'or, propriétés optiques, microscopie optique, microscopie électronique.

Cholesteric liquid-crystalline microlenses and micro-mirrors

ABSTRACT :

The molecular structure of a cholesteric liquid crystal (CLC) is helical and gives rise to outstanding optical properties like the selective reflection of the light. Cholesteric structure raises fundamental questions such as the relationship between molecular chirality and mesoscopic chirality, and its impact on optical properties. It is omnipresent in biology (organisation of chitin, cellulose, collagen or chromatin). It is also used in technology: cosmetology, super-twisted nematic displays, reflective screens, temperature or pressure sensors, materials for photonic applications in general.

The purpose of this work is to describe and understand the interaction of light with different types of non-monotonous helical structures elaborated in this thesis - synthetic cholesteric films (single-component or hybrid *i.e.* doped with gold nanoparticles) - or in a biological material (*Chrysina gloriosa* beetle). Several optical characterisation techniques have been used, depending on the sample to study and the questions which are raised.

The main part of the manuscript is dedicated to cholesteric microlenses and micro-mirrors. We studied the cholesteric polygonal texture and highlighted that it acts as a chiral microlens array by using confocal microscopy coupled to spectrophotometry. These organic microlenses, developed in a two-step process by self-assembly, have the specificity of being wavelength-selective. We then showed that the polygonal texture of *Chrysina gloriosa*, as a biological analogous, is an array of spherical micro-mirrors and convergent microlenses.

The second part of the manuscript is devoted to the elaboration of hybrid materials composed of CLC and gold nanoparticles and the study of their optical properties. Optical properties of these nanocomposites were probed using various techniques (plasmon resonance, Raman spectroscopy *etc.*).

Keywords :

Cholesteric liquid crystal, chirality, microlenses, micro-mirrors, biomimicry, beetle, gold nanoparticles, optical properties, optical microscopy, electron microscopy.
