HAL
open science

Films cristal liquide polymérisés et auto-organisation de nanoparticules d'or

Ines Gharbi

To cite this version:

Ines Gharbi. Films cristal liquide polymérisés et auto-organisation de nanoparticules d'or. Matériaux. Sorbonne Université; Université de Tunis El Manar, 2018. Français. NNT : 2018SORUS286 . tel-03481921

HAL Id: tel-03481921

https://theses.hal.science/tel-03481921v1

Submitted on 15 Dec 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE
SORBONNE UNIVERSITÉ
L'UNIVERSITÉ DE TUNIS EL MANAR

Ecoles Doctorales

ED 397- Physique et Chimie des matériaux - France

MIMST- Mathématiques, Informatique, Sciences et Technologies des Matériaux - Tunisie

Films cristal liquide polymérisés et auto-organisation de nanoparticules d'or

Présentée par

Ines Gharbi

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de SORBONNE UNIVERSITÉ

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE TUNIS EL MANAR

Présentée et soutenue publiquement le 2 juillet 2018

Devant un jury composé de :

Béchir YANGUI	-	Président
Emmanuelle LACAZE	-	Directrice de thèse
Adel ASCHI	-	Directeur de thèse
Philippe CLUZEAU	-	Rapporteur
Hafedh BEN OUADA	-	Rapporteur
Jérôme FRESNAIS	-	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une convention de thèse en cotutelle, établie en juillet 2015, entre Université de Tunis El Manar et Sorbonne Université. Ce travail est dirigé par Mme Emmanuelle Lacaze, Directeur de recherche au CNRS à Institut des NanoSciences de Paris (INSP) et M. Adel Aschi, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis (FST). Je tiens à les remercier particulièrement pour la confiance qu'ils m'ont accordée et j'espère en retour, maintenant que la thèse est achevée, leur avoir donné satisfaction.

J'adresse mes vifs remerciements à M. Tahar Othman, Directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Molle et de la Modélisation électromagnétique (LP3ME), de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et de m'avoir toujours encouragée.

J'adresse également mes vifs remerciements à M. Christophe Testelin, Directeur de l'INSP, pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier M. Adel Aschi qui m'a donné l'opportunité d'effectuer ce travail, pour ses précieux conseils, son aide et ses encouragements.

Je remercie Mme Emmanuelle Lacaze pour ses nombreux conseils scientifiques, ses encouragements permanents, son dynamisme, sa patience et le temps important qu'elle a consacré à ma formation. Elle m'a non seulement initiée et introduite dans le monde de la recherche lorsque j'étais étudiante en master, mais elle m'a aussi assurée d'un encadrement intense et soutenu lors de ma thèse. Outre le côté professionnel, ses qualités humaines et sa gentillesse m'ont été extraordinairement précieuses et m'ont permis, à l'occasion, d'éprouver un plaisir à l'accomplissement de ce travail. Pour tout cela, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements.

J'adresse mes vifs remerciements à M. Béchir Yangui, Professeur Emérite de la Faculté des Sciences de Tunis, pour le privilège qu'il m'a accordé en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Mes sincères remerciements à M. Hafedh Ben Ouada, Professeur à l'Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Mahdia, et à M. Philippe Cluzeau, Enseignant Chercheur au Centre de Recherche Paul Pascal, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ma thèse.

Je remercie également M. Jérôme Fresnais, Chercheur CNRS au laboratoire Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie profondément M. Charles Rosenblatt, Professeur à Case Western Reserve University, pour m'avoir accueillie dans son équipe où j'ai trouvé de bonnes conditions de travail rendant ainsi mon séjour bien fructueux et en même temps agréable. Je garde un souvenir mémorable de ce séjour et des gens que j'ai rencontrés.

D'humeur égale, toujours prêt à aider et à transmettre son savoir-faire, je suis particulièrement reconnaissante à M. Habib Ayeb, Maître-Assistant à l'Institut Préparatoire aux Études d'Ingénieur de Bizerte et lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir prodigué maints conseils utiles et pertinents.

Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes qui m'ont aidée au niveau administratif durant ces années de thèse, et plus particulièrement Mme Olfa Ayachi, Mme Patricia Zizzo, Mme Catherine Boudeau, Mme Natalia Balabanova, Mme Valérie Guezo.

Je remercie également tous les membres des deux laboratoires (LP3ME et INSP), notamment ceux avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et les autres avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Je voudrais enfin remercier les personnes les plus chères à mes yeux, mes parents, ma sœur, mon frère, ma tata, mon dada, mon gattino et mes amis pour leur soutien inébranlable, leur présence dans tous les moments difficiles et leurs encouragements systématiques.

Table des matières :

Introduction Générale : 8

Chapitre 1 12

Cristaux liquides, polymérisation et colloïdes 12

1.1 Généralité sur les cristaux liquides 12

1.1.1 Les états mésomorphes de la matière 12

1.1.2 Les mésophases thermotropes calamitiques 14

1.2 Energie dans les systèmes cristaux liquides 22

1.2.1 Energie et ancrage de surface 22

1.2.2 Energie de déformation élastique de Frank-Oseen 24

1.2.3 Défauts topologiques 25

1.3 Structures cristal liquide en ancrage antagoniste 32

1.3.1 Les stries huileuses 32

1.3.2 Les modulations cholestériques 34

1.4 Polymérisation et colloïdes 39

1.4.1 Stabilisation des mésophases cristal liquide par les polymères 39

1.4.2 Colloïdes dans les cristaux liquides 43

1.4.3 Colloïdes dans les matrices polymérisées 47

1.4.4 Cas des nanoparticules dans des cholestériques 48

1.4.5 Conclusion 50

Chapitre 2 52

Les nanoparticules d'or 52

2.1 Propriétés optiques des nanoparticules d'or 53

2.1.1 L'or, d'un matériau massif à une nanoparticule 53

2.1.2 Interaction nanoparticule d'or avec la lumière : polarisabilité et résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) 57

2.1.3 Les paramètres influençant la résonance de plasmon de surface localisé des nanoparticules d'or 61
2.2 Techniques expérimentales : 66
2.2.1 Méthode de polymérisation et préparation des échantillons (nématique et cholestérique) 67
2.2.2 Spectroscopie UV-Visible 73
2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) 76
2.2.4 Microscopie à force atomique (AFM) 77
2.2.5 Profilomètre 79
2.3 Caractérisation des nanoparticules d'or 80
2.3.1 En solution 80
2.3.2 Sur substrat PVA 81
Chapitre 3 85
Auto-organisation des nanoparticules d'or sur des films hybrides nématiques polymérisées.. 85
3.1 Films hybrides GNPs / NLC 85
3.1.1 Formation des films 85
3.1.2 Caractérisation par microscopie optique polarisée (M.O.P) 86
3.1.3 LSPR des GNPs sur nématique 93
3.2 Films hybrides GNPs / NLC polymérisées 95
3.2.1 Caractérisation macroscopique des GNPS sur le NLC 95
3.2.2 Mesure de l'épaisseur du film NLC / GNPs par le profilomètre 98
3.2.3 Investigation par AFM de l'interface GNPs / NLC polymérisé avec l'air 100
3.2.4 Etude des structures macroscopique des GNPs 105
3.2.5 LSPR et MEB des GNPs sur un CL nématique polymérisé 110
3.3 Conclusion 115
Chapitre 4 116
Auto-organisation des GNPs sur des gouttelettes hybrides cholestériques polymérisées..... 116
4.1 Gouttelettes hybrides GNPs / CLC 116

4.1.1 Cholestérique pur 116

4.1.2 Cholestérique et nanoparticules d'or 124

4.2 Cholestérique polymérisé sans les nanoparticules d'or 127

4.2.1 Etude de l'interface avec l'air par AFM 130

4.2.2 Modélisation de la structure 131

4.3 CLC polymérisé avec GNPs à faible concentration 132

4.3.1 Caractérisation par MOP de la structure cholestérique en présence des nanoparticules 133

4.3.2 Mesure de la LSPR par spectroscopie UV-Visible des GNPs 134

4.3.3 Etude de l'organisation par MEB et de la localisation par AFM des GNPs sur un CL cholestérique 135

4.3.4 Comparaison avec un film hybride nématique polymérisé en présence de nanoparticules d'or 142

4.3.4 Conclusion 145

Chapitre 5 148

Evolution de l'organisation des nanoparticules à grande concentration (dans des cholestériques stabilisés) 148

5.1 Caractérisation par MOP de la structure cholestérique en présence des nanoparticules à forte concentration 148

5.2 Etude de l'organisation des nanoparticules d'or par MEB 151

5.3 Evolution de la LSPR en fonction de la concentration en nanoparticules 155

5.4 Etude de l'interface avec l'air par AFM 158

5.5 Analyses des auto-organisations pour différentes concentrations : 161

5.5.1 Comparaison entre les fibres d'un ensemble d'îlots de monocouches et les plaques de labyrinthes sur cholestériques 161

5.5.2 Agrégats 164

5.6 Discussion 165

5.7 Conclusion 168

Chapitre 6 170

Persistance des stries huileuses smectiques-A dans la phase nématique par irradiation UV des mésogènes réactifs 170

6.1 Les stries huileuses smectiques dans le 8CB pur 170

6.2 Matériel et préparation des échantillons 173

6.3 Résultats expérimentaux 174

6.3.1 Films épais 174

6.3.2 Films minces 180

6.4 Discussion 184

6.5 Conclusion 188

Conclusion Générale et perspectives : 190

Bibliographie: 195

Résumé 201

Abstract 203

Introduction Générale :

Les nanoparticules de métaux nobles intéressent fortement la communauté scientifique, notamment, en raison de leurs propriétés d'absorption de la lumière (la résonance de plasmon), qui confère à ces nanoparticules un nombre de propriétés optiques unique. Cette absorption est modifiée par la taille, la forme et en présence de couplage entre les nanoparticules. Dans ce travail, nous choisissons des nanoparticules d'or de forme sphérique et de taille unique. Ainsi, les modifications de la résonance de plasmon sont en lien direct avec le couplage entre les particules et nous souhaitons comprendre comment le contrôler avec une matrice organique. Il s'agira en effet de contrôler l'auto-organisation des nanoparticules en cherchant à rapprocher les particules les unes des autres de manière à maximiser le couplage électromagnétique. Cela permettra de modifier en profondeur l'extinction optique liée à la présence des nanoparticules, mais tout en la contrôlant à tous les niveaux. Nous recherchons ce contrôle par les matrices cristal liquides. L'intérêt de ce type de matrice est tout d'abord qu'il a été montré d'ores et déjà que ce sont des systèmes adaptés pour la mise en place de nouveaux types d'auto-organisation, en particulier en présence de défauts topologiques. Donc d'un point de vue fondamental il est intéressant de poser la question si des matrices avec essentiellement des déformations élastiques sont également appropriées et si oui, pourquoi. Par ailleurs, le grand intérêt de façon général des matrices cristal liquide est leur caractère de matière molle, facilement modifiable par un champ électrique ou magnétique ou par des changements de température. Il est donc intéressant de comprendre comment créer des auto-organisations nouvelles de nanoparticules pour à plus long terme envisager d'utiliser la matrice cristal liquide pour une modification des auto-organisations et donc des absorptions optiques par ces champs extérieurs.

Dans cette thèse, nous proposons l'étude de systèmes composites composés de cristaux liquides, de polymères et de nanoparticules. L'idée générale consiste à utiliser les déformations des cristaux liquides pour contrôler l'auto-organisation induite de nanoparticules et également la polymérisation de la matrice cristal liquide pour assurer la stabilité des systèmes nanocomposites, ce qui permet par ailleurs de diversifier les techniques de caractérisation. Notre objectif est, d'une part, d'explorer et comprendre en profondeur l'auto-organisation des nanoparticules au sein des matrices cristal liquide déformées, essentiellement de façon élastique, permettant de contrôler le couplage électromagnétique; d'autre part, de comprendre les mécanismes mis en jeu pour le piégeage des nanoparticules dans les déformations des

cristaux liquides permettant, en outre, d'avancer dans la compréhension de la structure interne du cristal liquide entourant les particules.

Durant la dernière décennie, notre équipe a consacré ses efforts pour mettre en ordre les défauts topologiques et les déformations élastiques des cristaux liquides qui sont idéalement qualifiés pour piéger les nanoparticules. Les travaux réalisés précédemment ont d'une part poussé plus loin l'étude de la capacité des défauts topologiques de la structure smectique, dite de stries huileuses, à capturer les nanoparticules en formant des structures anisotropes. Nous prolongeons cet axe dans le dernier chapitre de cette thèse, mais en étudiant différemment la structure des stries huileuses pour essayer de les stabiliser par la polymérisation. D'autre part l'étude de la matrice cholestérique élastiquement déformée, dite de modulation, en présence de nanoparticules avait mis en évidence une auto-organisation anisotrope induite par les particules. Néanmoins, le contrôle de cette organisation ainsi que la compréhension du piégeage dans cette matrice n'était pas clair lorsque j'ai démarré ma thèse. Nous nous sommes donc penchés sur ce système tant pour comprendre l'origine de ce piégeage qui nous fournira des informations sur la texture interne du cristal liquide, mais aussi pour explorer comment a lieu l'auto-organisation en espérant définir le paramètre responsable de leur assemblage à l'échelle individuelle. Dans cette optique nous nous sommes intéressés aux films cristal liquide nématiques, cholestériques sans et avec polymère.

L'utilisation de la polymérisation a été un des développements nouveau initié au cours de ma thèse. En effet, le cristal liquide stabilisé par le polymère (PSLC) ou « cristal liquide polymérisé » offre une stabilisation permanente de l'orientation des directeurs de la phase cristal liquide grâce à la formation d'un réseau réticulé dispersé dans la phase. La structure du cristal liquide devient plus résistante aux variations de température et relativement rigide et insensible aux champs externes. La combinaison des composites polymères / cristal liquide et nanoparticules / cristal liquide ouvre la voie vers de nouveaux domaines de la science et de la technologie des cristaux liquides, avec la mise en forme de matériaux aux propriétés pouvant s'avérer originales.

Ce travail est divisé en six chapitres :

- Dans le chapitre 1, nous commençons par une présentation générale des trois mésophases cristal liquide centres d'intérêt de ce mémoire qui portera sur leurs principales propriétés optique et élastique. Nous présentons par la suite, les deux structures cristal liquide, des stries huileuses smectiques et des modulations cholestériques, formées entre deux ancrages

antagonistes qui constituent les deux matrices CL que j'ai utilisées au cours de ma thèse. Nous terminons par présenter le contexte dans lequel interviennent le polymère et les colloïdes dans les cristaux liquides et l'état de l'art sur la stabilisation des cristaux liquides par les polymères, sur l'organisation des colloïdes dans les matrices cristal liquide ainsi que sur leur organisation dans des cristaux liquides / polymères figés.

- Dans le chapitre 2, je propose une présentation générale des propriétés optiques des nanoparticules d'or qui est une étape essentielle pour comprendre les auto-organisations induites par les particules dans les différents milieux hôtes. Ensuite, nous décrivons les différentes étapes de préparations de nos échantillons en l'absence et en la présence des nanoparticules et également pour des échantillons sans polymère et polymérisés. Puis, nous précisons les différentes techniques ainsi que la méthodologie pour la caractérisation des nanoparticules. A la fin de ce chapitre, nous déterminons les caractéristiques des nanoparticules d'or de 5,84 nm de taille, recouvertes de thiols (ce sont les nanoparticules utilisées pour cette thèse), en solution et sur un substrat PVA.

- Le chapitre 3 est consacré aux films cristaux liquides nématiques déformés entre les deux ancrages antagonistes, en l'absence et en la présence des nanoparticules d'or pour des échantillons sans polymère et avec polymérisation. Au cours de ce chapitre, nous utilisons et combinons les différentes techniques de caractérisation pour déterminer la localisation des nanoparticules dans le film nématique, leurs organisations à grande échelle et la structure qu'elles induisent à l'échelle des nanoparticules en lien avec leurs propriétés optiques. Nous discuterons également les phénomènes induits par la matrice elle-même, lors de son interaction avec ces particules.

- Le chapitre 4 est consacré aux films cristaux liquides cholestériques déformés entre les deux ancrages antagonistes sans et avec polymérisation. Nous déterminons par la combinaison des techniques expérimentales, l'emplacement des nanoparticules au sein de la matrice, leur organisation à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle de la particule en lien avec leurs propriétés optiques. Nous déterminons également les zones préférentielles de piégeage des particules dans le cholestérique. Nous terminons par une comparaison entre les deux matrices nématique et cholestérique pour comprendre la spécificité de l'auto-organisation des nanoparticules liée aux fortes déformations élastiques dans la matrice cholestérique.

- Dans le chapitre 5, nous étudions l'évolution de l'organisation des nanoparticules avec la concentration au sein de la matrice cholestérique. Nous montrons les différents arrangements

qu’il peut y avoir dans la matrice quand la concentration en nanoparticules augmente. Puis, nous déterminons les propriétés optiques en lien avec chaque type de structure. Nous expliquons les résultats obtenus toujours en lien avec les déformations spécifiques de la matrice cholestérique.

- Le chapitre 6 est dédié aux stries huileuses smectiques. Nous déterminons la concentration en monomère ainsi que la température idéale pour stabiliser au moyen de la polymérisation les stries huileuses dans la phase smectique A. Nous étudions, en fonction de la température, la résistance de la structure au-delà de la phase smectique. Nous examinons la rigidité du squelette polymère des stries huileuses à de différentes épaisseurs de films, après leurs chauffage-refroidissement au-dessus et au-dessous de la phase isotrope. Nous discutons les résultats en nous concentrant sur l'influence observée du squelette polymère sur la texture cristal liquide.

Chapitre 1

Cristaux liquides, polymérisation et colloïdes

1.1 Généralité sur les cristaux liquides

Au début des années 70, la physique des cristaux liquides (CLs) a connu son plein essor et ce, par le travail de Pierre Gilles De Gennes qui a profondément influencé le développement moderne de la science des cristaux liquides. Pour écrire cette partie portant sur les cristaux liquides, nous nous sommes fondés sur plusieurs appuis, notamment le livre de De Gennes « The Physics of Liquid Crystals » [1] et les deux tomes du livre de Patrick Oswald et Pawel Pieranski « Les cristaux liquides – Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences» [2,3].

1.1.1 Les états mésomorphes de la matière

Les cristaux liquides (CLs) sont des phases de la matière à part entière, intermédiaires entre le liquide isotrope et le cristal.

Otto Lehmann est considéré comme le premier physicien ayant étudié les CLs. En 1889, il publie dans le « Zeitschrift für Physikalische Chemie » un article intitulé « Über Fliessende Kristalle » ou « Cristaux Liquides » [4]. Pour Lehmann, le fait le plus surprenant est que la substance est biréfringente tout en étant fluide, alors qu'il s'agit d'une des caractéristiques des cristaux solides. Cette propriété est à l'origine de l'appellation des CLs. Ses travaux auxquels succède la publication de son article, lui ont permis d'observer dans d'autres substances, un comportement similaire de biréfringence alliée à la fluidité qui permet à Lehmann d'introduire en 1890 une autre qualification « Kristalline Flussigkeiten » ou « Liquides Cristallins ». Bien que les premières observations datent du XIXe siècle, la physique des CLs n'a réellement commencé qu'au début du XXe siècle avec Georges Friedel. Ce dernier est le premier à comprendre la nature de ces nouveaux états de la matière et franchit un pas décisif en déclarant

que les corps signalés par Lehmann constituent d'autres formes de la matière, séparées de la forme cristalline et de la forme amorphe (liquide isotrope) par des transitions de phases. Il décrit sa découverte dans un traité intitulé « Etats mésomorphes de la matière », publié aux annales de physique en 1922 [5]. G. Friedel met en évidence les structures particulières qui caractérisent les états mésomorphes et les baptise : nématiques, cholestériques et smectiques.

Les premières mésophases découvertes sont dans les solutions aqueuses de molécules dites amphiphiles qui possèdent deux parties d'affinités très différentes. En effet, un bout de la molécule est hydrophile qui est la tête soluble dans le solvant, tandis que l'autre est hydrophobe qui est la queue fuyant le solvant. On parle donc ici de la classe des cristaux liquides lyotropes qui, par définition, sont des séquences de phases essentiellement dépendantes de la concentration moléculaire dans un solvant isotrope. On les retrouve, par exemple, dans les savons dans l'eau et sont très présents en biologie telles que les substances d'acides gras et les membranes cellulaires.

La deuxième grande classe est celle des cristaux liquides thermotropes, dont le changement de phase est fonction de la température. L'augmentation de la température fait transiter en général le matériau de l'état solide à l'état liquide isotrope en passant par différentes phases intermédiaires classées selon le degré d'ordre d'orientation ou de position des molécules organiques.

Les mésophases thermotropes sont composés de molécules organiques dites mésogènes, qui se caractérisent par une forte anisotropie géométrique, formées d'une partie rigide qui présente un cœur aromatique et d'une ou plusieurs parties flexibles, généralement, par la présence de chaînes aliphatiques. Plusieurs formes moléculaires anisotropes peuvent présenter des phases CL, ainsi nous pouvons distinguer trois formes de mésogènes : les calamitiques en forme de bâtonnet, les discotiques en forme de disque et les plus récentes à cœur courbé en forme de banane (FIGURE 1.1).

Un matériau est défini comme un solide cristallin quand sa structure possède un ordre positionnel à longue portée des molécules, atomes ou ions dans les trois dimensions. Les molécules d'un cristal complètement ordonné ont aussi un ordre d'orientation à longue portée ; l'arrangement régulier dans la matière s'étend à l'infini.

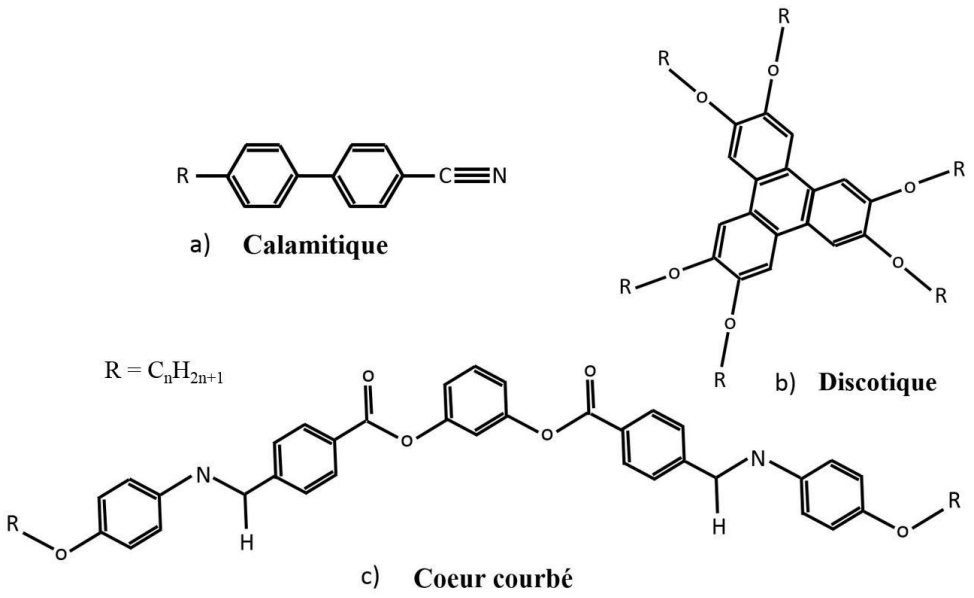


FIGURE 1.1 – Les structures chimiques typiques des mésogènes : a) calamitique, b) discoptique, c) à cœur courbé ou banane.

Le passage de l'état cristallin à l'état liquide isotrope par un chauffage fait augmenter les mouvements thermiques des molécules qui deviennent très intenses à la température de fusion et cassent l'arrangement régulier des molécules jusqu'à une perte totale d'ordre de position et d'orientation à longue portée qui caractérise la phase amorphe (liquide isotrope). Les mésophases cristal liquide apparaissent suite à un désordre graduel et peuvent être stables sur plusieurs dizaines de degrés. Les molécules CL présentent alors un ordre en orientation ou en position à longue portée tout en conservant un désordre de type liquide isotrope dans au moins une des directions de l'espace. Ainsi, l'état de la matière est partiellement organisé.

Les cristaux liquides ont reçu beaucoup d'attention à cause de leur polymorphisme très riche et complexe, qui est d'ailleurs en constante évolution de nos jours. Dans notre étude nous nous intéressons à la catégorie des thermotropes calamitiques.

1.1.2 Les mésophases thermotropes calamitiques

1.1.2.1 Molécules hybrides thermotropes

La présence des mésophases est intimement liée à la forme hybride et à la frustration des molécules. Ces mésogènes sont l'association de deux composés organiques très dissemblables, pour la famille des nCB par exemple l'alcane et le biphényl-4-carbonitrile (ou

le 4-cyanobiphényle). Cette association de deux corps chimiquement incompatibles par une liaison covalente fait que la séparation de phase devient impossible. Le système doit donc trouver une autre solution à la frustration moléculaire. La résolution de conflit entre les deux parties de la molécule consiste dans l'apparition des mésophases comme illustré FIGURE 1.2.

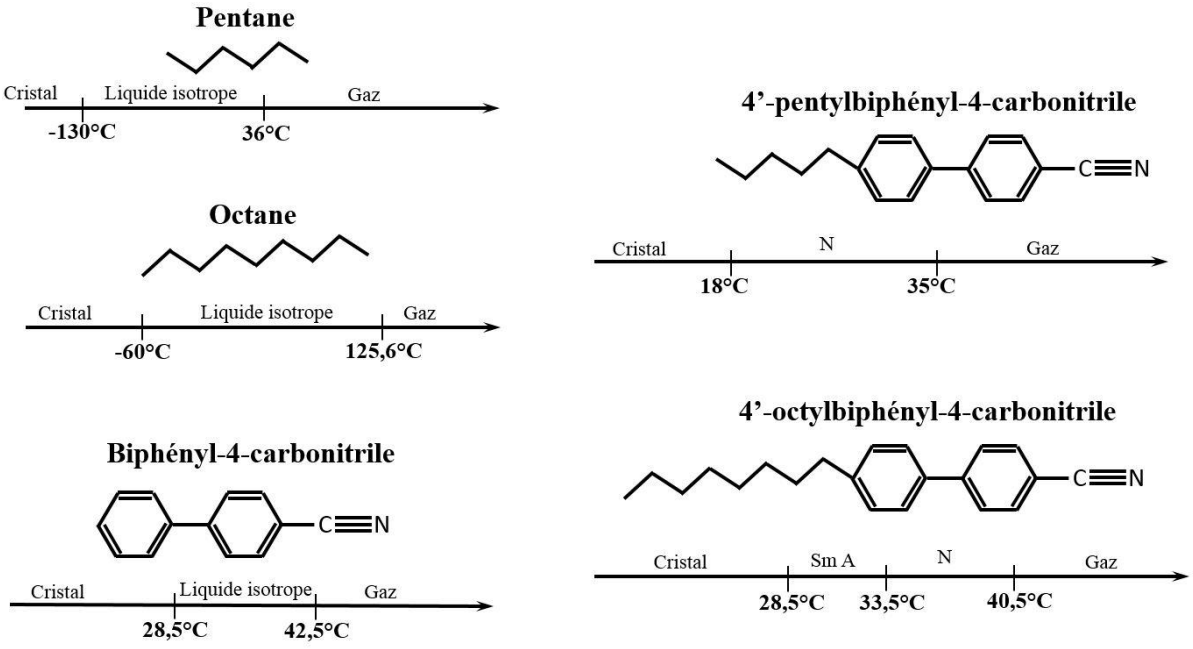


FIGURE 1.2 – Les séquences de phases des mésogènes thermotropes 4'-pentylbiphényl-4-carbonitrile et 4'octylbiphényl-4-carbonitrile connus respectivement sous les noms de 5CB et 8CB ; ainsi que de leurs composants non mésogènes (les chaînes alcanes et le cœur biphényl-4-carbonitrile).

Les mésophases commencent à apparaître à des températures où les deux composants, qui constituent les mésogènes de la famille n-alkyle-n'-cyanobiphényles (nCB) se trouvent en phase liquide isotrope. Pour les séries des nCB, le polymorphisme dépend de la longueur de la chaîne aliphatique. A partir de n égal à 4, une phase nématique s'intercale entre les phases cristalline et liquide isotrope et à partir de n égal à 7, une phase smectique A s'ajoute entre le cristal et la phase nématique.

Nous nous intéressons au 5CB (4'-pentylbiphényl-4-carbonitrile ou) pour sa phase nématique, ainsi qu'au 8CB (4'-octylbiphényl-4-carbonitrile ou 4-octyl-4'cyanobiphényle) pour sa phase smectique A à température ambiante.

1.1.2.2 La phase nématique

Une phase nématique est une phase où la seule symétrie brisée est celle d'orientation par rapport à la phase liquide isotrope. Les centres de gravité des molécules, alignées parallèlement les unes aux autres suivant une direction d'orientation moyenne caractérisée par le paramètre macroscopique **n** qui est appelé directeur, sont répartis d'une manière aléatoire dans les trois directions de l'espace (FIGURE 1.3). Cela induit l'existence d'un ordre orientationnel à longue portée. L'orientation du directeur est imposée par les conditions aux limites (conditions d'orientation du directeur aux surfaces). Les molécules de cristaux liquides peuvent aussi être réorientées par un champ électrique ou un champ magnétique lorsque la force du champ dépasse le seuil de la transition de Fredericks [6].

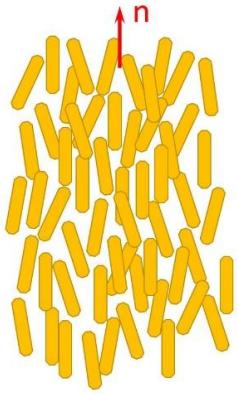


FIGURE 1.3 – Représentation de la phase nématique. L'orientation moyenne des molécules bâtonnets est représentée par le directeur **n**.

L'orientation globale des molécules dans le volume du cristal liquide est déterminée par un paramètre d'ordre de la phase qui dépend de la fonction de distribution de cette orientation, d'un angle θ, par rapport au directeur **n** (vecteur unitaire tangent à la direction moyenne d'alignement des molécules).

$$S = \frac{1}{2}\langle(3\ \cos\theta^2 - 1)\rangle \tag{1.1}$$

Lorsque les molécules sont parfaitement alignées selon la direction de **n**, le paramètre d'ordre sera $S = 1$ et dans le cas où la distribution des mésogènes est complètement aléatoire cela donnera $S = 0$ comme on le trouve dans un liquide isotrope. La valeur de S décroît en fonction de la température et varie généralement de 0,8 à 0,3 [7].

La phase nématique se présente comme un milieu anisotrope uniaxe ou biaxe. Dans la plupart des cas ces phases sont des milieux uniaxes dont l'axe optique est parallèle à la direction d'alignement commune des molécules, c'est-à-dire parallèle au directeur nématique. Cette mésophase a donc une symétrie de révolution autour de l'axe optique où la direction d'alignement est arbitraire et peut être imposée par des forces extérieures. Ainsi, tout plan perpendiculaire à la direction d'alignement est un plan de symétrie ce qui implique l'égalité de l'orientation de la molécule dans un sens ou dans l'autre (**n** et –**n** sont équivalents).

L'une des principales caractéristiques des cristaux liquides et l'origine de leurs découvertes, qui remonte au XIXe siècle, est la biréfringence. L'opacité optique et les couleurs iridescentes attirent l'attention des biologistes, Planer en 1861 [P.Planer, Liebigs Ann., 1861, 118, 25.] et Reinitzer en 1888 [8], sur les esters de cholestérol (appelés cholestériques par Friedel) lorsqu'ils transitent du solide vers le liquide isotrope ou inversement. Dans les cristaux liquides, la lumière se propage d'une manière anisotrope. Elle se décompose en deux ondes : la première qui se propage selon l'axe de propagation extraordinaire, dirigée parallèlement au vecteur directeur **n** et caractérisée par l'indice de réfraction extraordinaire $\mathbf{n_e}$, et la deuxième qui se propage dans le plan perpendiculaire à l'axe extraordinaire, d'indice ordinaire $\mathbf{n_o}$. Le nématique 5CB a une anisotropie optique élevée $\Delta n = n_e - n_o = 0{,}18$, avec $n_e = 1{,}72$ et $n_o = 1{,}54$.

La phase nématique existe seulement pour les matériaux qui ne distinguent pas entre gauche et droite ; chaque molécule constituante doit être superposable à son image par rapport à un miroir plan (molécule achirale) ou bien le système doit être strictement racémique c'est-à-dire un mélange équilibré entre des molécules chirales droites et gauches. Avec un tel système, la phase nématique ne peut donc être qu'un cas particulier de la phase cholestérique.

1.1.2.3 La phase cholestérique

La mésophase cristal liquide cholestérique CLC est la version chirale de la phase nématique qui possède uniquement un ordre orientationnel à longue portée. Un matériau est dit chiral lorsqu'il ne révèle aucune symétrie intrinsèque. Cette appellation vient du grec ancien, « Chir, Χείρ » qui veut dire « main », car nos mains sont bien un exemple de chiralité : l'image d'une main gauche dans un miroir est une main droite ; néanmoins elles ne sont pas superposables. La phase cholestérique est caractérisée par la présence de molécules dont l'image dans un miroir plan n'est pas superposable. Ces molécules sont appelées des énantiomères. Elles possèdent un carbone tétravalent asymétrique au centre (appelé centre

chiral) et peuvent accepter quatre groupes fonctionnels différents sur chacune de ses quatre liaisons. Ces énantiomères dénommés R et S, (Rectus = droit et Sinister = gauche en Latin), décrivent le sens de rotation des groupements autour du centre chiral par ordre de priorité selon la nomenclature des configurations absolues (règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog) [9].

La phase cholestérique existe éventuellement lorsque la composition n'est pas racémique, c'est à dire lorsque la concentration du mélange d'énantiomères devient déséquilibrée et c'est alors que des interactions intermoléculaires perturbent l'ordre nématique homogène par la tendance des molécules à former un angle entre elles. Cette phase est simplement la modification torsadée de la phase nématique. Elle peut aussi être obtenue en dopant une phase nématique d'un matériau non chiral par un ou plusieurs agents chiraux ou quand toutes les molécules du cristal liquide sont chirales. Dans la phase cholestérique, l'orientation moyenne préférentielle des molécules **n** tourne, avec un angle fixe, dans une seule direction de l'espace appelée axe hélicoïdal. Cette phase torsadée peut être imaginée comme un empilement de plusieurs plans fictifs, parallèles les uns aux autres avec des rotations continues du directeur **n** autour de l'axe de l'hélice perpendiculaire aux plans, les molécules adoptant localement un paramètre d'ordre nématique (FIGURE 1.4).

La structure chirale ou nématique torsadée est définie par le pas hélicoïdal P, donné par la distance sur laquelle le directeur effectue une rotation complète de 2π, ainsi que par le sens d'hélicité. La période du cholestérique est égale à la moitié du pas, en raison de l'équivalence de l'orientation des molécules bâtonnets dans un sens ou dans l'autre, le directeur $n = -n$. Le pas peut être également décrit comme un vecteur d'onde $q_0 = 2\pi/P$. Le signe de q_0 désigne le sens de rotation de l'hélice, si $q_0 > 0$ l'hélice est de pas droit (hélice droite, right handed) tandis que $q_0 < 0$ l'hélice est de pas gauche (hélice gauche, left handed). Le pas dépend de la température, généralement P décroît quand la température augmente, et pourrait éventuellement changer de signe en modifiant la température [1,10]. La valeur du pas peut être aussi déterminée en contrôlant la chiralité par la concentration du dopant. La relation entre la valeur du pas et la concentration C du dopant chiral est donnée par :

$$P = {<n>}/{C.ee.HTP} \tag{1.2}$$

Où ee est l'excès en énantiomères et $< n >$ est l'indice de réfraction moyen du mélange qui est généralement égal à 1, HTP est le pouvoir rotatoire du dopant chiral (Helical Twisting Power) qui est positif pour une hélice droite et négative pour une hélice gauche.

Le matériau cholestérique, objet de notre étude, est le thermotrope calamitique achiral 5CB dans sa phase nématique à température ambiante dopé avec un agent chiral (S-2011 ou MLC-6247) qui entraîne une rotation hélicoïdale gauche du directeur.

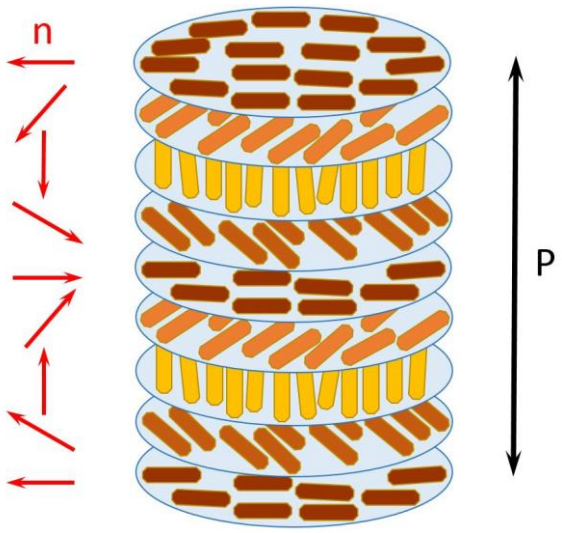


FIGURE 1.4 – Représentation de la phase cholestérique avec une configure en hélice gauche. L'orientation moyenne des molécules bâtonnets **n** tourne continûment perpendiculairement à l'axe hélicoïdal formant des pseudo-couches de type nématiques. Les plans schématisés sont fictifs car il n'y a pas d'ordre de position.

Dans le cas d'un mélange de plusieurs dopants chiraux, le pouvoir rotatoire est la somme des contributions individuelles :

$$HTP = \sum_i x_i \, HTP_i \tag{1.3}$$

Avec x_i, la fraction molaire de la composante i ($\sum_i x_i = 1$) et HTP_i est le pouvoir rotatoire correspondant.

Dans les systèmes cholestériques, l'axe optique du cristal liquide tourne uniformément dans tout l'échantillon et la période hélicoïdale varie largement d'une composition à l'autre (d'une centaine de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres). Pour le cas de pas grand devant la longueur d'onde lumineuse, $P >> \lambda$, la lumière polarisée suivra l'orientation du directeur. Ce cas a été étudié pour la première fois par C. Mauguin [11]. Ce type de configuration est obtenu par des échantillons torsadés que ce soit par des nématiques chiraux ou subissant une rotation mécanique. Pour un pas petit par comparaison avec la longueur d'onde, $P << \lambda$, la lumière polarisée ne suivra pas le directeur. C'est ce qu'on appelle la limite de Mauguin. Lorsque le pas cholestérique P et la longueur d'onde incidente λ_{inc} sont du même ordre de grandeur, une réflexion sélective de la lumière existe due au phénomène de la réflexion de Bragg, à une longueur d'onde λ_{Bragg}, qui peut être observé en raison de la périodicité [12] et s'écrit :

$$\lambda_{inc} = \lambda_{Bragg} = n\, P\, cos\theta \qquad (1.4)$$

Avec n l'indice de réfraction moyen et θ l'angle entre le rayon incident et la normale aux substrats.

1.1.2.4 La phase smectique

Dans la phase smectique, au-delà de l'ordre orientationnel, il existe aussi un ordre positionnel selon la direction d'alignement moyen des molécules repérée par le directeur **n**. La structuration lamellaire de la phase consiste en une organisation des molécules en couches parallèles et équidistantes tout en étant libres de se déplacer comme dans un liquide bidimensionnel au sein de chaque couche. Du fait de leur structure lamellaire les cristaux liquides smectiques peuvent former des films stables librement suspendus. En général, cette phase est plus visqueuse que la nématique conventionnelle en raison de sa structure en couches. Elle a aussi tendance à apparaître à des températures plus basses que celle du nématique.

Pour la phase smectique A, les molécules dans la couche sont orientées de manière similaire à celle d'une nématique, en moyenne perpendiculaires aux plans des couches (FIGURE 1.5). Le directeur **n** est ainsi perpendiculaire au plan des couches.

La structure lamellaire de la phase smectique du 8CB (4-octyl-4'cyanobiphényle) est organisée de façon à avoir dans chaque couche un comportement de deux sous-couches engendré par la non-miscibilité du groupe octane avec le groupe biphényl. Ces couches sont

d'une même épaisseur égale à 3,16 nm [13]. La phase smectique, comme pour la phase nématique, est caractérisée par un indice extraordinaire $\mathbf{n_e}$ suivant le directeur **n**, perpendiculaire au plan des couches et un indice ordinaire $\mathbf{n_o}$ dans le plan des couches. Dans sa phase smectique la biréfringence du 8CB est égale à 0,15 avec $n_e = 1{,}67$ et $n_o = 1{,}51$.

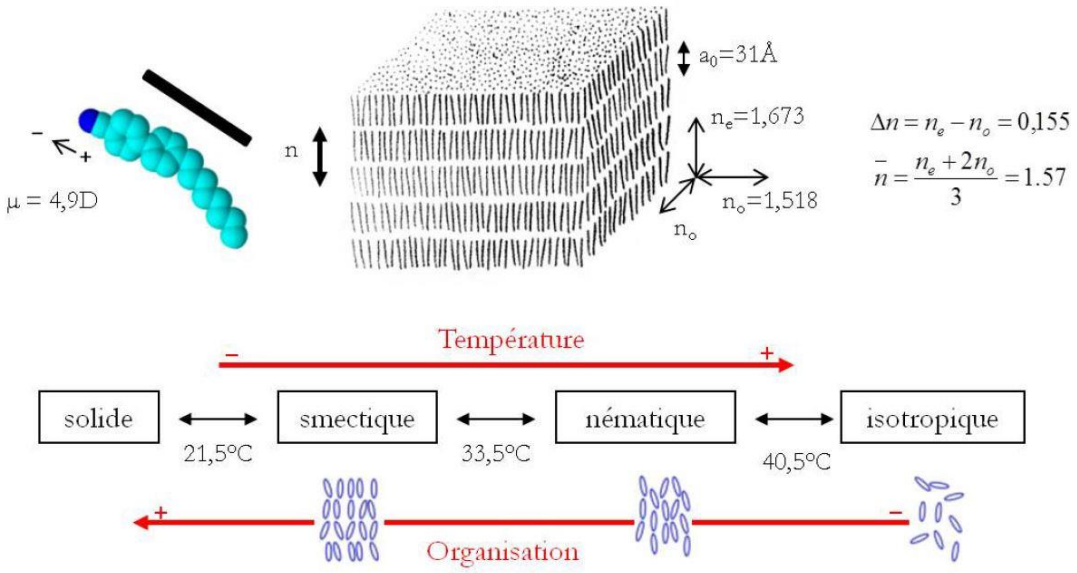


FIGURE 1.5 – Représentation de la phase smectique A (arrangement des molécules par couches, absence d'ordre au sein de la couche, le directeur est perpendiculaire aux plans des couches) et des propriétés caractéristiques du 8CB [14].

1.2 Energie dans les systèmes cristaux liquides

1.2.1 Energie et ancrage de surface

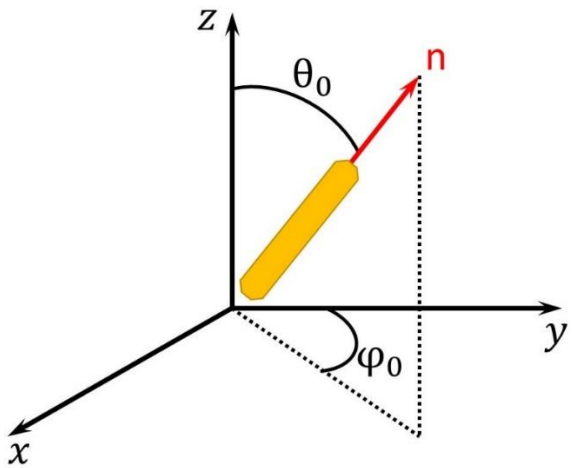


FIGURE 1.6 – Directeur cristal liquide orienté suivant un angle zénithal ($\boldsymbol{\theta_0}$) et azimutal ($\boldsymbol{\varphi_0}$).

Le phénomène d'ancrage est la tendance des molécules d'un cristal liquide à s'orienter dans une direction particulière lorsqu'elles sont en contact avec une surface ou une interface. L'ancrage favorise l'orientation du directeur suivant un angle zénithal (θ_0) et / ou azimutal (φ_0) respectivement perpendiculaire et parallèle à l'interface (FIGURE 1.6). Selon la nature ou le type de traitement de surface, on obtient différents types d'ancrages (FIGURE 1.7) :

- homéotrope lorsque l'orientation du directeur est perpendiculaire à l'interface ($\theta_0 = 0°$) qui peut être, par exemple imposé par l'air ou obtenu par des solutions de tensioactifs (surfactant) telles que le silane.
- planaire lorsque les molécules sont parallèles au plan ($\theta_0 = 90°$). Il s'agit d'un ancrage planaire unidirectionnel lorsque l'angle azimutal des directeurs est commun ou d'un ancrage dégénéré lorsque le directeur s'oriente dans n'importe quelle direction dans le plan (x,y) de l'interface. Le traitement de surface avec de l'alcool polyvinyle connu sous le nom de PVA conduit à ce dernier type d'ancrage et son frottement avec du velours dans une direction définie permet d'aligner les molécules uniformément suivant un ancrage planaire unidirectionnel.

– tilté lorsque le directeur fait en même temps un angle zénithal et azimutal non nul avec la surface. Cette orientation moléculaire est obtenue par exemple par une évaporation oblique d'une couche mince de monoxyde de silicium (SiO).

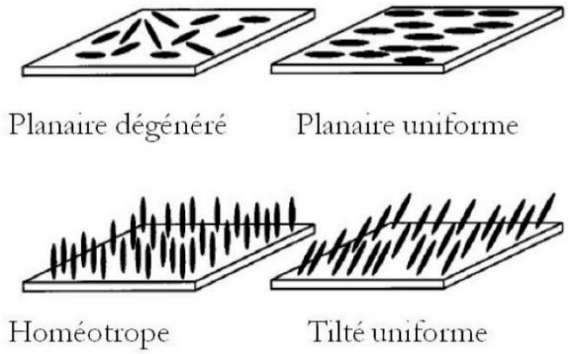


FIGURE 1.7 – Les différents types d'ancrage [15].

L'énergie de surface en fonction de θ et de φ est minimale pour une direction d'ancrage repérée par θ_0. Elle se décompose en une tension de surface et une énergie d'ancrage [16]. La déviation par rapport à une orientation d'équilibre privilégiée du directeur possède une énergie dite énergie d'ancrage définie par les coordonnées polaires dans le référentiel lié à l'interface. Son expression est suggérée par Rapini et Papoular [17] :

$$W_\theta = \frac{1}{2} W_\theta \, sin^2(\theta - \theta_0) \tag{1.5}$$

&

$$W_\varphi = \frac{1}{2} W_\varphi \, sin^2(\varphi - \varphi_0) \tag{1.6}$$

1.2.2 Energie de déformation élastique de Frank-Oseen

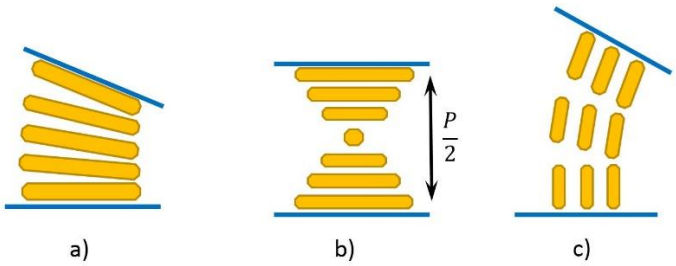


FIGURE 1.8 – Types de déformations élastiques : a) éventail, b) torsion et c) flexion.

Un cristal liquide est toujours maitrisé par des conditions aux limites et qui ne sont pas forcément compatibles avec un alignement parfait des molécules. C'est par exemple le cas pour des molécules frustrées entre deux ancrages antagonistes (planaire et homéotrope). Il apparaît alors une augmentation de l'énergie libre de déformation élastique F. Il s'agit donc d'un gain d'énergie élastique. F s'exprime par une intégrale de la densité d'énergie libre de distorsion f sur tout le volume du cristal liquide :

$$F = \int f \, dv \tag{1.7}$$

Trois types de déformations initialement reconnues pour les **nématiques** sont autorisées (FIGURE 1.8). Chacune est associée à une constante élastique homogène à une force qui se mesure en Newton (N) dans le système d'unités internationales SI : K_1 est pour les déformations en éventail dites de « splay », K_2 est pour les déformations en torsion ou « twist » et K_3 est pour les déformations en flexion ou « bend ». La constante élastique est $K \sim k_B T/L$, avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et L la longueur moléculaire. Son ordre de grandeur est de 10^{-6} dynes [2] dans le système CGS ($1\ dyn = 10^{-5}\ N$). L'expression de la densité d'énergie de distorsion élastique obtenue par Frank, facilitée par les travaux de son prédécesseur, Oseen s'écrit :

$$f = \frac{1}{2} K_1 (div\, n)^2 + \frac{1}{2} K_2 (n.rotn)^2 + \frac{1}{2} K_3 (n \wedge rotn)^2 \tag{1.8}$$

K_1, K_2, K_3 sont nécessairement positifs, puisque l'énergie libre de déformation est nécessairement positive.

Les déformations de splay, de twist et de bend coûteront de l'énergie dans le système. Ce dernier tentera de garder le volume non perturbé ce qui permet de minimiser l'énergie.

Dans le cas d'un **cholestérique**, la torsion spontanée est associée à une énergie minimale. L'expression de f tient compte de la structure en hélice et donc de la torsion $q = 2\pi/P$, avec P le pas du cholestérique :

$$f = \frac{1}{2} K_1(div\, n)^2 + \frac{1}{2} K_2(n.rotn + q)^2 + \frac{1}{2} K_3(n \wedge rotn)^2 \tag{1.9}$$

A l'équilibre, seul le terme de torsion reste : $f = \frac{1}{2} K_2(n.rotn + q)^2$

Dans le cas des **smectiques**, seul le terme de splay associé au rayon de courbure R des couches reste : $K_1(div\, n)^2 \approx \frac{K_1}{R^2}$. L'orientation du directeur est perpendiculaire aux plans des couches périodiques de la phase smectique A. Cela implique une annulation du deuxième terme en K_2 et une contribution faible du troisième terme en K_3 lié au phénomène de compression-dilatation. Un autre terme est alors introduit $\frac{B\varepsilon^2}{2}$, avec B le module de compressibilité et ε la dilatation relative de la couche [18]. L'expression de la densité d'énergie libre s'écrit :

$$f = \frac{K_1}{2R^2} + \frac{B\varepsilon^2}{2} \tag{1.10}$$

Cette expression n'est valide que lorsque le rayon de courbure R, obtenu par le premier terme de splay, ne soit pas trop petit afin d'éviter d'atteindre l'ordre de grandeur de la compression, $R > \lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}$ où λ est la courbure limite de valeur aux alentours de 10Å [1] et $K = K_1 \approx 10^{-11} J/m$ [19].

1.2.3 Défauts topologiques

Les déformations au sein d'un échantillon impliquent des variations du directeur. Ces variations peuvent être continues comme discontinues, comme par exemple quand le directeur pointe dans des directions différentes. Des frustrations géométriques peuvent survenir en raison

des conditions de surface [20] telles qu'entre des ancrages antagonistes, du confinement de la matière entre deux interfaces, des phénomènes de cisaillement ou encore des impuretés dans ou à la surface du cristal liquide telles que la poussière ou les colloïdes. Elles produisent alors des singularités de la texture qui apparaissent entre polariseurs croisés sous microscope polarisant correspondantes à des défauts topologiques.

Les défauts font partie de la nature de l'organisation moléculaire au sein d'un cristal liquide et influence fortement leurs propriétés physico-chimiques. Il existe différents types de défauts qui forment des textures caractéristiques des mésophases. On peut les classer en deux grandes familles : orientationnel ou translationnel.

Dislocations pour les matériaux smectiques

Les dislocations vis et coin [3,21] sont les défauts de translations d'un matériau lamellaire, caractérisées par un décalage linéaire d'une ou de plusieurs couches par rapport à sa configuration initiale (FIGURE 1.9). La dislocation vis est obtenue par un glissement d'une partie de ces couches perpendiculairement à leurs voisines. Leurs plans tournent de façon hélicoïdale et la ligne de défaut va être parallèle à l'axe de torsion. Dans la phase smectique, par exemple, les couches correspondent à une rotation 2π du directeur. La dislocation coin est obtenue par une insertion de couches entre deux autres déjà existantes qui vont s'écarter et repousser à leur tour leurs voisines. La ligne de défaut appartient alors aux plans des couches du cristal liquide smectique. Comme dans les solides, ces lignes de défauts sont caractérisées par un vecteur de Burgers **b** (b est le vecteur normal aux couches, perpendiculaire aux dislocations coin et parallèle aux dislocations vis). Ce dernier est le responsable de la fermeture du circuit autour des lignes de dislocations.

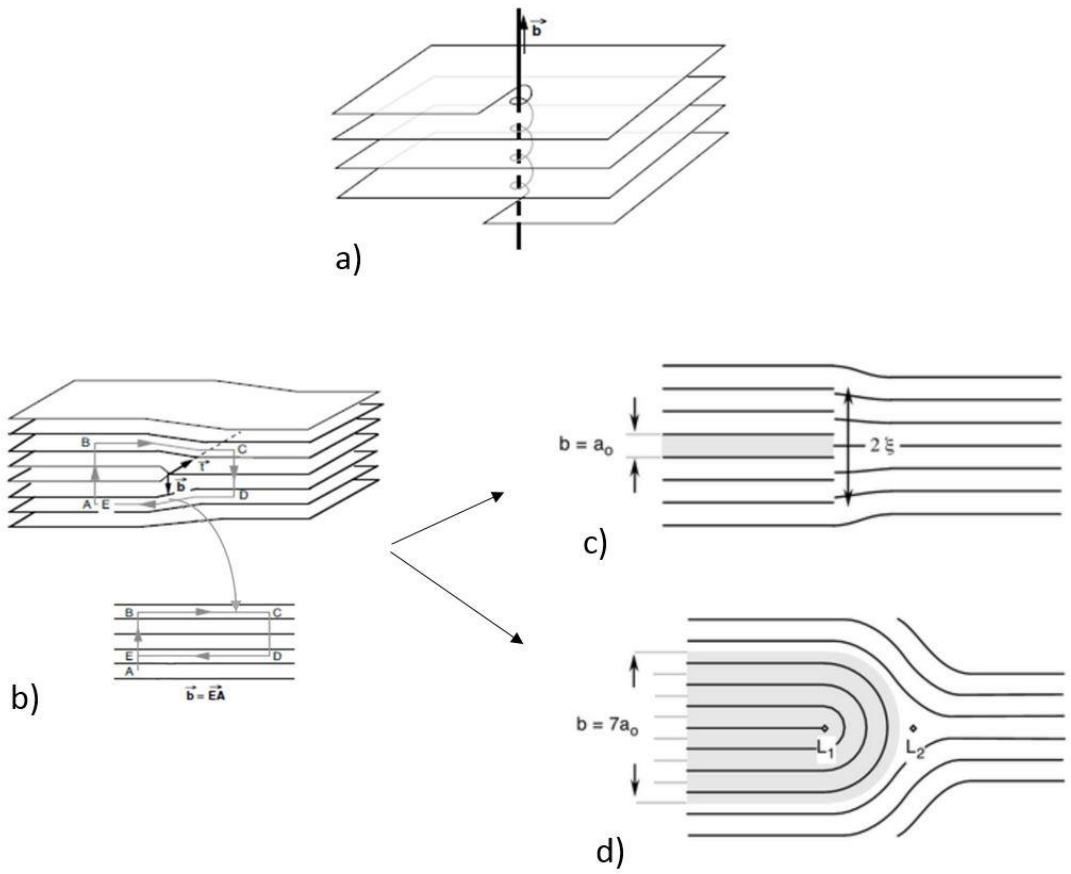


FIGURE 1.9 – a) Dislocation vis obtenue par glissement d'une partie du matériau perpendiculairement aux couches ; b) Dislocation coin obtenue par une insertion d'une couche (c), ou de plusieurs couches (d), supplémentaires dans le matériau [3].

Pour **b** supérieur à 5, Williams et Kléman montrent que le cœur d'une dislocation est décomposé en deux lignes de disinclinaisons de charges topologiques $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ (FIGURE 1.12) séparées par L_1L_2 égale à la moitié de la distance des couches rajoutées.

L'énergie d'une dislocation coin s'écrit [3]:

$$E_{coin} = \frac{K\,b^2}{2\lambda\xi} + E_c \tag{1.11}$$

Dans cette formule, ξ est la distance de pénétration de la déformation dans le plan de glissement, E_c est l'énergie de cœur de la dislocation égale à $\gamma_c\,\xi$ avec γ_c l'énergie de coupure

proportionnelle au module du vecteur de Brugers. Pour les dislocations simples, ξ s'exprime comme $\xi = (B\lambda/2\pi\gamma_c)^{1/2}$. La forme de l'énergie devient :

$$E_{coin} = \sqrt{2/\pi}\ B^{1/4}\ K^{1/4}\ {\gamma_c}^{1/4}\ b \tag{1.12}$$

Pour les dislocations géantes décomposées en deux lignes de disinclinaisons, l'énergie de cœur s'écrit :

$$E_c = \frac{\pi K}{2}\ Ln\left(\frac{b}{2r_c}\right) + E_0 \tag{1.13}$$

Avec r_c, le rayon de cœur des deux disinclinaisons.

Les dislocations de rotations connues sous la désignation de disinclinaisons sont caractérisées par un changement brutal de direction d'une région à une autre.

On s'intéresse par la suite à la deuxième classe de défauts topologiques qui est extrêmement fréquente dans les cristaux liquides nématique et cholestérique.

Disinclinaisons pour les matériaux nématiques, cholestériques ou smectiques

La rotation du directeur d'une manière discontinue génère l'apparition de points et de lignes de défauts appelés disinclinaisons. Sur la FIGURE 1.10, correspondant à une texture à noyaux nématique (Schlieren texture), des franges sombres sont observées entre polariseurs croisés [22]. Elles correspondent aux positions d'extinction du nématique, zones où la direction du directeur $\boldsymbol{n}$ est parallèle ou perpendiculaire au polariseur ou à l'analyseur. Les points qui connectent ces franges correspondent aux singularités de $\boldsymbol{n}$, connus aussi sous le nom de noyaux, une dénomination proposée par G. Friedel.

La charge ou le rang $''\boldsymbol{s}''$ caractérise les configurations que le directeur peut adopter autour des défauts (FIGURE 1.11) et est donnée par la rotation qu'effectue le directeur le long d'un circuit fermé : $\theta = 2\pi s$. Considérons un circuit fermé (un tour complet dans le sens trigonométrique) autour de la ligne de disinclinaison dans le plan d'observation. Le signe de $\boldsymbol{s}$ est positive si le directeur tourne dans le sens du parcours du circuit et vice-versa.

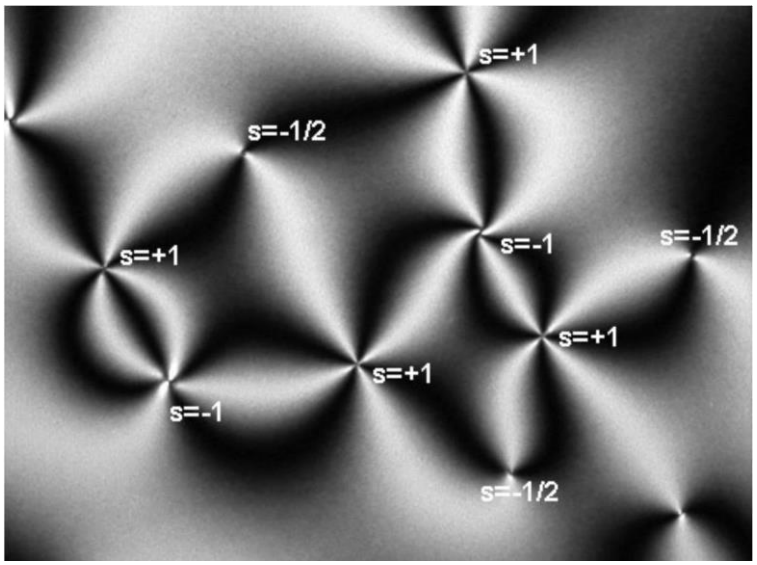


FIGURE 1.10 – Structure à noyaux nématique sous polariseurs croisés [23].

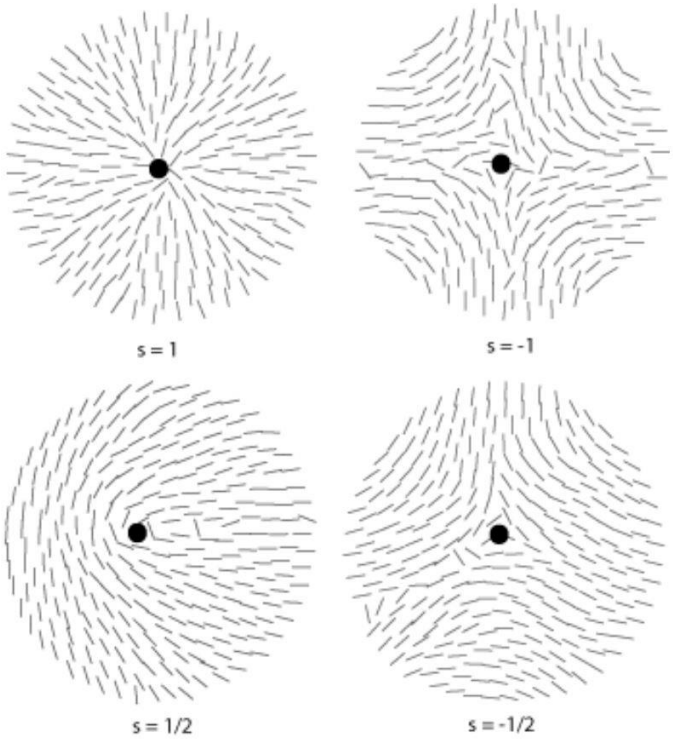


FIGURE 1.11 – Disinclinaisons avec différentes charges topologiques ***s*** [24].

Les noyaux où se rencontre quatre franges sombres correspondent à des défauts ponctuels en surface, les disinclinaisons sont d'ordre $= \pm 1$, ceux où se rencontrent deux franges correspondent à des disinclinaisons d'ordre $s = \pm \frac{1}{2}$. Lorsque le cristal liquide est parfaitement orienté à l'infini, les défauts doivent se compenser afin d'annuler la charge topologique totale. Les défauts mobiles peuvent également se regrouper (FIGURE 1.12) pour créer une nouvelle disinclinaison avec une charge différente ou se diviser pour former deux nouvelles disinclinaisons [25].

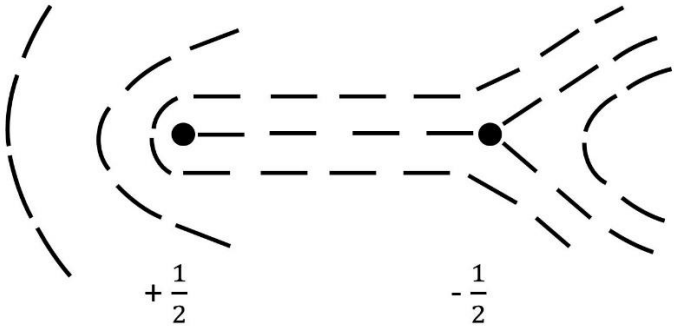


FIGURE 1.12 – Addition d'une $s = +\frac{1}{2}$ et d'une $= -\frac{1}{2}$.

Dans un **cholestérique**, contrairement au nématique dont le directeur affiche des sauts discontinus qui élèvent le coût en énergie de disinclinaison, le directeur cherche à varier lentement l'orientation à longue distance afin de réduire le coût énergétique. En général, les cholestériques n'autorisent des lignes de disinclinaisons de forme quelconque que si elles sont appariées et reliées à un fil de défauts. Les lignes de disinclinaison doubles constituent les dislocations de rotation. L'appariement de deux disinclinaisons de signes opposés, donne un mode de dissociation de faible énergie pour une disinclinaison multiple [26]. D'après M. Kleman et J. Friedel, les types de dislocations et disinclinaisons possibles dans cette mésophase sont :

- des dislocations de translation, typique pour un smectique, dont le vecteur de Burgers est égal à la moitié du pas π/q_0 le long de l'axe hélicoïdal.
- des disinclinaisons avec des rotations $\Omega = n\pi$ (n entier positif ou négatif) autour des axes parallèles à l'axe hélicoïdal. M. Kleman et J. Friedel ont montré dans leurs travaux que ces disinclinaisons sont équivalentes aux dislocations précédentes.

– Des disinclinaisons avec $\Omega = n\pi$ autour des axes perpendiculaires à l'axe de l'hélice et peuvent être parallèles ou perpendiculaires aux molécules situées dans le plan cholestérique.
– Les combinaisons de ces types des dislocations et disinclinaisons.

Les configurations les plus stables et simples font intervenir deux disinclinaisons de rotation minimum égales à $\pm\pi$, de charge $\pm\frac{1}{2}$. Elles peuvent compenser en grande partie leurs distorsions à grande distance. C'est par exemple le cas des phases cholestériques obtenues dans un coin de Cano (FIGURE 1.13) [3].

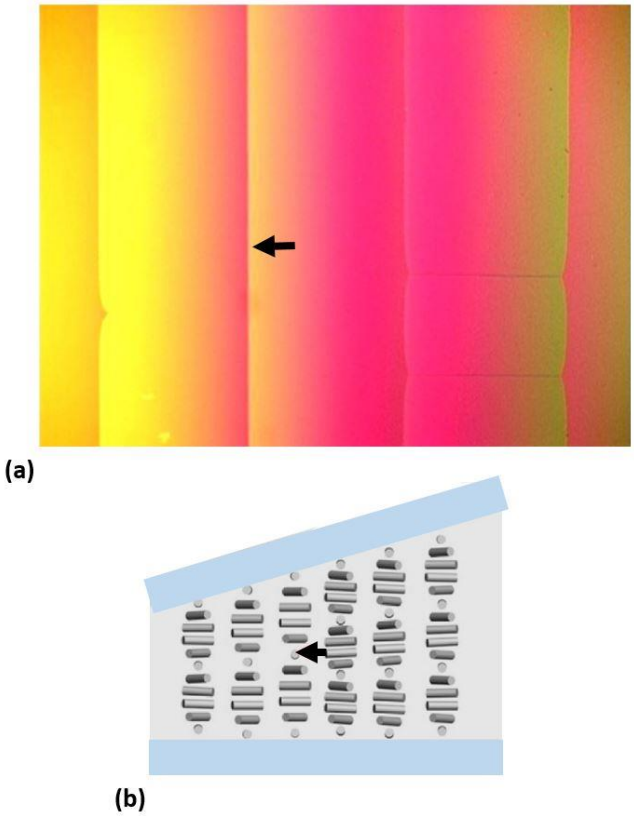


FIGURE 1.13 – a) Structure cholestérique obtenue dans un coin de Cano sous polariseurs croisés [23]. Les lignes de défauts correspondent à des dislocations coin obtenues par l'insertion d'une couche fictive, perpendiculaire à l'axe hélicoïdal, qui correspond à une rotation π du directeur (demi-pas). b) Schéma de la cellule coin. La flèche noire de l'image (a) pointe sur la ligne de Grandjean-Cano qui correspond à l'insertion d'un demi-tour d'hélice indiqué par la flèche de l'image (b).

Les lignes de défaut appelées lignes de Grandjean-Cano correspondent à des dislocations coin (FIGURE 1.9) (ou des disinclinaisons de charges $\frac{1}{2}$) qui séparent deux domaines d'épaisseurs différentes. Cela équivaut à introduire une demi-couche cholestérique d'un côté de la ligne. L'énergie de cœur d'une ligne de dislocation s'écrit [1]:

$$E_{disinclinaison} = \frac{\pi}{2} K \, ln\left(\frac{b \, a_0}{2r_c}\right) + E_c \tag{1.14}$$

Avec r_c, le rayon de coupure, b le vecteur de Burgers et , E_c l'énergie de cœur de dislocation.

L'énergie associée au défaut peut être réduite en introduisant un autre matériau, tel qu'un polymère [27–29] ou un colloïde [30,31] pour remplacer une partie du volume du cœur. Au-dessous d'un rayon critique, le cœur du défaut fond dans la phase isotrope qui est plus énergétiquement favorable.

1.3 Structures cristal liquide en ancrage antagoniste

1.3.1 Les stries huileuses

Les films smectiques entre un ancrage homéotrope et un ancrage planaire sont frustrés et présentent des désorientations des couches smectiques de 90° d'une interface à l'autre : l'ancrage impose une rotation des couches de perpendiculaires à l'interface avec le substrat à parallèles à l'interface avec l'air. Dans le cas où l'ancrage planaire est dégénéré, cette déformation aboutit à la formation d'un réseau bidimensionnel de coniques focales [32–34]. Si l'ancrage planaire est unidirectionnel, la structure en conique focale ne se forme pas à petite épaisseur, les films minces relaxent par la formation de ces réseaux de défauts auto-organisés « Les stries huileuses ». Il a été montré que les cristaux liquides de la famille des nCB, déposés sur des substrats cristallins, s'auto-organisent en monocouche cristalline [35,36]. Lacaze et coll. ont démontré l'organisation de la monocouche de 8CB à la surface du substrat de MoS_2 (substrat cristallin présentant différents domaines donnant lieu à un ancrage multistable), qui va elle-même (la monocouche) imposer l'orientation aux molécules des autres couches déposées par-dessus [37,38]. Ce résultat a été ensuite généralisé pour l'ensemble des nCB en phases smectique et nématique [39]. L'étude des stries huileuses, sur MoS_2 et mica (substrat cristallin monostable), en combinant les résultats de la microscopie à force atomique (AFM), microscopie optique et diffraction des rayons X, a permis de mettre en évidence leur structure et leur évolution lorsque l'épaisseur du film varie [33,40–43]. Par la présence de deux interfaces

aux ancrages antagonistes, les couches smectiques se courbent pour former des hémicylindres empilés, aplatis et parallèles au substrat. Les molécules cristal liquide tournent selon ces hémicylindres dans le plan perpendiculaire aux stries. C'est l'énergie élevée de la surface air / 8CB qui tend à aplatir l'interface. En raison de la grande tension de surface à l'air (qui aplatit les hémicylindres), il se forme un défaut bidimensionnel, dit joint de grain ou mur de courbures, qui sépare deux hémicylindres voisins. Près du substrat, la structure correspond à un joint de grain tournant qui implique la mise en place d'une sous-structure au plus près des centres de courbures (les dislocations) [41].

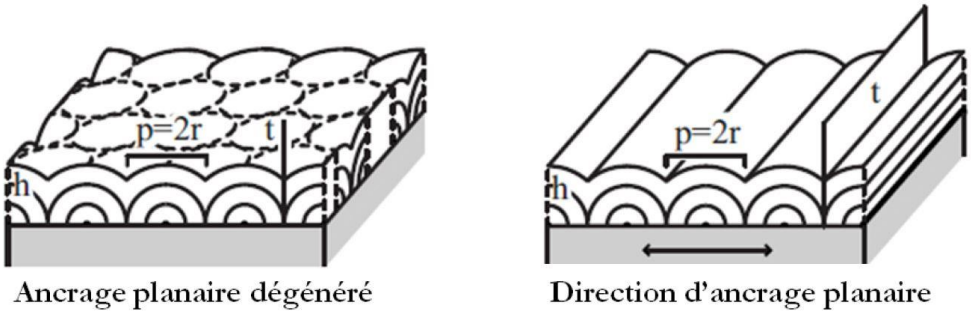


FIGURE 1. 14 – Structure d'un film smectique entre un ancrage homéotrope causé par l'air et un ancrage planaire au niveau du substrat. Image à gauche, l'ancrage planaire dégénéré aboutit à la formation de coniques focales. Image à droite, l'ancrage planaire unidirectionnel aboutit à la formation des stries huileuses [33].

Plus récemment, sur un substrat de polymère frotté (permettant de définir une direction unique de l'ancrage des molécules à l'interface avec le substrat), il a été montré qu'il devient possible d'orienter les hémicylindres suivant une direction unique, perpendiculaire au frottement. Ceci revient à orienter les murs de courbures et les joints de grain tournants uniformément sur le substrat. Les mesures effectuées par diffraction des rayons X et par ellipsométrie ont permis de raffiner l'étude de la structure des stries huileuses. Elles ont permis de mettre en évidence la nature des défauts topologiques associés à la présence des joints de grain. IL a été montré que la forme des joints de grain est étroitement liée à la présence ou l'absence de ces défauts. La forme des joints de grain tournants permet de coupler les couches smectiques tournantes aux couches horizontales qui se situent au centre de la structure. Cette forme est liée à l'élimination des dislocations de la base du joint de grain qui sont expulsées à son sommet [44]. La structure des stries huileuses présente finalement trois niveaux d'organisation reliés aux trois types de défauts coexistant dans la matrice : les dislocations linéaires de faible vecteur de Burger à la base des murs de courbures, les dislocations de grand

vecteur de Burger localisées au sommet du joint de grain tournant et le joint de grain central considéré comme une couche horizontal nématique fondue [44].

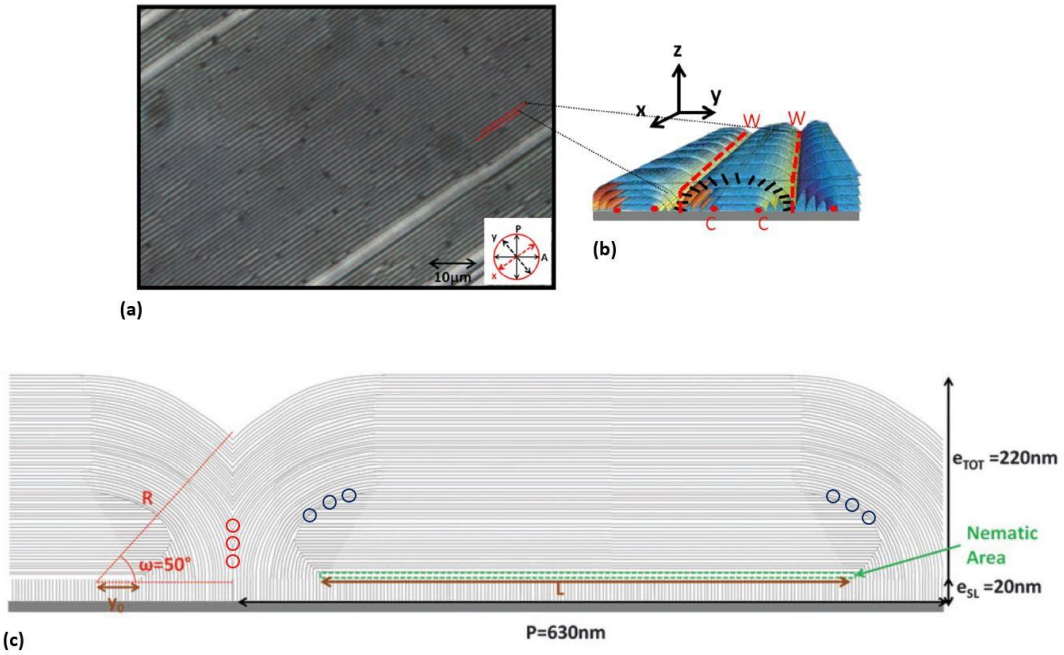


FIGURE 1. 15 – structure des stries huileuses. a) Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés. b) Schéma 3D des stries huileuses : les couches smectiques sont organisées en hémicylindres aplatis, l'orientation moléculaire dans les couches étant représentée en noir. Les hémicylindres aplatis sont séparés par des murs de courbure (W) et sont associés à un joint de grain tournant autour de C, l'axe de courbure des couches smectiques [45]. c) Modèles de structure des stries huileuses, dislocations coin du mur de courbure (cercles rouges), dislocations coin au sommet du joint de grain tournant (cercles bleus), défaut horizontal nématique (trait en pointillés vert).

1.3.2 Les modulations cholestériques

La phase cholestérique confinée entre deux interfaces peut être identifiée par une texture spécifique observée au microscope entre polariseurs croisés. La texture dépend de plusieurs facteurs tels que l'épaisseur, les conditions d'ancrage aux deux interfaces, le pas de l'hélice (etc…) Quand l'ancrage est planaire aux deux interfaces, c'est-à-dire les molécules sont parallèles à ces interfaces, une structure planaire est observée avec un axe d'hélice perpendiculaire aux interfaces. Si l'ancrage est homéotrope aux interfaces, une structure homéotrope est observée avec un axe d'hélice parallèle aux interfaces. Dans ce cas l'hélice n'a pas de direction préférentielle, elle tourne dans tous les sens ce qui explique sa texture interdigitée, dite « Fingerprint ». Dans notre cas, nous avons un cholestérique déformé par deux

ancrages antagonistes aux deux interfaces (dont un ancrage planaire non dégénéré). L'axe de l'hélice est alors perpendiculaire à l'interface planaire et parallèle à l'interface homéotrope. Une texture cholestérique hybride est obtenue, dite « texture modulée ».

Le cristal liquide cholestérique (CLC) enfermé dans une cellule coin hybride a été étudié par Baudry et coll. Ils ont montré que le CLC présente une texture en bandes en forme d'arches (ou demi-cercles) qui se raccordent entre elles par des dislocations coin (FIGURE 1. 16. a). Chaque bande est formée de lignes ou stries courbées. Ce sont les « modulations ». La distance entre deux stries sombres ou claires définit la période ou le pas de modulation $\mathbf{\Lambda}$. Ils ont ensuite étudié la variation de la période, ainsi que la variation de l'angle $\boldsymbol{\beta_0}$ entre l'axe parallèlement au vecteur d'onde de cette modulation et la direction de l'ancrage parallèle à l'interface avec le substrat planaire, en fonction de l'épaisseur **D** de la cellule. Ils ont mis en évidence que $\mathbf{\Lambda}$ augmente en fonction de l'épaisseur **D** (FIGURE 1. 16. b) et sature à partir d'une épaisseur $D > 5P$ et qu'en dessous de $D = 1{,}5P$ les stries ne se voient presque pas, **p** étant le pas de l'hélice. Ils ont également montré que $\boldsymbol{\beta_0}$ varie linéairement avec **D (**FIGURE 1. 16. c), ce qui explique l'apparition des arches. En augmentant **D**, l'axe commun des stries tourne, ces dernières retrouvent la même orientation chaque fois qu'elles tournent de 180° et que l'épaisseur augmente de $\frac{P}{2}$. Bosco et coll. ont montré dans leur étude théorique que $\mathbf{\Lambda}$ est légèrement supérieure à deux fois le pas cholestérique ($\Lambda = 2{,}16\ P$).

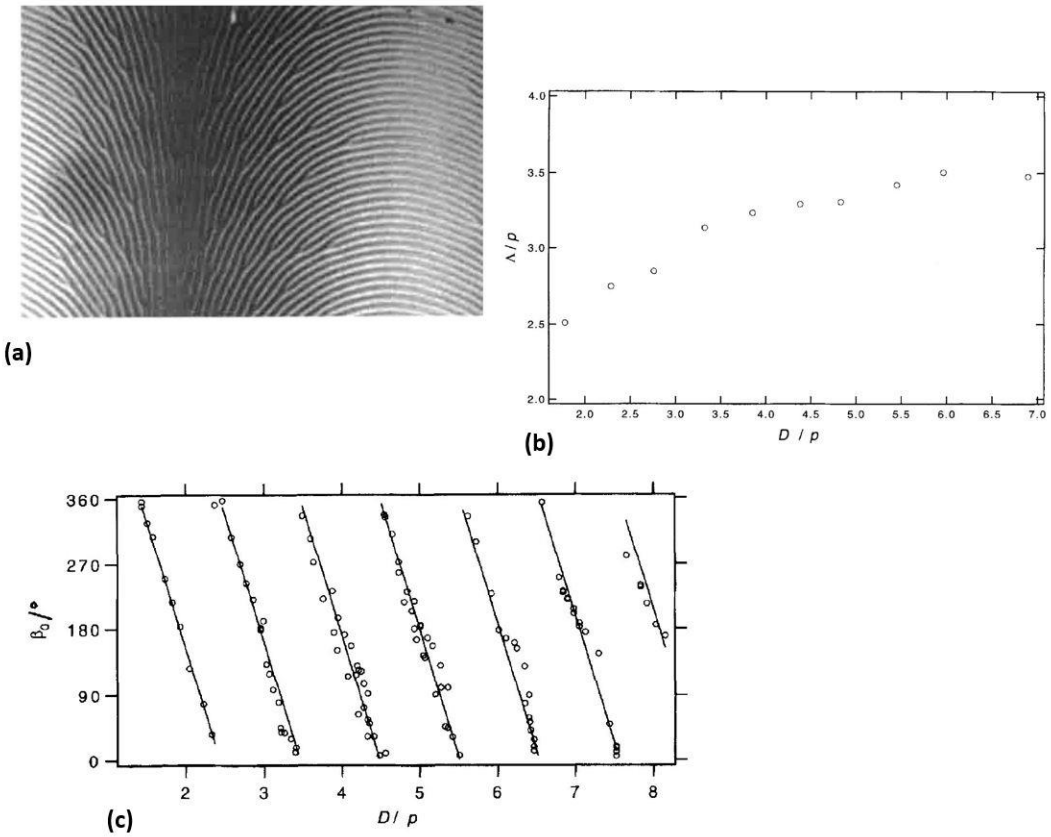


FIGURE 1. 16 – a) Texture modulée observée par microscopie optique. b) Courbe de la modulation **Λ** en fonction de l'épaisseur **D**. c) Courbe d'évolution de l'angle $\boldsymbol{\beta_0}$ en fonction de l'épaisseur **D**.

Baudry et coll. ont établi dans une cellule hybride un modèle structural géométrique qui considère que l'échantillon se compose de deux parties : une partie inférieure qui a une orientation planaire (l'hélice se développe à partir de ce substrat planaire) et une partie supérieure appelée couche limite élastique dans laquelle les molécules CL passent graduellement d'une orientation planaire vers une orientation homéotrope. Ils ont montré théoriquement que le passage de l'orientation planaire vers l'orientation homéotrope se fait sur une épaisseur $d \approx \frac{p}{2}$, c'est l'épaisseur de la couche limite élastique. Ce modèle a été confirmé par Bosco et coll. pour le cristal liquide E7 [46].

Nous nous intéressons à des films hybrides semi-libres entre un substrat qui impose un ancrage planaire unidirectionnel et l'air qui impose un ancrage fort homéotrope. Notre travail nécessite de comprendre les effets d'interface avec l'air aussi bien que les effets du volume. Ce modèle reste donc incomplet.

Dans une étude sur la surface libre de cristaux liquides cholestériques homéotropes, Meister et coll. ont montré que la force de l'ancrage associe la distribution du directeur au relief de la surface libre cholestérique. Dans le cas d'un ancrage fort homéotrope, le coefficient d'ancrage induit des défauts (disinclinaisons λ^+) au sein de la phase. Cependant, c'est le rapport entre le coefficient d'ancrage **W** et la tension de surface **γ** qui détermine le relief de la surface. Si l'ancrage fort est infini, il conduit à une surface plane. Ainsi, il apparaît en plus des disinclinaisons λ^+ qui se placent à des distances approximativement égales à $\frac{p}{4}$ de la surface libre, des défauts de surface τ^-. Il s'agit de la configuration la moins coûteuse en énergie (FIGURE 1. 17. a). On note que les disinclinaisons λ^+ et τ^- correspondent respectivement à une rotation $+\pi$ autour de l'axe perpendiculaire au directeur **n** et $-\pi$ autour de l'axe parallèle à celui-ci, l'axe étant situé dans le plan cholestérique. Contrairement au cœur des linges τ, le cœur des λ est non singulier et continu.

Si maintenant l'ancrage fort est fini, la restriction d'une surface plane est omise, le système peut réduire davantage son énergie libre en diminuant son énergie de distorsion dans le volume sur les coûts de son énergie de surface. Cela entraine l'élimination du défaut τ^- et l'inclinaison de la surface (les cholestériques relaxent par une inclinaison des surfaces planes). Ceci entraine une ondulation de la surface, sans aucune discontinuité dans les crêtes des ondulations (la surface ne présente aucune singularité). L'apparition des disinclinaisons λ^+ dans le volume déforme la phase cholestérique (déformations en bend et en splay qui modifient l'orientation du directeur) et conduit à une périodicité à la surface libre dont la longueur d'onde peut varier du pas demi-hélicoïdal $\frac{p}{2}$ (FIGURE 1. 17. b) à une valeur supérieure au pas de l'hélice [47–49]. Bien que les distributions des directeurs dans la région déformée en lien avec l'énergie d'ancrage (ce qui induit les effets antagonistes de l'ancrage et la torsion cholestérique) créent une couche de surface frustrée, la structure et les dimensions de cette couche ne sont principalement déterminées que par l'énergie élastique et le pas hélicoïdal. La couche de surface frustrée a donc une épaisseur finie.

Dans notre système d'une phase cholestérique hybride avec une surface libre, nous pensons qu'il se produit probablement le même phénomène dans la couche limite élastique : l'apparition des disinclinaisons λ^+ conduit à la frustration de la couche de surface qui avec l'énergie d'ancrage induit les ondulations à l'interface avec l'air.

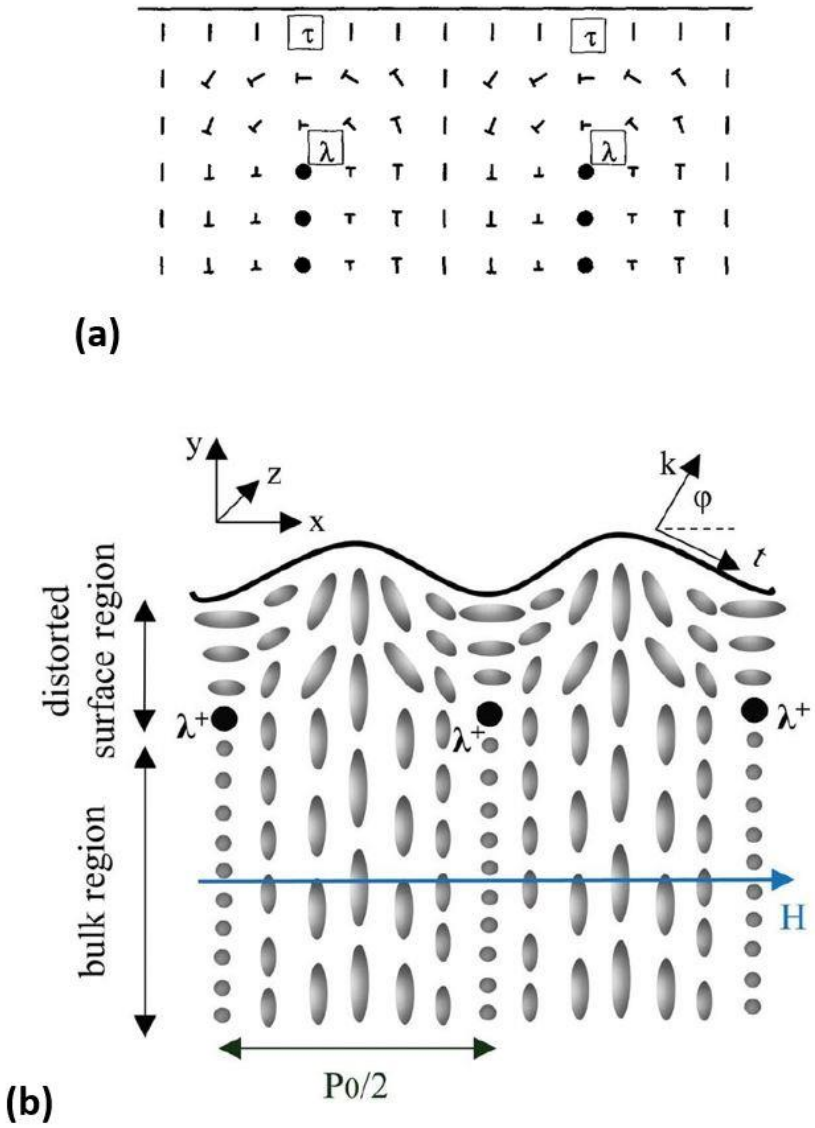


FIGURE 1. 17 – a) Configuration à paires de disinclinaisons (λ^+, τ^-) dans un cholestérique avec des conditions aux limites homéotropes forts et infinis à une surface plane [50]. b) Structure de surface dans le cas du cholestérique homéotrope à ancrage fort et fini. Les distorsions d'orientation en bend et en splay associées à la disinclinaison λ^+ créent des ondulations de surface [49]. On note que le cœur des lignes τ est singulier alors que le cœur des λ est continu. Dans ce dernier cas le champ du directeur est continu partout.

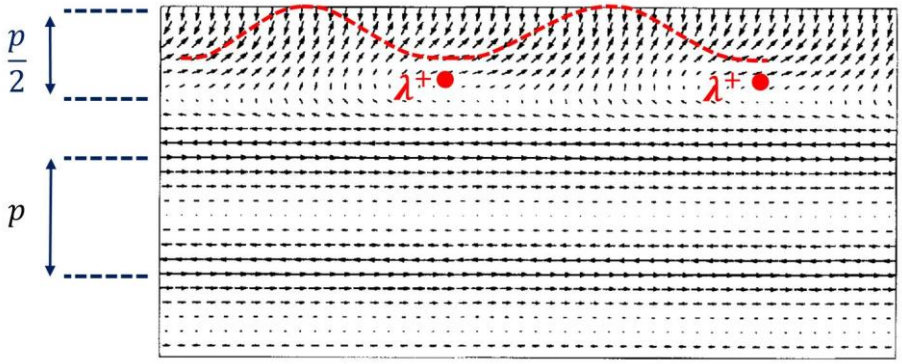


FIGURE 1. 18 – Schéma de la rotation du directeur cholestérique. Selon le modèle de Baudry, la figure montre une coupe transversale dans un plan perpendiculaire aux stries. Dans la partie inférieure de l'échantillon, le directeur est dans une orientation planaire et l'hélice cholestérique est perpendiculaire au substrat. À l'approche de la partie supérieure homéotrope, l'hélice tourne et le directeur correspond à l'ancrage homéotrope. Cela conduit à la présence d'une couche limite d'épaisseur $\frac{p}{2}$ dans laquelle l'hélice CLC est parallèle au substrat [46,51]. Nous montrons par les points rouges les déformations du directeur correspondant aux disinclinaisons λ^+. Schéma des ondulations (en pointillée rouge) associées à ces défauts. On note que dans ce cas la distribution des directeurs dans la couche limite élastique devra être modifiée.

1.4 Polymérisation et colloïdes

Ces dernières années de nombreuses études ont porté sur la stabilisation des cristaux liquides, notamment par les colloïdes [52] de taille micro- ou nano- métriques (ces derniers sont appelés nanoparticules), à une température fixe et également au moyen de la polymérisation [53,54] ou par les deux [55,56]. Par ailleurs, la disparition de l'ordre cristal liquide (CL) provoqué par la chaleur ou par l'élimination des conditions aux limites (l'ouverture de la cellule par exemple) entraîne la désorganisation des colloïdes dans la matière molle. La polymérisation permet alors de stabiliser l'organisation colloïdale dans la matrice CL à des températures très élevées où la phase devrait normalement changer. La polymérisation consolide le réseau de défaut et stabilise la phase sur une plus large gamme de température [27,56].

1.4.1 Stabilisation des mésophases cristal liquide par les polymères

Les polymères

Le terme polymère vient du grec : « polus » plusieurs et « meros » partie, ce qui signifie qu'il s'agit d'une structure ayant une architecture linéaire, dite chaîne de polymère ou tridimensionnelle, dite réseau tridimensionnel.

Un polymère est une substance composée de molécules qui ont des séquences longues d'unités de répétition d'une ou plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes liés les uns aux autres par des liaisons primaires, habituellement covalentes. C'est une macromolécule. Cette macromolécule est l'association des molécules de monomère à travers des réactions chimiques. Le procédé est connu sous le nom de polymérisation. C'est cette nature à longue chaîne qui distingue les polymères des autres matériaux et donne lieu à leurs propriétés caractéristiques. De nombreuses molécules ont une structure linéaire, qui peut être représentée par une chaîne à deux extrémités. Bien que cela soit vrai pour de nombreuses macromolécules, il existe aussi beaucoup de structures non linéaires. Les polymères ramifiés ont des chaînes latérales de longueur significative, qui sont liées à la chaîne principale aux points de branchement et se caractérisent par le nombre et la taille des ramifications. Les réseaux polymères ont des structures tridimensionnelles dans lesquelles chaque chaîne est reliée à toutes les autres par une séquence de points de jonction et d'autres chaînes. Les polymères sont caractérisés par leur densité de réticulation, ou leur degré de réticulation, qui est directement lié au nombre de points de jonction par unité de volume. La densité de réticulation détermine la nature du matériau.

Les cristaux liquides stabilisés par des polymères

Les cristaux liquides stabilisés par des polymères (PSLCs) ont suscité l'intérêt des chercheurs depuis leur première apparition dans les années 1990 [53,57–59]. Au cours de ces dernières années, le domaine des PSLCs a connu des développements remarquables, tant au niveau académique que pour diverses applications avancées telles que dans la photonique [55,56], les affichages tridimensionnels (3D), les modulateurs de lumière, les commutateurs optiques à réponse rapide [60], les fenêtres intelligentes (commutation entre des états hautement transparents et opaques), et pour les substrats les plus flexibles, comme capteurs (" sensors " en anglais), et actionneurs (" actuators " en anglais) en raison de leur degré élevé de déformabilité en flexion [61–64].

Pour stabiliser les mésophases cristal liquide, le choix du monomère est très important. Plusieurs études ont montré que les monomères utilisés pour stabiliser les cristaux liquides sont souvent basés sur des groupes fonctionnels acrylate ou méthacrylate attachés aux deux côtés du noyau aromatique central par une chaîne alkyle flexible. Les monomères bien solubles forment habituellement des réseaux qui modèlent étroitement l'ordre cristallin liquide et par conséquent le stabilisent de façon efficace [65]. Le comportement du réseau polymère formé est commandé

par la théorie de Flory-Huggins de la solubilité du polymère. Cependant, un monomère de faible solubilité conduit à la formation d'un réseau polymère avec un faible ordre d'orientation similaire aux réseaux formés dans la phase isotrope [59].

Pour un mésogène réactif approprié, le polymère prend la même structure de base que le cristal liquide (CL) [65,66]. Ainsi, le micro-réseau polymère modélise la structure macroscopique dans laquelle il a été formé en respectant la désorientation du directeur **n** avec les défauts topologiques. La FIGURE 1. 19 montre deux images MEB du réseau polymère, après lavage du cristal liquide, en ayant figé d'une part la structure cholestérique [65] et d'autre part la structure à noyaux nématique [59]. Le cristal liquide polymérisé devient rigide et relativement insensible aux champs externes et aux variations de température.

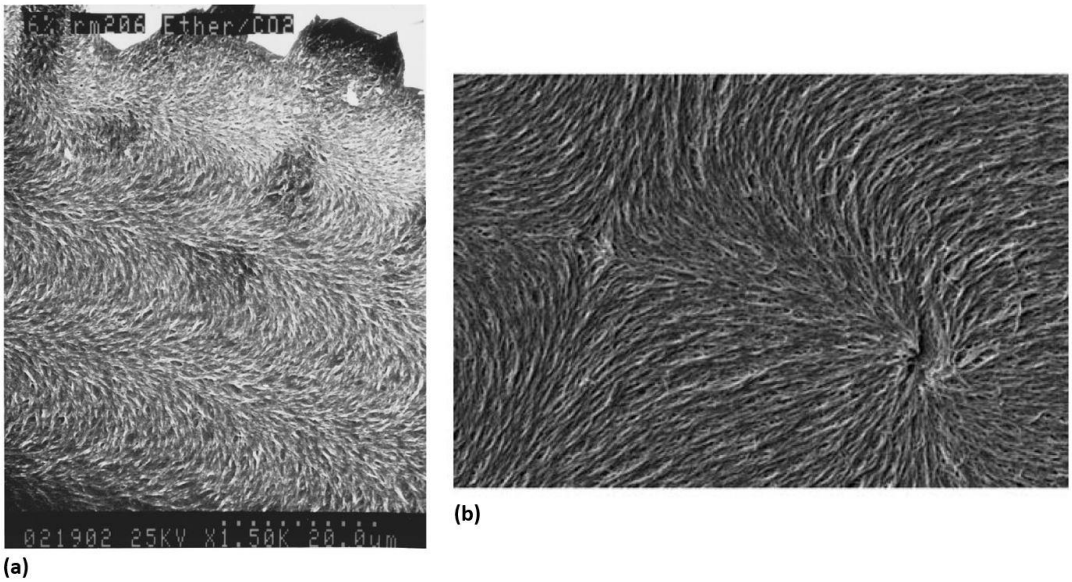


FIGURE 1. 19 – Images de microscope électronique à balayage (MEB) de la structure du réseau polymère. a) montre le transfert de la structure hélicoïdale de la phase cholestérique sur le réseau polymère [65]. b) montre le transfert de la structure à noyaux nématique de défauts de charges $s = +1$ (à droite) et $s = -1$ (à gauche) [59].

Il existe plusieurs méthodes par lesquelles on peut induire une polymérisation *in situ* dont les plus importantes : la polymérisation thermique, la polymérisation par le mélange de plusieurs composants et la polymérisation par rayonnement UV. Cette dernière est la plus couramment utilisée en raison de son haut degré de polymérisation (ce qui favorise également

un contrôle précis du degré de polymérisation) et de sa capacité à définir le moment où la polymérisation doit se produire [54].

La réaction de polymérisation se réalise en trois étapes : la lumière UV excite le photoinitiateur qui produit des radicaux. Ces radicaux réagissent avec les monomères, produisant de nouveaux radicaux, qui par la suite réagissent entre eux pour former des chaînes polymères. Au cours de la polymérisation, la phase cristal liquide miscible et homogène se transforme en phase séparée [28]. Il s'agit d'une séparation de phase, pour les PSLCs, entre la phase cristal liquide et le squelette polymérisé, par opposition à d'autres matrices figées dans la phase cristal liquide mais par un système différent comme pour le cas de la matrice étudiée par le groupe de M. Mitov qu'on présentera dans la section 1.4.3. La surface exposée aux UV polymérise en premier, en raison de la pénétrabilité limitée de la lumière UV dans le mélange. La structure de la phase séparée [53], et donc l'homogénéité du réseau polymère sur la totalité du film [27], peut être contrôlée en faisant varier la composition du mélange, l'épaisseur des échantillons, l'intensité de la lampe UV, et le temps d'exposition [28,53]. Ces paramètres jouent un rôle essentiel dans la flexibilité et la rigidité des films, qui par conséquent diversifient leurs applications.

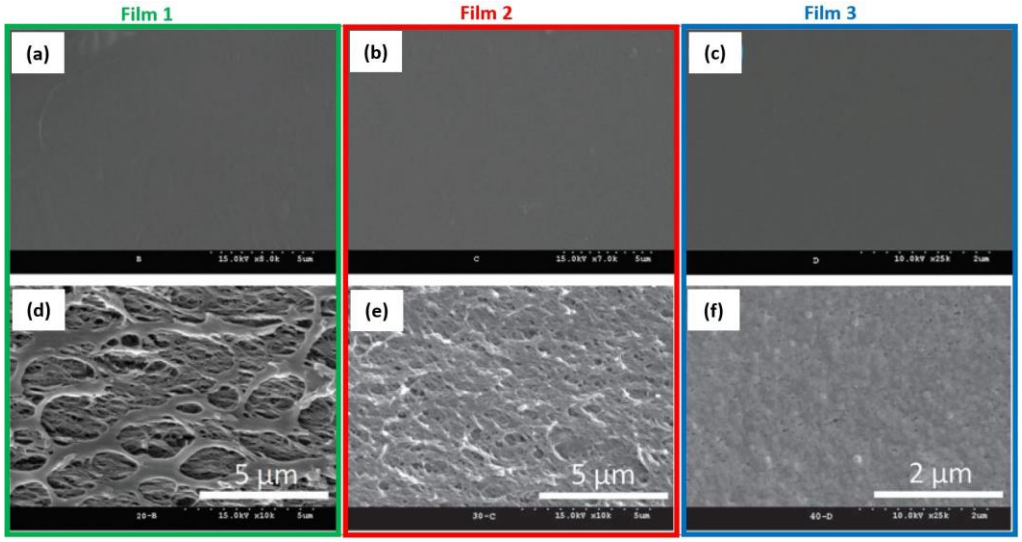


FIGURE 1. 20 – Images MEB des structures du réseau polymère de trois différents films nématique planaire polymérisés. Ces films sont fabriqués avec trois différentes concentration en monomère, croissantes dans le sens du film 1 (images (a) et (b) à gauche) vers le film 3 (images (c) et (f) à droite). a), b) et c) sont les images des surfaces exposées aux UV. Les réseaux formés sont plats, denses, compacts et uniformes. d), e) et f) sont les images des surfaces du côté opposé aux surfaces exposées à l'UV. Les réseaux formés sont poreux et la taille des pores diminue avec l'augmentation de la concentration [64].

De nombreuses études ont été menées autour de la morphologie du réseau polymère dans un milieu cristal liquide (CL). Le contrôle de la rigidité du film en fonction de la concentration en monomère [64], revient au contrôle de la morphologie du réseau polymère et donc de la séparation de phase. La FIGURE 1. 20 montre les images MEB de la formation de structure asymétrique du réseau polymère le long de l'épaisseur de chaque film nématique planaire uniforme avant irradiation UV. La structure asymétrique présente une compétition entre la polymérisation et la phase de séparation : la surface exposée à l'UV polymérise en premier et fait pousser le cristal liquide vers la surface opposée. Cela suggère la formation d'un réseau dense et compact au niveau exposé à la lampe UV et d'un réseau poreux vers la surface du côté qui lui est opposée. L'augmentation du pourcentage en monomère dans le mélange, augmente le nombre de molécules réactives et par conséquent réduit la quantité de molécules cristal liquide non réactives. Cela entraîne la diminution de la taille moyenne et du nombre de pores dans le réseau polymère (ce qui densifie le réseau) et ainsi l'augmentation de la rigidité du film.

1.4.2 Colloïdes dans les cristaux liquides

Les mélanges de colloïdes et cristaux liquides ont été beaucoup étudiés depuis presque 20 ans, les colloïdes ayant été d'abord plus étudiés étant donné qu'on peut les observer directement par microscopie optique, ce qui n'est pas le cas des nanoparticules. Ces dernières sont finalement assez difficile à étudier, il faut en général combiner de multiples expériences, bien que leur applications potentielles, soient probablement plus intéressantes, de façon générale.

Les colloïdes dispersés dans les cristaux liquides peuvent réduire l'énergie du système en remplaçant le cœur d'une déformation ou d'un défaut. Dans un nématique non perturbé par exemple, aucun défaut n'est présent pouvant être remplacé par le colloïde. L'ancrage des molécules cristal liquide se produit alors à l'interface de la particule, imposé par le surfactant qui entoure la particule. Selon le type d'ancrage, si le colloïde est suffisamment gros, de diamètre au moins de l'ordre de la centaine de nanomètres, il se crée différents types de défauts topologiques qui contrôlent l'organisation finale des micro-colloïdes (FIGURE 1. 21) [67]. Lorsque l'ancrage autour de la particule sphérique est homéotrope fort et infini, le colloïde est équivalent à un défaut de symétrie radiale de charge topologique $s = \pm 1$ (FIGURE 1.11). Pour cet ancrage, il y a deux possibilités de déformations. L'une est dite « hedgehog », où un défaut

se crée à proximité de chaque particule et l'ensemble colloïde-défaut ponctuel hyperbolique, semblable à l'électrostatique pour une interaction type dipôle-dipôle, a une charge totale nulle. L'autre type de déformation possible est appelé « saturn ring », où un anneau de disinclinaison entour le colloïde formant par l'ensemble colloïde-défaut de ligne (anneau de saturne) un quadripôle élastique. Pour un ancrage planaire à la surface du colloïde, deux défauts situés aux deux pôles du colloïde sont présents et sont appelés « boojums ».

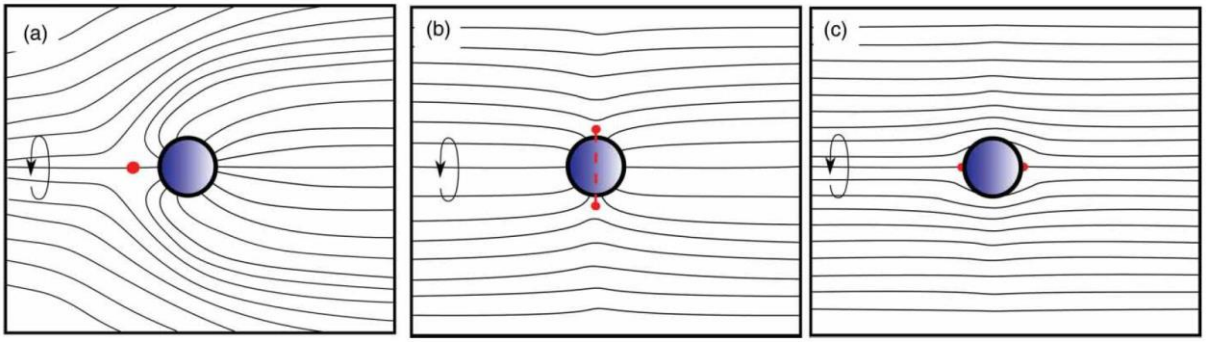


FIGURE 1. 21 – a),b) Schéma représentant la déformation du champ directeur nématique initialement uniforme, induite par une microsphère à ancrage homéotrope. Les défauts induits par le colloïde sont indiqués en rouge. a) Structure dipolaire formée avec un défaut hedgehog hyperbolique. b) Structure quadripolaire formée avec un anneau de saturne entourant la particule. c) Structure quadripolaire résultant d'un ancrage planaire sur la microsphère. Deux défauts de type « boojums » se forment à la surface de la particule [52].

Dans les cellules cristal liquide dans lesquelles des billes de silice sont enfermées, on peut jouer sur l'épaisseur de la cellule pour induire un défaut ponctuel hyperbolique (hedgehog) ou un défaut de ligne (saturn ring). L'auto-assemblage des particules diffère selon la situation. Dans le mode dipolaire, une interaction attractive entre les particules conduit à la formation des chaînes de particules, parallèles à l'alignement nématique, séparées les unes des autres par les défauts hyperboliques. Dans le mode quadripolaire, une barrière de répulsion latérale est mise en évidence séparant entre les structures en réseaux stables formées par des chaînes perpendiculaires à l'alignement nématique dans le cas de défaut type anneau de saturne qui entoure chaque colloïde et par des chaînes inclinées à l'alignement dans le cas de défaut type boojum.

Par ailleurs, mise à part l'ancrage à la surface du colloïde, la taille est également un paramètre important imposant le type de déformation ou de défauts qui sera responsable de la création de l'organisation des particules. Les nanoparticules étant beaucoup plus petites que les colloïdes, elles interagiront de manière différente avec le cristal liquide. Lorsque la taille des particules est suffisamment grande (supérieur à 500 nm), le comportement de ces dernières

diffère selon le type d'ancrage qu'elles induisent : un ancrage homéotrope crée souvent de plus grandes déformation qu'un ancrage planaire. Néanmoins, en situation d'ancrage fort, même avec de petites tailles d'environ 50 nm, voire même 20 nm, les particules peuvent induire des distorsions dans le CL [68]. Lorsque la taille des particules devient du même ordre de grandeur que les dimensions moléculaires des cristaux liquides (particules de taille en-dessous d'environ 10 nm), la notion d'ancrage perd de son sens [69]. L'ordre des molécules cristal liquide à la surface des nanoparticules va évoluer vers un régime désordonné. Le type du désordre dépend de la nature des ligands organiques à la surface des particules. Les particules avec des ligands qui induisent un équivalent d'un ancrage planaire créent communément moins de désordre que celles avec des ligands qui induisent un ancrage homéotrope. Les particules sans ligand induisent également moins de désordre dans la matrice mais s'agrègent facilement. Il devient alors difficile d'ordonner ou de structurer une auto-organisation de ces nano-objets.

Par ailleurs, il a été mis en évidence que les distorsions au sein du cristal liquides attirent les petites particules, de même que celles de plus grandes tailles. Elles remplacent ces zones distordues et réduisent l'énergie élastique. Il a été montré que des nanoparticules sont capables d'être piégées par des défauts crées par des microparticules (les défauts sont autour de la taille de la microparticule, comme par exemple les défauts de type hedgehog ou saturn ring) [70,71]. Le gain élastique de remplacement de la distorsion élastique par la présence de la nanoparticule est approximé comme $4K\pi R^3/3D^2$, avec K, la constante de déformation élastique , R le rayon de la nanoparticule et D, la distance au centre de courbure du cristal liquide. Pour stabiliser et contrôler une auto-organisation, il faut privilégier un coût en énergie aussi élevé que possible. Il a été montré que les dislocations et les disinclinaisons sont de bons candidats pour le piégeage des particules, encourageant un fort gain en énergie par leurs remplacements [52]. Cependant, pour la stabilité de la phase cristal liquide, la particule devrait être de taille moins large que le cœur de défaut désordonné. Dans le cas où la taille dépasse le cœur de défaut, l'ancrage de la particule doit être très faible puisqu'il est susceptible de déformer la matrice. L'alignement des nanoparticules dans une direction particulière en moyen de défauts de taille supérieure ou d'environ la taille de la nanoparticule devient possible. Nous avons utilisé cette approche pour contrôler l'auto-organisation des particules de quelques nanomètres de diamètre en contrôlant la formation et l'orientation de défauts dans les cristaux liquide, notamment en utilisant les stries huileuses smectiques [40] afin de créer des chaînes de nanosphères d'or toutes parallèles les unes aux autres [72]. IL a été mis en évidence le piégeage de ces nanosphères dans le cœur des dislocations smectiques, qui est du même ordre de grandeur ou plus petit que le diamètre

des nanoparticules [45,72]. En utilisant des nanorods fuorescents, l'orientation des nanorods dans les défauts topologiques a été confirmée et étendue à grande échelle en utilisant ces réseaux de dislocations smectiques [73]. Par ailleurs, une anisotropie induite par les nanoparticules a été observée dans des matrices cholestérique hybride. Nous détaillerons ces travaux dans le paragraphe suivant consacré à la texture en modulation sur laquelle portent les chapitres 4 et 5.

Nous nous sommes intéressés au sein de notre équipe aux films hybrides cholestériques / GNPs. Ces systèmes sont entre deux ancrages antagonistes dont l'un est planaire *unidirectionnel*, l'autre homéotrope. Une texture en modulation est alors observée pour le cholestérique. L'idée était de mener cette étude en déposant la solution de nanoparticules de taille 20 nm sur le film chauffé à 55°C [74] , le but étant de créer de nouveaux types d'auto-organisations de nanoparticules, mais aussi de comprendre d'un point de vue fondamental comment des déformations essentiellement élastiques vont déterminer des auto-organisations de nanoparticules. La modulation est préservée après l'incorporation des GNPs, également visibles sans agglomérats par microscopie optique. Néanmoins, la période de modulation a augmenté de 12,4 µm à 15 µm pour un film d'épaisseur égale à 12 µm. A forte concentration en nanoparticules, des agrégats anisotropes se sont formés proches de l'interface avec l'air. Ils sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un substrat après évaporation du CL. Leur présence a été aussi démontrée par l'observation d'un fort décalage de la résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) vers les grandes longueurs d'onde, présentant une sensibilité à la polarisation de la lumière incidente et confirmée par des simulations DDA.

Une autre méthode a été utilisée pour incorporer les nanoparticules dans le CL qui consiste à doper le cholestérique avec des GNPs plus petites en suspension dans un solvant (le toluène) [75]. Les nanoparticules sont de taille 4,2 nm et avec des ligands de dodecanethiols greffés à leurs surfaces. Le film d'épaisseur environ 12 µm est chauffé à 55°C pour accélérer l'évaporation du solvant. La texture cholestérique est préservée sans aucune modification de la période de modulation. Le pas de l'hélice n'est pas affecté. La seule modification observée par microscopie optique est un changement de couleur sur de larges zones, couvrant plusieurs stries, de taille supérieur à 500 x 500 mm^2. A l'échelle de la nanoparticule, des aiguilles de longueurs supérieures à 50 nanoparticules et de largeurs inférieures à 5 nanoparticules sont démontrées par une LSPR anisotropes selon deux polarisations de la lumière et par AFM après évaporation du CL. Les maximums de la résonance plasmons sont décalés vers les grandes longueurs d'onde, mettant en évidence une compression forte entre nanoparticules, menant à un rapprochement entre nanoparticules induit par la matrice cristal liquide. Le décalage de la

résonnance est plus fort pour les nanoparticules de 20 nm, mais associé à un gap entre nanoparticules proche pour les deux types de nanoparticules, le décalage étant aussi lié au diamètre des nanoparticules.

Il est donc observé deux types de structures, agrégats et aiguilles, mais l'origine physique de ces structures et leur lien avec la texture cholestérique n'est pas compris. C'est dans ce cadre que j'ai démarré ma thèse, avec des tailles de nanoparticules intermédiaires, de 5,84 nm, pour varier la concentration et comprendre comment les déformations élastiques du film cholestérique vont induire des auto-organisations de nanoparticules données et des propriétés optiques associées.

1.4.3 Colloïdes dans les matrices polymérisées

Lors de la polymérisation, non seulement les structures cristal liquide peuvent être figées, mais également la matrice polymérisée peut bloquer les impuretés piégées telles que les particules [27,55]. Il a été montré qu'un réseau bidimensionnel de particules polymérisées dans une matrice nématique peut être conservé jusqu'à une température supérieure à 150°C (FIGURE 1. 22) tandis que le système de cristaux liquides environnant passe à l'état isotrope [56]. Cela se produit parce qu'il y a deux températures de transition : la transition nématique – isotrope associée au cristal liquide nématique confiné à l'intérieur du squelette polymère, et la transition attribuée au réseau polymère désordonnée. L'organisation des particules est enfermée et figée par la matrice polymérisée, indépendamment de la transition nématique – isotrope, qui elle-même est augmentée de 35°C à ~65°C en présence des particules et de la matrice polymérisée.

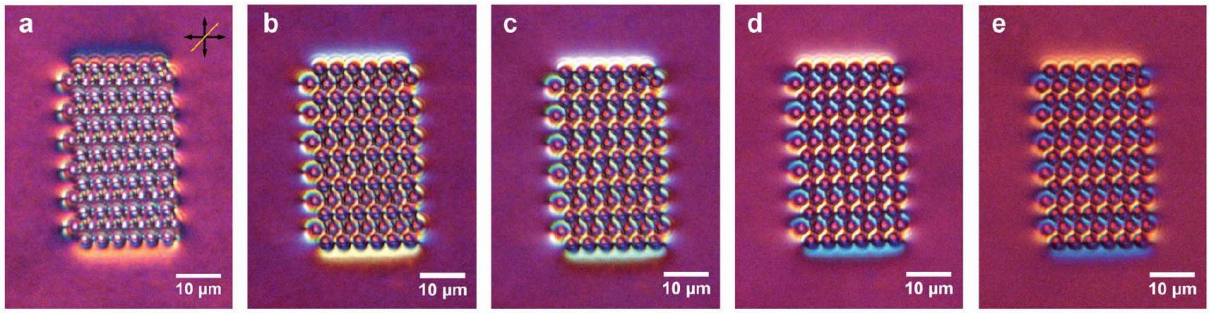


FIGURE 1. 22 – Images de microscopie optique d'un réseau bidimensionnel de micro-colloïdes stables à de différentes températures dans une matrice nématique polymérisée. a) à 47°C, b) à 71°C, c) à 92°C, d) à 133°C et e) à plus que 150°C [56].

La polymérisation des cristaux liquides facilite ainsi la stabilisation des réseaux de colloïdes, initialement induite par les textures cristal liquide. Les premiers travaux sur l'utilisation des cristaux liquides polymérisables pour auto-organiser des colloïdes ont montré le piégeage des nanoparticules observé dans les lignes de disinclinaison d'une texture en stries cholestériques vérifiées [76,77].

1.4.4 Cas des nanoparticules dans des cholestériques

Nous présentons les travaux précurseurs consacrés à l'étude des nanoparticules dans les cristaux liquides cholestériques polymérisés (nématiques dopés avec des agents chiraux qui entraînent des rotations hélicoïdales aux directeurs). Nous commençons par présenter les travaux pionniers, menés par le groupe de Mitov [76], qui montrent l'organisation des nanoparticules (de platine) de taille 9 nm à l'échelle macroscopique dans un CLC en fingerprint. C'est une texture entre deux ancrages antagonistes dont l'un est planaire *dégénéré*. La technique qu'ils ont utilisée consiste à mélanger les nanoparticules avec le polymère cristal liquide qui sera par la suite figé dans sa texture cholestérique (existante à haute température), gardée en mémoire à l'état vitreux à température ambiante.

Les auteurs ont découvert que les nanoparticules de platine forment des rubans périodiques qui imitent la texture en fingerprint du film cholestérique en ancrage dégénéré [76,78]. Les nanoparticules semblent préférentiellement se localiser dans les parties où l'orientation des molécules de cristal liquide est parallèle au plan du film, au lieu des parties où les molécules lui sont perpendiculaires. Une coupe transversale de ce film, étudiée par microscopie électronique en transmission (MET), montre que les nanoparticules sont poussées vers les deux interfaces (FIGURE 1. 23. c) [77]. Les particules sont dispersées sans motif visible à l'interface avec le substrat. Néanmoins, à l'interface avec l'air, elles se trouvent là où elles imitent la structure en fingerprint en formant une nouvelle structure hélicoïdale avec une plus grande périodicité. La distance entre les rubans de nanoparticules est corrélée à la chiralité moléculaire et donc au pas hélicoïdal cholestérique. Elle peut être ajustée en modifiant les proportions initiales des mésogènes chiraux ou achiraux.

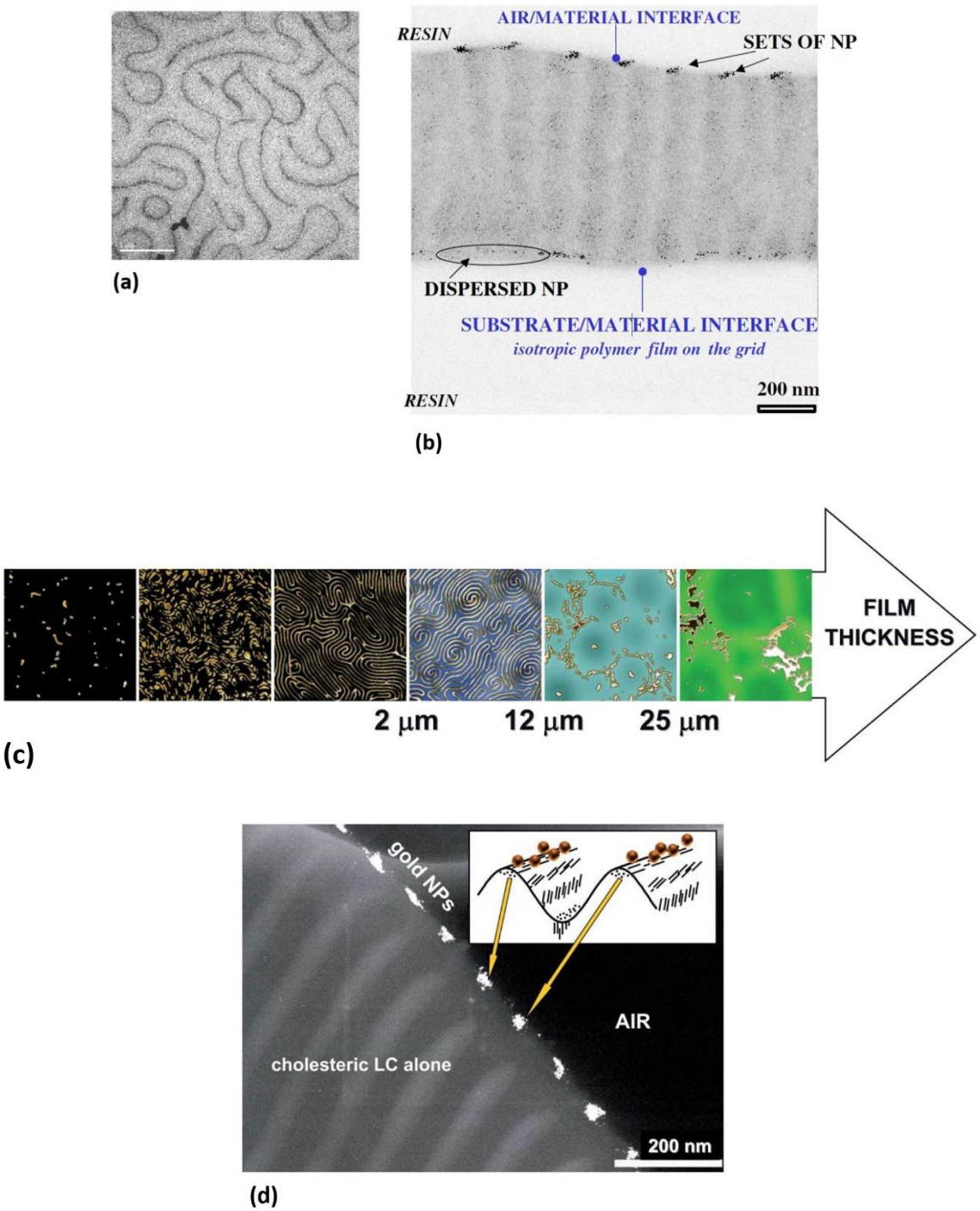


FIGURE 1. 23 – Films cholestériques frustrés entre deux ancrages antagonistes homéotrope et planaire dégénéré dopé avec des nanoparticules. (a) Organisation des nanoparticules structurées en rubans qui imitent la texture en fingerprint étudiée par MET [77]. (b) Coupe transversale du système étudiée par MET montrant que la plupart des nanoparticules (NPs) sont rejetées à proximité des deux interfaces. Des groupements espacés de NPs sont présents à l'interface avec l'air. Cependant, des NPs sans motif visible sont dispersées à l'interface avec le substrat [77]. (c) Dépendance des motifs d'organisation des GNPs avec l'épaisseur [79]. Schéma en lien avec la coupe transversale par MET montrant la relation entre la position des nanoparticules à la surface libre et l'orientation moléculaire cholestérique [79].

Des travaux de la même équipe ont montré que le dopage avec des nanoparticules d'or (GNPs), de tailles 3 nm, conduit également à leur organisation à grande échelle [79]. Le mélange GNPs / CLC se fait en présence d'un solvant (le toluène). Selon l'épaisseur du film et en lien avec la texture cholestérique qui varie avec l'épaisseur, ils se réalisent différents types d'auto-organisation de GNPs. La formation des motifs va rentrer en compétition avec l'agrégation entre particules (FIGURE 1. 23. b). Pour des épaisseurs fines, l'auto-assemblage s'initie par l'apparition de petits groupements de GNPs qui se connectent entre eux pour former un réseau régulier et périodique identique à une texture en fingerprint et ce, lorsque le film atteint 2 µm. Au-delà de cette épaisseur, et jusqu'à 12 µm, un réseau en double spirale est formé. A partir des 25 µm, une texture en anneaux centrés dominée par de gros agrégats se forme. La localisation préférentielle des nanoparticules est reliée aux endroits où les molécules sont planaires. Ces endroits se trouvent au sommet des ondulations à la surface libre du film (FIGURE 1. 23. c).

1.4.5 Conclusion

Dans cette dernière partie nous avons présenté quelques travaux traitant des problématiques spécifiques des cristaux liquides / nanoparticules / polymères. Comme nous l'avons dit dans la section 1.4.2, au sein de notre équipe nous avons mis en évidence une auto-organisation anisotrope induite par les nanoparticules [74,75] dans les matrices cristal liquide cholestérique élastiquement déformées [46]. Nous avons vu en section 1.4.4, qu'il est possible de visualiser des nanoparticules organisées dans la matrice cholestérique (polymère cholestérique) vitrifiée. Il s'agit dans notre travail de comprendre comment a lieu l'auto-organisation dans les matrices cholestériques déformées entre deux ancrages antagonistes aux deux interfaces, stabilisées par polymérisation après l'incorporation de monomères (chapitres 4 et 5). Nous allons donc étudier également l'auto-organisation des nanoparticules dans les matrices nématiques en lien avec leurs propriétés optiques (chapitre 3) pour comprendre la différence avec la matrice cholestérique avec déformations élastiques et pour comprendre l'origine des auto-organisations formées, en lien avec les propriétés optiques induites. Le cholestérique étant notre même nématique dopé par un agent chiral, nous comparerons comment les cristaux liquides et les nanoparticules interagissent dans les deux différentes matrices.

Par ailleurs, en raison de la haute efficacité du piégeage des nanoparticules par des défauts topologiques cristal liquide [40,45,72,73,80,81], il est à la fois intéressant et potentiellement utile de comprendre comment les structures cristal liquide présentant des défauts topologiques

peuvent être polymérisées. Ceci est particulièrement approprié pour les stries huileuses smectiques, compte tenu de leur structure capable d'organiser des nanoparticules en chaînes simples avec des propriétés optiques fortement anisotropes [45,72,73,81]. L'étude des stries huileuses smectiques stabilisées par polymérisation sera présentée dans le chapitre 6.

Chapitre 2

Les nanoparticules d'or

Les plasmons sont des ondes quantifiées dans un ensemble d'électrons mobiles, qui ont lieu lorsqu'un grand nombre de ces électrons sont perturbés de leurs positions d'équilibre. Le plasmon a été définie suite aux électrons présents dans le gaz de plasma classique. Comme il est connu, le plasma est composé des électrons délocalisés extrêmement actifs qui se déplacent librement dans le volume contrairement aux noyaux atomiques (plus précisément les cations) se déplaçant peu autour d'une position d'équilibre.

Dans un métal, un plasmon est une oscillation d'un ensemble d'électrons mobiles dénommés plasma quantifiée ou quantum plasma, correspondant à des transitions électroniques. Ces électrons oscillent à la fréquence plasma. A une certaine énergie, apparaît une résonance, appelée résonance de plasmon. Nous citons les plasmons de volume pour les matériaux massifs et les plasmons de surface pour ceux d'échelle nanométrique. On en distingue les plasmons polaritons ou délocalisés (onde électronique propagative) et les plasmons de surfaces localisés. Lorsque les nanoparticules métalliques sont excitées par un champ électromagnétique, ce dernier provoque l'oscillation des électrons confinés à la surface des nanoparticules. Ce phénomène s'appelle : résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). La résonance est dans le domaine du visible dans le cas des métaux nobles.

Nous nous intéressons par la suite aux nanoparticules d'or (GNPs) pour leurs propriétés optiques originales qui sont directement liées à leur taille, leur forme et leur environnement, en particulier, l'indice du milieu environnant et les autres particules situées à la proximité.

Notre étude consiste à comprendre les modifications apportées aux propriétés optiques des GNPs par les organisations contrôlées par les géométries des matrices cristaux liquides. Pour ce faire nous allons commencer dans ce chapitre par une présentation générale des propriétés optiques des nanoparticules d'or. Ensuite, nous présentons les principales techniques qui nous permettent d'avoir une idée plus complète sur l'organisation des nanoparticules, en l'absence et aussi en la présence du cristal liquide, ainsi que sur leur localisation dans les matrices nématiques et cholestériques. Enfin, nous donnons les caractérisations des GNPs

utilisées pour les travaux de cette thèse. Nous avons choisi d'utiliser des nanoparticules d'or en suspension dans le toluène, stabilisées par des molécules de dodecanethiols.

2.1 Propriétés optiques des nanoparticules d'or

Du fait de leur taille nanométrique, les nanoparticules d'or présentent des propriétés optiques différentes de celles de l'or massif. Nous présentons ici les principales propriétés optiques de ces nanoparticules d'or.

2.1.1 L'or, d'un matériau massif à une nanoparticule

Les matériaux métalliques se spécifient par leurs électrons de conduction qui sont faiblement liés au noyau des atomes. La structure électronique des métaux est caractérisée par une bande de conduction avec des électrons libres de se déplacer et une bande de valence avec des électrons liés (FIGURE 2. 1). Dans l'état fondamental, la structure électronique des atomes est caractérisée par leur dernière couche électronique partiellement ou totalement remplie.

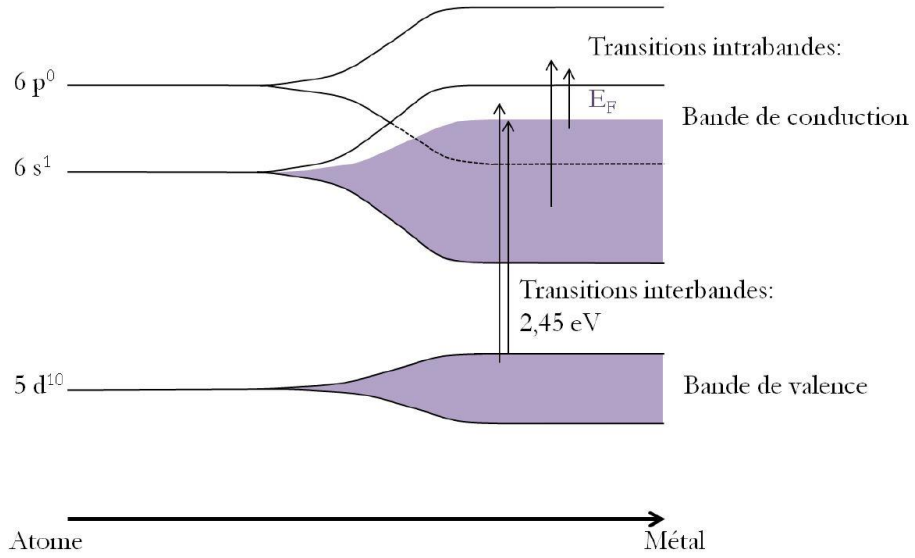


FIGURE 2. 1 – Evolution de la structure électronique d'un atome d'or vers de l'or massif.

Dans le cas de l'atome d'or, la couche de valence est $5d^{10}6s^{1}$. L'or possède donc un électron de conduction par atome (c'est le cas des métaux nobles). La couche 5d évolue en une bande de valence pleine et les deux couches 6s et 6p fusionnent en une bande de conduction partiellement remplie. Au sein de cette dernière, des transitions intrabandes peuvent donc avoir lieu. La différence d'énergie entre les deux parties hautes de la bande de conduction et de

valence est fortement diminuée par rapport à la couche de valence de l'atome. Cette différence correspond à l'énergie d'un photon dans le visible, permettant alors à des transitions interbandes lors de l'absorption d'un photon dans ce domaine.

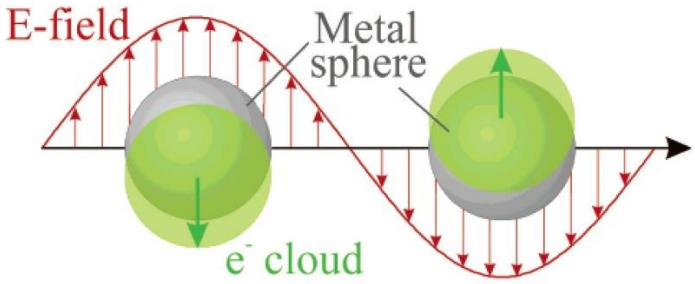


FIGURE 2. 2 – Schéma de l'oscillation du plasmon pour une nanosphère métallique (R<<λ) excité par un champ électrique, montrant le déplacement du nuage électronique par rapport à sa position d'équilibre (déplacement de sens opposé au champ $\vec{E}$ [82].

La réponse optique de l'or à l'excitation par une onde électromagnétique se fera donc principalement à travers les transitions intra- et inter- bandes. Ainsi à l'excitation d'une nanoparticule d'or (structure intermédiaire entre l'atome et le matériau massif), les électrons peuvent se déplacer facilement autour de leur position d'équilibre (FIGURE 2. 2). La fonction diélectrique **ε** de l'or massif permet de caractériser la réponse optique d'une nanoparticule d'or.

On peut écrire **ε** telle que la somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$\varepsilon = \varepsilon_{re} + i\varepsilon_{im} \tag{2.1}$$

Elle est reliée à l'indice de réfraction complexe $N = n + ik$ par :

$$\varepsilon_{re} = n^2 - k^2 \tag{2.2}$$

&

$$\varepsilon_{im} = 2nk \tag{2.3}$$

avec n, l'indice de réfraction réel et k, l'indice de réfraction complexe.

2.1.1.1 Fonction diélectrique expérimentale

La fonction diélectrique de l'or et en particulier, la contribution des transitions interbandes, est communément déterminer par l'ajustement des mesures expérimentales des constantes optiques [83,84].

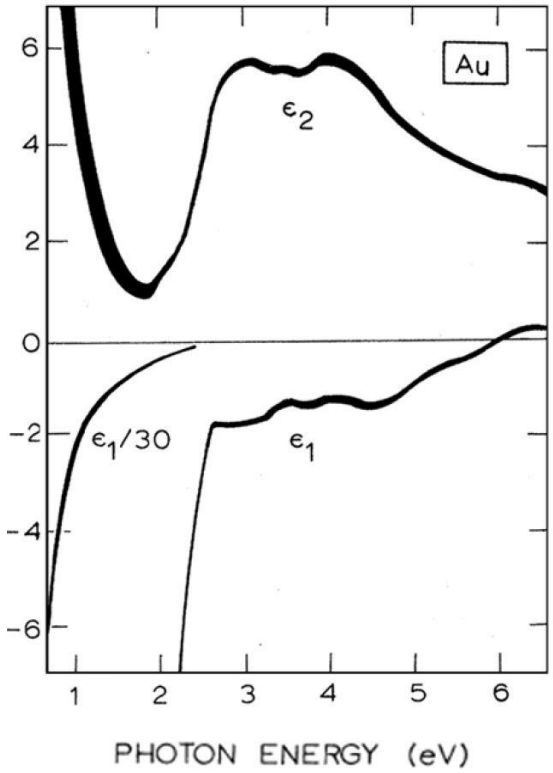


FIGURE 2. 3 – Fonction diélectrique de l'or : La partie réelle (en bas) et imaginaire (en haut) ont été déterminées via les mesures des constantes optiques [83].

La fonction diélectrique de l'or présentée dans la FIGURE 2. 3 est déterminée par la mesure des constantes optiques n et k. ε_1 présente la partie réelle et ε_2 la partie imaginaire.

Les contributions interbandes à la fonction diélectrique sont donnée par [14]:

$$\varepsilon^{interbandes} = \varepsilon_{bulk}^{JC} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \tag{2.4}$$

avec :

- ε_{bulk}^{JC}, la constante diélectrique déterminée par Johnson et Christy

- ω, la fréquence excitatrice du champ électromagnétique

- Γ, le taux de collision défini, dans le cas où, le métal est considéré comme un gaz d'électrons de conduction et d'un réseau ionique. Les électrons rentrent en collisions élastiques avec le réseau avec un temps de relaxation τ, définit par :

$$\tau = \frac{l_{lpm}}{v_f} \tag{2.5}$$

l_{lpm}, le libre parcours moyen d'un électron entre deux collisions (électrons-phonons)

et v_f, la vitesse de Fermi.

Le taux de collision est définit, tel que : $\Gamma = \tau^{-1}$

- ω_p, la fréquence plasma, qui s'écrit :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}} \tag{2.6}$$

avec n_e, la densité des électrons de conduction et ε_0, la permittivité du vide.

2.1.1.2 Fonction diélectrique modifiée pour une nanoparticule

Dans le cas réel, plusieurs paramètres (tels : la taille, la forme, la composition chimique des ligands, etc...) dépendants de la nanoparticule peuvent influencer sur la réponse optique, ce qui rend difficiles leurs ajustements afin d'aboutir directement à la modélisation de la fonction diélectrique de la nanoparticule d'or. C'est pour cela, nous avons modélisé en premier la fonction diélectrique de l'or massif. Nous imaginons maintenant que les nanoparticules sont de taille inférieure au libre parcours moyen des électrons ($2R<l_{lpm}$). Dans ce cas, le taux de collision va être affecté et doit être modifié. On écrit alors [14]:

$$\Gamma(R) = \Gamma_{bulk} + \frac{A v_f}{R} \tag{2.7}$$

Où A est un paramètre phénoménologique lié principalement à la taille et à la forme de la nanoparticule. Dans le cas idéal d'une sphère parfaite dont une diffusion isotrope a lieu dans toutes les directions de l'espace, A est égal à l'unité. Dans les calculs numériques A change au cas par cas en fonction des phénomènes physiques impliquant sa modification [85,86]. Il devient donc un paramètre empirique [87,88].

La fonction diélectrique modifiée permettant de décrire la réponse optique d'une nanoparticule soumise à un champ électrique, s'écrit finalement comme [82,89,90] :

$$\varepsilon_{NP} = \varepsilon_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_{bulk})} - \frac{\omega_p^2}{\omega\left(\omega + i\left(\Gamma_{bulk} + \frac{Av_f}{R}\right)\right)} \tag{2.8}$$

Les deux premiers termes tiennent compte des contributions interbandes et le dernier terme de celles intrabandes.

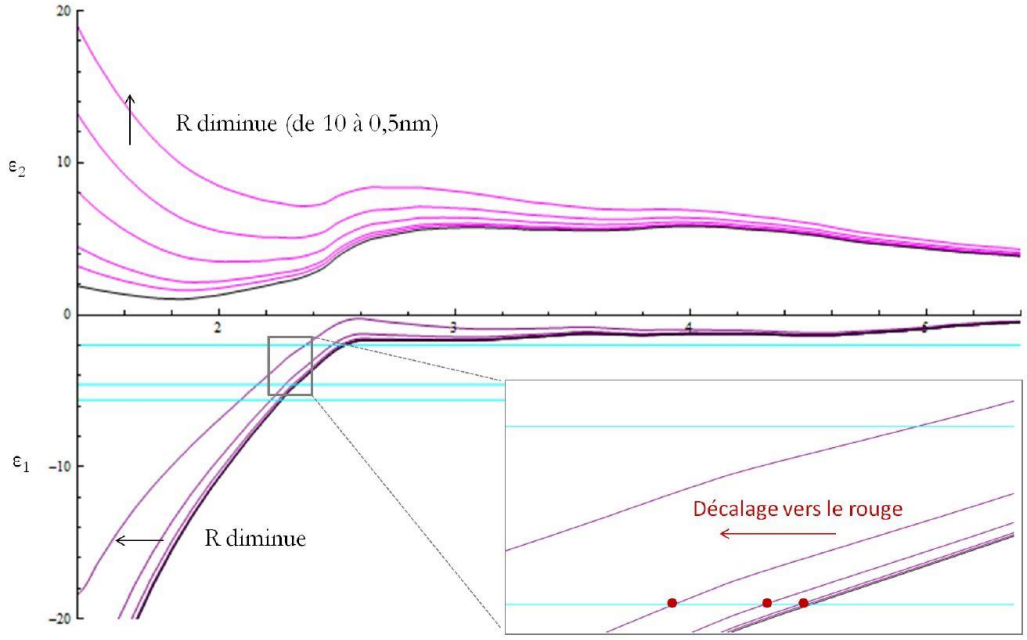


FIGURE 2. 4 – Variation de la fonction diélectrique avec le rayon R (allant de 10 à 0,5 nm) de la nanoparticule d'or. L'image encadrée est un agrandissement pour la partie réelle, autour de la résonance pour un indice du milieu égale à 1,52 : Un décalage vers les grandes longueurs d'ondes (basses énergies) apparaît lorsque R diminue. La courbe en noir est la fonction diélectrique de l'or massif d'après Johnson et Christy [83].

2.1.2 Interaction nanoparticule d'or avec la lumière : polarisabilité et résonance de plasmon de surface localisé (LSPR)

Une onde lumineuse interagissant avec une nanoparticule peut être absorbée ou diffusée. L'atténuation de cette onde par les phénomènes d'absorption et de diffusion est définie par l'extinction. L'interaction est caractérisée par les sections efficaces (ou les rendements) d'extinction, d'absorption et de diffusion, qu'on définit respectivement par σ_{ext}, σ_{abs}, σ_{dif}. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont définies comme le rapport de la puissance

absorbée et diffusée respectivement dans tout l'espace sur le flux d'énergie incidente par m^2. La section efficace d'extinction s'écrit :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \tag{2.9}$$

Les trois sections efficaces peuvent être prédites par la théorie de Mie dans le cas d'une nanoparticule sphérique homogène, qui fournit la solution exacte des équations de Maxwell. Cette théorie a ensuite été étendue vers d'autres formes de particules non homogènes. Ainsi, des approximations sur la taille des particules, qui doit être très petites devant la longueur d'onde d'excitation de la lumière, sont prises en considération pour alléger le calcul.

Approximation quasistatique

Dans le cas particulier de l'approximation quasistatique ou dipolaire, la taille de la particule **R** est très inférieure à la longueur d'onde (FIGURE 2. 5). On considère que cette nanoparticule est une sphère conductrice isolée dans un milieu diélectrique (non absorbant) soumis à un champ électrique $\overrightarrow{E_0}$. L'amplitude du champ vu par la particule est alors supposée comme constante dans tout l'espace (la nanoparticule noyée dans un milieu environnant). Ce champ est néanmoins dépendant du temps et les électrons de conduction vont osciller à la fréquence excitatrice de l'onde électromagnétique incidente. On considère qu'à chaque instant t, le champ est uniforme à l'intérieur de la sphère. Les électrons sont confinés sur l'interface nanoparticule - milieu environnant, venant du fait que ces deux derniers ayant des permittivités différentes. Le déplacement du nuage de charge d'électrons de conduction par rapport au noyau induit un champ dépolarisant de sens opposé au champ d'excitation incident (FIGURE 2. 2). La particule agit alors comme un dipôle radiatif oscillant à la fréquence excitatrice ω.

Nous cherchons à déterminer le champ interne $\overrightarrow{E_{int}}$ et le champ externe $\overrightarrow{E_{ext}}$ à la particule dans les coordonnées sphériques. On se place dans un repère cartésien centré sur la nanoparticule sphérique. $\overrightarrow{E_0}$ étant un champ statique polarisé linéairement, on écrit : $\overrightarrow{E_0} = E_0\overrightarrow{e_z} = E_0(\cos\theta\,\overrightarrow{e_r} - \sin\theta\,\overrightarrow{e_\theta})$. D'après les équations de Maxwell, on a :

$$\overrightarrow{E_{int}} = -\vec{\nabla}\Phi_{int}(r,\theta) \tag{2.10}$$

&

$$\overrightarrow{E_{ext}} = -\vec{\nabla}\Phi_{ext}(r,\theta) \tag{2.11}$$

avec Φ_{int} et Φ_{ext}, les potentiels scalaires intérieur et extérieur respectivement.

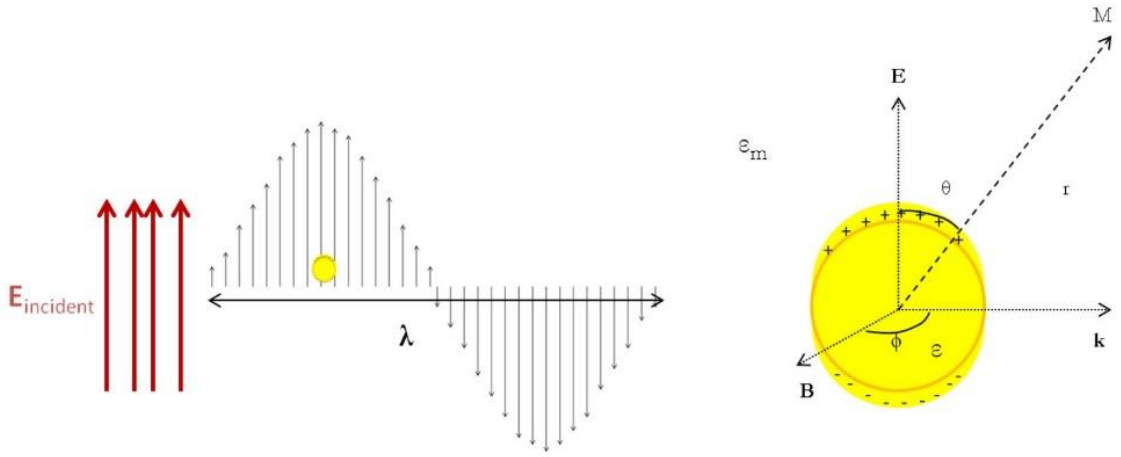


FIGURE 2. 5 – Schéma d'une nanoparticule d'or de taille très inférieure à la longueur d'onde soumise à un champ électrique.

Les solutions de l'équation d'onde calculées, en tenant compte de la symétrie sphérique du système et les conditions aux limites de continuité des composantes du champ électrique à l'infini, à l'interface et à l'intérieur de la sphère, s'écrivent finalement :

$$\Phi_{int} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos\theta \tag{2.12}$$

&

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos\theta + R^3 E_0 \frac{\cos\theta}{r^2} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \tag{2.13}$$

avec E_0, le module du champ électrique, ε, la permittivité de l'or et ε_m, la permittivité du milieu homogène environnant.

Le champ extérieur total est la résultante du champ incident et du champ créé par le dipôle induit au niveau de la particule. Le deuxième terme de l'équation (Eq. 2.13), nous rappelle le potentiel créé par un dipôle ponctuel $\vec{p}$ à une distance r, donné par :

$$\Phi = \frac{\vec{p}.\vec{r}}{4\pi\varepsilon_m r^3} = \frac{p\cos\theta}{4\pi\varepsilon_m r^2} \tag{2.14}$$

On réécrit alors le potentiel tel que :

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos\theta + R^3 E_0 \frac{\mathrm{p}\cos\theta}{4\pi\varepsilon_m r^2} \tag{2.15}$$

Le dipôle ponctuel $\vec{p}$ est déterminé à partir de l'égalité entre l'équation (Eq. 2.13) et (Eq. 2.15) :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_m R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \overrightarrow{E_0} = \varepsilon_m \alpha \overrightarrow{E_0} \tag{2.16}$$

α est la polarisabilité statique qui s'écrit finalement comme :

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \tag{2.17}$$

Il est donc possible de s'apercevoir que cette polarisabilité sera maximale lorsque :

$$\varepsilon = -2\varepsilon_m \tag{2.18}$$

Dans le régime quasistatique, les fonctions diélectriques de la sphère et du milieu sont remplacées par leurs fonctions diélectriques dépendant de la fréquence, $\varepsilon(\omega)$ et $\varepsilon_m(\omega)$.

La section efficace d'extinction σ_{ext} est donnée par :

$$\sigma_{ext} = \frac{8\pi^2 R^3}{\lambda} \frac{(\varepsilon_m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \tag{2.19}$$

où ε_1 et ε_2 sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la nanoparticule d'or.

La section efficace est maximale lorsque $[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2$ est minimale et donc :

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \tag{2.20}$$

Cette condition est celle de la résonance, notamment atteinte lorsque l'énergie d'oscillation du plasmon de surface localisé correspond à l'énergie du champ incident.

2.1.3 Les paramètres influençant la résonance de plasmon de surface localisé des nanoparticules d'or

2.1.3.1 Influence du milieu entourant une nanoparticule isolée

La résonance dépend du milieu entourant la particule. D'après l'équation (Eq. 2.20), on voit que la permittivité du milieu joue un rôle important dans la détermination des conditions de résonance. Par conséquent, une augmentation de l'indice du milieu environnant aboutit à une diminution de la partie réelle de la fonction diélectrique de la nanoparticule d'or. Cela conduit, comme le montre la FIGURE 2. 3, à un décalage vers le rouge du maximum de la résonance.

2.1.3.2 Influence de la forme d'une nanoparticule

Dans le cas où la forme de la nanoparticule est sphéroïde ayant trois demi-axes différents, la polarisabilité sera différente selon chacun des trois axes. Contrairement à la particule sphérique ayant une seule résonance de plasmon de surface localisé (LSPR), la particule sphéroïdale présente alors trois LSPR, une pour chaque axe : à l'axe le plus court correspond la LSPR de longueur d'onde la plus faible et à l'axe le plus long correspond la LSPR de longueur d'onde la plus grande. Lorsque la dimension d'un axe augmente par rapport aux autres un décalage vers le rouge apparaît.

2.1.3.3 Influence de la taille d'une nanoparticule

La taille de la nanoparticule est un paramètre qui gouverne indirectement la condition de résonance. La polarisabilité (Eq. 2.17) ainsi que l'extinction (Eq. 2.19) dépendent de la fonction diélectrique de la nanoparticule d'or qui dépend elle-même du rayon de la particule (Eq. 2.8). D'après l'équation 2.7, le taux de collision Γ augmente lorsque R diminue. Par conséquent et comme le montre la FIGURE 2. 4, la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 augmente, ce qui entraine un élargissement de la résonance et une diminution de l'intensité (Eq. 2.19) et la partie réelle ε_1 induit un décalage vers le rouge du maximum de la résonance lorsque la taille des particules diminue et ce jusqu'à des tailles inférieures à 5 nm. En revanche, pour ces petites tailles, R ne modifie que très peu la position du maximum de la résonance et impacte plutôt sur l'élargissement de la bande d'absorption.

2.1.3.4 Influence des nanoparticules environnantes

Cas du dimère

Dans le cas de deux sphères plongées dans un milieu d'indice n, écartées d'une faible distance par rapport à la longueur d'onde incidente, un couplage électromagnétique est alors observé [95]. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, un champ incident polarisé le long de l'axe du couplage, conduit à un décalage de la résonance vers les rouges qui obéit à une loi en exponentielle décroissante en fonction de la distance entre nanoparticules :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \approx exp\left(-\frac{s/D}{\tau}\right) \tag{2.21}$$

Où λ_0 est la longueur d'onde de résonance de la particule isolée dans le milieu, s est la distance séparant les deux particules, D est le diamètre des particules et τ est le taux de décroissance dépendant de de la taille, la forme et le milieu entourant les particules.

Dans l'approximation dipolaire, nous pouvons calculer le couplage entre deux particules. Soit $\overrightarrow{E_{ext}}$, le champ ressenti par chacune des nanoparticules qui est égale à la somme du champ incident et du champ induit par la particule avoisinante :

$$\overrightarrow{E_{ext}} = \overrightarrow{E_0} + \frac{\xi\vec{p}}{2\pi\varepsilon_m r^3} \tag{2.22}$$

Avec $\xi = 3\cos\theta_1\cos\theta_2 - \cos\theta_{1-2}$, avec θ_1 et θ_2, les angles des dipôles associées à chacune des particules par rapport à l'axe du dimère et θ_{1-2} est l'angle entre les deux dipôles [96].

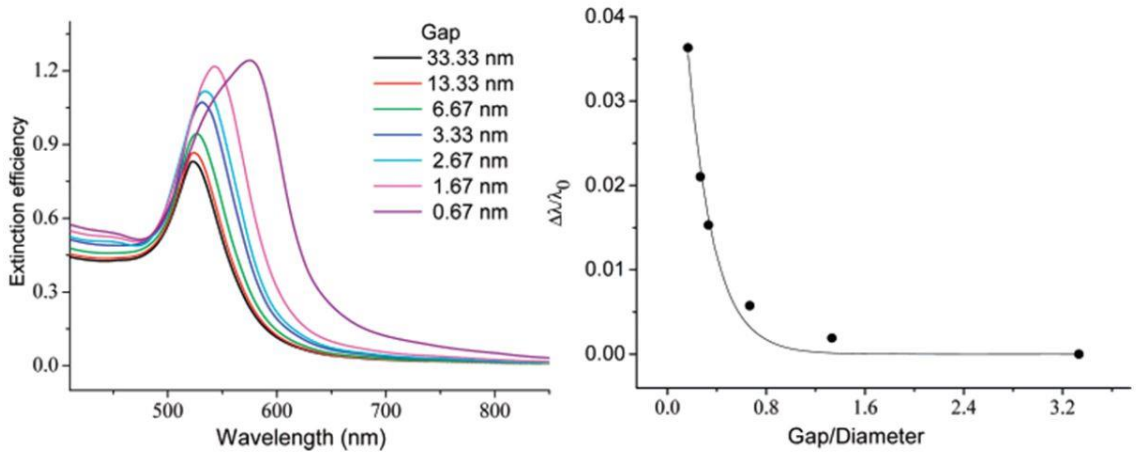


FIGURE 2. 6 – a) Variation du spectre d'extinction des nanoparticules d'or sphériques de taille 10 nm en fonction de la distance bord à bord **s** entre deux particules. b) Décalage de la résonance de plasmon en fonction de **s**. La diminution de l'écart crée un plus fort couplage électromagnétique entre les nanoparticules conduisant à un décalage de la résonance de plasmon vers les rouges ainsi qu' une augmentation de l'intensité [95].

Dans le cas où le champ incident est polarisé le long de l'axe du dimère, le champ externe s'écrit :

$$\overrightarrow{E_{ext}} = \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi r^3}\right)\overrightarrow{E_0} \tag{2.23}$$

Par analogie avec les équations 2 .16 et 2.17, on en déduit la polarisabilité effective pour un dimère [97]:

$$\alpha_{eff\,\parallel} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi r^3}} \tag{2.24}$$

Avec α, la polarisabilité d'une particule isolée et r, la distance centre à centre des particules équivalentes à la somme du diamètre de la particule D et la distance bord à bord séparant le dimère. Le développement de cette formule donne :

$$\alpha_{eff\,\parallel} = \frac{2\pi D^3(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon\left(4 - \frac{D^3}{r^3}\right) + \varepsilon_m\left(8 + \frac{D^3}{r^3}\right)} \tag{2.25}$$

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_m\left(\frac{8\,(s/D+1)^3+1}{4\,(s/D+1)^3-1}\right) \tag{2.26}$$

Ces deux équations montrent la dépendance de la polarisabilité et de la résonance avec la distance. On retrouve la condition de résonance pour une particule isolée lorsque $s \to \infty$. On voit également que la résonance est toujours linéairement proportionnelle à la fonction diélectrique du milieu quand s est maintenue constante. La FIGURE 2. 6 montre que la variation de la distance bord à bord entre deux particules induit une modification de la position du maximum de la résonance ainsi que de l'intensité : quand s diminue, un décalage vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation de l'intensité sont induits.

Dans le cas où la polarisation du champ incident est perpendiculaire à l'axe du couplage, le champ ressenti par une particule s'écrit :

$$\overrightarrow{E_{ext}} = \left(1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right)\overrightarrow{E_0} \tag{2.27}$$

On en déduit la polarisabilité :

$$\alpha_{eff\perp} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3}} \tag{2.28}$$

Une polarisation perpendiculaire à l'alignement des nanoparticules induit à un décalage vers les bleus de la position du maximum de la résonance.

Cas d'une chaîne infinie

Une chaîne est considérée comme infinie lorsque à une certaine distance entre nanoparticules, le couplage électromagnétique sature [74]. Dans une chaîne, il y a une invariance par translation selon l'axe de couplage, donc toutes les nanoparticules considérées comme des dipôles sont égaux.

Pour une chaîne infinie de dipôles identiques, avec une distance interparticulaire constante, le champ ressenti par chaque nanoparticule est égal à la somme du champ incident et le champ induit par ses particules voisines [14,45]:

$$\overrightarrow{E_{ext}} = \overrightarrow{E_0} + \frac{\xi \vec{p}}{4\pi\varepsilon_m R^3} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{n^3}\right) \tag{2.29}$$

Avec $\xi = 3\cos\theta\cos\theta - \cos\theta'$

Pour une polarisation parallèle à l'alignement des nanoparticules dans la chaîne, $\xi = 2$, la polarisabilité s'écrit [45]:

$$\alpha_{\parallel cha} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha S}{4\pi R^3}} \tag{2.30}$$

S est la somme S ≈ 4,8 et R, la somme des deux demi rayons des particules et la distance qui les séparent (R= D+s).

Pour une polarisation perpendiculaire à l'alignement des nanoparticules dans la chaîne,$\xi = -1$, la polarisabilité s'écrit :

$$\alpha_{\perp cha} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha S}{8\pi R^3}} \tag{2.31}$$

Cas d'une monocouche

Un champ polarisé parallèlement au plan de l'organisation bidimensionnelle des nanoparticules conduit à un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la LSPR. Dans le cas d'une monocouche associée à un réseau hexagonal infini, la position du maximum de la résonance est invariante selon les deux directions de la polarisation. En revanche, l'intensité varie en fonction de la densité des nanoparticules dans le réseau.

La polarisabilité peut être calculée de la même manière que pour une chaîne infinie [45] :

$$\alpha_{mon} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha S}{4\pi R^3}} \tag{2.32}$$

Où S ≈ 5,5 représente la somme infinie des dipôles pour une monocouche de type hexagonal en considérant le couplage électromagnétique entre nanoparticules.

2.2 Techniques expérimentales :

Intérêt des techniques utilisées

Nous savons que les cristaux liquides thermotropes se dissolvent facilement dans les solvants organiques. Des études antérieures au sein de notre équipe ont montré que les nanoparticules en suspension dans le toluène se mélangent aisément avec le cristal liquide. Nous disposons d'une poudre de nanoparticules d'or qui peut être dispersée dans divers solvants. Pour nos expériences, nous avons alors préparé une solution mère de ces nanoparticules dispersées dans le toluène de concentration égale à 16,8 $x10^{17}$ GNPs par litre. Nous utilisons des nanoparticules d'or de taille 5,84 nm, enrobées de dodécanethiol.

Nous nous proposons d'étudier des nanoparticules dans les films hybrides cristal liquide purs et polymérisés (chapitres 3 et 4). Avant de commencer cette étude, il est primordial de comprendre leur comportement et leurs propriétés en solution, puis sur le substrat PVA frotté sur verre, que nous utiliserons par la suite pour fabriquer ces films. Pour ce faire, nous avons utilisé un Cary pour la mesure de la solution diluée 10 fois avec du toluène à partir de la solution mère et un deuxième type de spectrophotomètre pour les échantillons sur verre. Nous avons également utilisé la microscopie électronique à balayage pour caractériser l'organisation des nanoparticules sur nos substrats.

La première étape va nous aider à interpréter le comportement des nanoparticules qui vont interagir dans les milieux anisotropes complexes. Dans un premier temps, nous avons essayé de faire ces études sur des échantillons cristal liquide pur. Malheureusement, ces derniers n'étaient pas stables au cours du temps et en fonction de la température. Afin de pallier ces défauts et stabiliser nos échantillons, nous avons pensé à les polymériser. Nous avons développé cette idée pour une polymérisation avec les GNPs. Ainsi, nous avons pu obtenir une stabilisation de la matrice cristal liquide et ouvert le champ à de nouvelles expériences permettant des études fines sans faire disparaître le cristal liquide.

Dans la section suivante, nous présentons les méthodes de préparation des substrats et des films avec GNPs, et de polymérisation, ainsi que le principe de fonctionnement des outils expérimentaux adaptés pour nos systèmes.

2.2.1 Méthode de polymérisation et préparation des échantillons (nématique et cholestérique)

Préparation du substrat PVA frotté sur verre

Pour assurer un dépôt idéal du polymère alcool polyvinyle (PVA) sur la surface d'une lame de verre, il est nécessaire de nettoyer la surface de façon aussi complète que possible. Nous avons alors décidé d'immerger les lamelles maintenues dans un support adéquat dans un conteneur rempli d'une solution aqueuse de soude (NaOH) de densité 1 $mol.L^{-1}$. Le tout est introduit dans un bain à ultrasons induisant des vibrations qui permettent à la soude d'éliminer au maximum les traces des matériaux organiques sur les lames, le support étant utilisé afin d'éviter les rayures sur le verre. Après au moins vingt minutes, on prend individuellement chaque lamelle pour la nettoyer avec de l'acétone, puis de l'éthanol et pour ensuite la rincer avec de l'eau ultra-pure. La dernière étape consiste à évacuer l'eau à l'aide d'un jet d'azote pressurisé pour éviter les traces sur les lames (le séchage dans l'étuve peut laisser des traces de l'évaporation de l'eau) et d'assurer l'élimination des impuretés visibles à la surface du verre. Nous vérifions la validité de nos lames, en l'exposant face à une source lumineuse (observation par transparence).

Une fois les lames nettoyées, on les recouvre d'une solution de PVA. Pour préparer cette solution de concentration massique 0,5 %, nous diluons une quantité de PVA de masse molaire M_w = 85000 – 124000 (acheter sous forme de poudre de chez Sigma-Aldrich) dans de l'eau ultra-pure. L'obtention d'une solution homogène, sans précipitation du PVA, nécessite de chauffer le contenu sur une plaque chauffante avec agitateur magnétique à une température égale à 90°C au minimum. Lorsque la solution revient à la température ambiante, on étale 40 µl sur la lame de taille 18 x 18 mm^2, pour ensuite procéder, au moyen d'une tournette « spin-coting », à une rotation de 60 secondes à 3000 tours par minute et une accélération de 400 tours par minute par seconde. On place ensuite les lames traitées dans une étuve chauffée à 120°C pendant une heure. On note qu'une durée supérieure ne dégrade pas l'état de l'échantillon.

Finalement, afin de tracer la trajectoire des molécules, la méthode consiste à frotter le PVA sur les lames de verre toujours dans la même direction de l'alignement des molécules désirée. Nous utilisons une machine de frottement « rubbing-machine » (FIGURE 2. 7) : la rotation d'un rouleau de velours, dont la hauteur par rapport au support où est fixé l'échantillon

grâce à une pompe à vide, frotte l'échantillon. Cette machine sert à orienter les groupes dipolaires de PVA qui, en retour, vont orienter les molécules du cristal liquide.

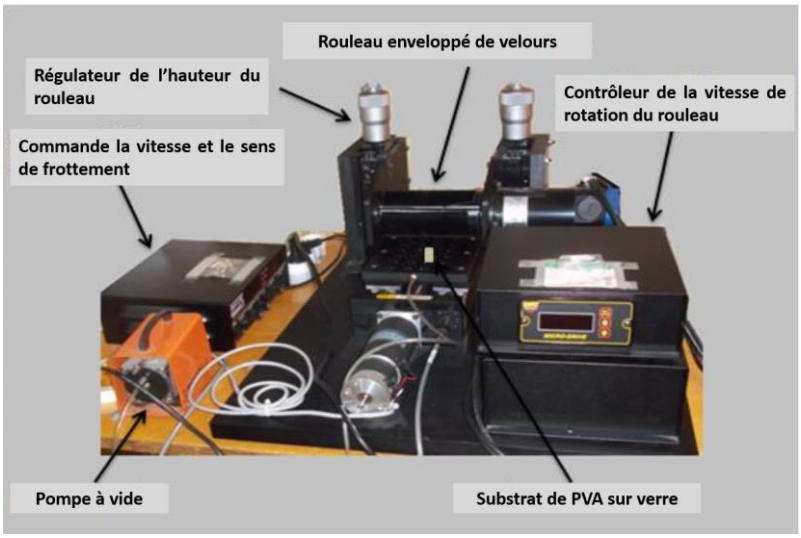


FIGURE 2. 7 – Machine de frottement utilisé pour définir une orientation planaire unidirectionnelle aux molécules.

Préparation des mélanges

La première étape consiste à créer un cristal liquide cholestérique (CLC) à partir d'un cristal liquide nématique (CLN). Le CLC est obtenu en dopant le CLN avec un agent chiral (S-2011, aussi connu sous le nom de MLC-6247 de chez Merck). Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse au mélange cholestérique avec les proportions suivantes :

$$\frac{m_{S-2011}}{m_{5CB}} = 2\%$$

où m est la masse.

Le pas cholestérique est déterminé en fonction du pourcentage chiral (inversement proportionnel). Un pas plus petit est obtenu en augmentant la quantité chirale (Eq. 1.2).

Nous avons seulement décrit comment préparer la solution cholestérique car la solution nématique se compose du 5CB pur.

La deuxième étape consiste à préparer les solutions cristal liquide / monomères. Nous mélangeons les produits suivant avec les deux types de cristal liquide (CL), nématique et cholestérique :

- Un monomère appelé RM257, (1,4-Bis[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene).
- Un photoinitiateur 1-Hydroxycyclohexylphenylketone. (Le monomère et le photoinitiateur seront présentés à la fin de cette section 2.2.1.)
- Un dichlorométhane

La préparation finale contient 30 % de monomère RM257 dans le CL et 4 % de photoiniateur dans le RM257 :

$$\frac{m_{RM257}}{m_{LC}} = 30\%$$

&

$$\frac{m_{photo}}{m_{RM257}} = 4\%$$

On introduit nos produits dans un flacon couvert de papier aluminium afin d'éviter l'initiation de la réaction de polymérisation avec la lumière. On mélange la solution à l'aide d'un petit barreau aimanté pour assurer l'homogénéité du milieu réactionnel. On pèse d'abord une quantité de monomère. Ensuite, on ajoute le cristal liquide avec une seringue pour mieux contrôler la quantité à peser. Puis avec une petite spatule, on ajoute le photoinitiateur. Ensuite, on rajoute une certaine quantité de dichlorométhane, environ 150 µl, qui permet de rincer les produits restant sur les parois du flacon et de bien les mélanger. La dernière étape est de chauffer le tout dans un flacon fermé, à environ 60°C (le dichlorométhane passe de l'état liquide à l'état gazeux) pendant environ 45 min sur une plaque chauffante avec agitateur magnétique, puis de l'ouvrir pour dégager le gaz transformé.

Pour vérifier s'il y a eu une évaporation totale du solvant, on note la quantité initiale avant l'ajout du dichlorométhane puis on vérifie après évaporation si on retrouve à peu près la même quantité. Selon la nécessité d'atteindre des films plus fins (par exemple, pour le cas des cholestériques à pas d'hélice plus petit), de centaines de nanomètres, nous devons contrôler l'évaporation du solvant.

Préparation des films sans ou avec GNPs

Le protocole expérimental est le même pour les cristaux liquides nématique et cholestérique avec ou sans monomère. On dépose 10 µl de la solution CL sur un substrat de PVA frotté sur verre (couvert d'une fine couche d'oxyde d'indium-étain (ITO) pour les échantillons destinés à être visualisés par MEB). D'abord, on réparti la quantité de CL sur la plus large surface possible en partant du centre du substrat. Etant donné que nos cristaux liquides sont visqueux et qu'ils le deviennent encore plus avec le monomère, le dépôt par goutte et l'étalement à la main sont insuffisants, pour homogénéiser l'épaisseur (les échantillons obtenus ne peuvent être valables pour notre étude). Alors, nous utilisons ensuite la méthode de dépôt à la tournette (spin-coating). Le réglage choisi pour la tournette est une vitesse de 2000 tours par minute pendant 20 secondes, l'accélération étant fixée autour d'une valeur de 400 tours minute par seconde, l'épaisseur d'un échantillon pouvant être réduite en augmentant l'accélération. A cette étape nous polymérisons les échantillons sans nanoparticules.

Pour ceux avec particules, nous commençons par traiter la solution des nanoparticules. On dilue trois fois la solution mère initiale avec du toluène pour utiliser par la suite, pour tous nos échantillons, une nouvelle solution avec une concentration de $5{,}6 \times 10^{17}$ GNPs/L. Pour homogénéiser la solution et éviter les agrégations des particules, on la place pendant 15 min dans le bain à ultrason. On dépose la quantité de 10µl de cette solution par plusieurs gouttes sur l'ensemble du film préparé précédemment. L'épaisseur initiale du film sera alors modifiée à cause du toluène qui pousse le cristal liquide, ce qui favorise la formation de film plus épais. Le contrôle de l'épaisseur par l'accélération de la tournette se fait toujours avant de déposer la solution des GNPs, autrement cela peut entrainer l'éjection d'une grande partie de la solution déposée initialement.

Technique de polymérisation

L'originalité de cette polymérisation est de réussir à durcir un film ayant une interface avec l'air libre. Compte tenu du fait que l'oxygène inhibe le processus de polymérisation, il a été nécessaire de trouver une méthode pour son élimination. Pour cela, nous avons alors conçu et réalisé, un outil (FIGURE 2. 8) permettant d'irradier les échantillons dans un environnement où la totalité de l'oxygène est expulsé par un jet d'azote. Cet appareil est une boîte en plexiglass contenant une lampe UV possédant la longueur d'onde 365 nm, écartée de 10 cm de l'échantillon (placé sur le support blanc). La boîte contient principalement deux tuyaux, dont

l'un est lié directement à la bouteille d'azote et l'autre pour évacuer l'oxygène. Le taux d'oxygène dans la boîte est détecté par un détecteur d'oxygène (modèle AD3000 de chez Teledyne Analytical Instruments). Le volume de la boîte demande un temps estimatif égal à 15 min pour l'élimination de tout l'oxygène, avec un flux d'azote moyen.

Pour réussir l'irradiation, nous avons donc laissé nos échantillons 15 minutes sous azote seulement puis 20 minutes sous UV, tout en maintenant un léger flux pour éviter les fuites d'air par les joints d'étanchéité (ainsi, éviter les problèmes dus aux défauts de fabrication).

FIGURE 2. 8 – Boîte « maison » montée pour la polymérisation sous vide.

Mésogène diacrylate et photo-iniateur utilisés pour la fabrication de nos films nématiques et cholestériques

La photo-polymérisation est une méthode communément utilisée pour figer et rigidifier la structure cristal liquide. La FIGURE 2. 9 représente la structure chimique du monomère diacrylate RM257 que nous utilisons pour nos deux mésophases nématique et cholestérique. Il est commercialisé par Synthon Chemicals GmbH & Co. KG.

Ce monomère est un acrylate cristal liquide formé par deux chaînes (flexibles) de 3 carbones qui séparent les groupes acrylates des deux côtés du cœur aromatique central. Il est cristallin à température ambiante et nématique de 70° à 130°C.

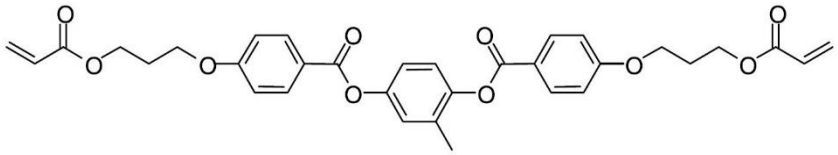


FIGURE 2. 9 – Formule chimique du monomère diacrylate RM257.

Nous ajoutons le photo-initiateur au monomère pour démarrer et accélérer la réaction de polymérisation qui aura lieu une fois que la lumière UV est allumée. Le 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone est un photoinitiateur commerciale chez Sigma-Aldrich (FIGURE 2. 10). Il est bien réactif, ce qui nous permet d'en mettre en moindre quantité possible. Une fois excité par l'UV, l'importance du photo-initiateur se limite à la première étape de la réaction de polymérisation où il produit les radicaux libres : le photointiateur 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, se décompose en benzoyle et en radicaux cyclohexyle. En seconde étape, ces radicaux vont réagir avec les monomères déclenchant l'initiation de la polymérisation dans ce système. Pour finaliser ce phénomène, les monomères vont eux-mêmes réagir jusqu'à la formation des chaînes de grandes masses molaires qui forment le réseau polymère.

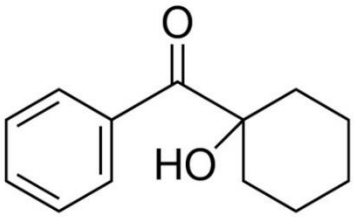


FIGURE 2. 10 – Formule chimique du photo-initiateur 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone.

2.2.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Le spectrophotomètre mesure l'intensité de la lumière transmise **I** après son passage au travers le matériau à analyser. L'absorbance **A** aussi appelée densité optique ou extinction, est reliée à la transmittance **T** par la relation :

$$A = -log\, T \tag{2.33}$$

$$A = -log \frac{I}{I_0} \tag{2.34}$$

avec $\mathbf{I_0}$ l'intensité transmise par la référence ou la base (le matériau à ne pas tenir en considération dans les mesures).

Dans nos travaux avec des particules de diamètre 5,84 nm, la mesure d'extinction est équivalente à l'absorption par les nanoparticules, étant donné que la diffusion est négligeable. Dans le cas des nanoparticules en solution contenue dans une cuvette, d'épaisseur **x** (petite égale à dx), traversée par un faisceau lumineux dans sa direction, la mesure permet de déterminer la section efficace d'extinction $\boldsymbol{\sigma_{ext}}$ ainsi que le montre la loi de Beer-Lambert qu'on écrit pour une faible extinction sous la forme :

$$\frac{I(x) - I(x + dx)}{I(x)} = N\sigma_{ext}dx \tag{2.35}$$

$$\frac{dI}{dx} = N\sigma_{ext}I(x) \tag{2.36}$$

avec $dI = I(x) - I(x + dx)$

En intégrant l'équation 2.3, on obtient :

$$I(x) = I_0 e^{-N\sigma_{ext}x} \tag{2.37}$$

On retrouve finalement l'expression $ln\frac{I}{I_0} = -N\sigma_{ext}x$ démontrant que l'absorbance est directement proportionnelle à la section efficace d'extinction qu'on peut écrire :

$$A = \log(e)\, N\sigma_{ext}x \qquad (2.38)$$

avec N, le nombre de particules par unité de volume dans la surface illuminée par le faisceau.

Cette loi s'applique pour :

- Une lumière monochromatique.
- Un milieu traversé par le faisceau $\mathbf{I_0}$ homogène.
- Une solution de faible concentration.

Dans notre cas nous avons utilisé une solution 10 fois diluée à partir de la solution mère. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Cary 5000 UV-Visible-NIR doté d'un logiciel Varian, permettant grâce à un monochromateur la mesure d'absorbance sur une large gamme de longueur d'onde (allant de 190 à 3300 nm). La largeur du spot est de 5 mm.

Dans le cas des échantillons avec des GNPs sur les substrats de PVA frotté ou de cristaux liquides déposés sur ce dernier qui nécessitent une plus grande précision locale pour l'étude des propriétés optiques des nanoparticules, nous avons utilisé un micro spectrophotomètre Maya 2000 Pro couplé par une fibre optique à un microscope optique binoculaire LEICA DMRX. L'échantillon est éclairé par une source de lumière blanche linéairement polarisée. La lumière transmise est collectée par un objectif de grossissement x50 qui est ensuite menée soit vers les oculaires, soit vers une caméra CCD. Le basculement des optiques entre ses deux dispositifs, nous permet d'enregistrer les images des zones sondées, la fibre étant maintenue sur l'un des oculaires (FIGURE 2. 11). La lumière traversant la fibre est accueillie sans perte par le spectrophotomètre qui offre une grande sensibilité pour toutes les configurations couvrant la gamme de 190 à 1100 nm.

Avant toute mesure, on procède à la calibration : on illumine le bout de la fibre qui était connecté au spectrophotomètre par un faisceau laser vert. Un cercle vert est alors observé par le deuxième oculaire gradué. On visse ou dévisse l'oculaire jusqu'à obtenir une image nette du cercle. On le centre sur le réticule à l'aide des deux molettes placées à gauche (direction x) et en haut (direction y) du support tenant la fibre et on pointe le verre d'essai.

La zone sondée correspond à l'aire du cœur de la fibre. Pour connaître sa surface nous nous mettons dans les conditions d'expérience permettant la mesure de l'absorbance sur une petite zone : nous observons avec un objectif d'agrandissement x50 une matrice (3x3), gravée sur une

lame de verre par un faisceau laser (FIGURE 2. 12). La distance qu'on mesure à l'extrémité d'une ligne est égale à 12 µm, équivalente à 3 graduations sur l'échelle du disque oculaire. Le diamètre du cœur de la fibre illuminé en vert correspond à 37 graduations. On peut alors déduire que la valeur de la surface sondée est égale à 150 x 150 μm^2.

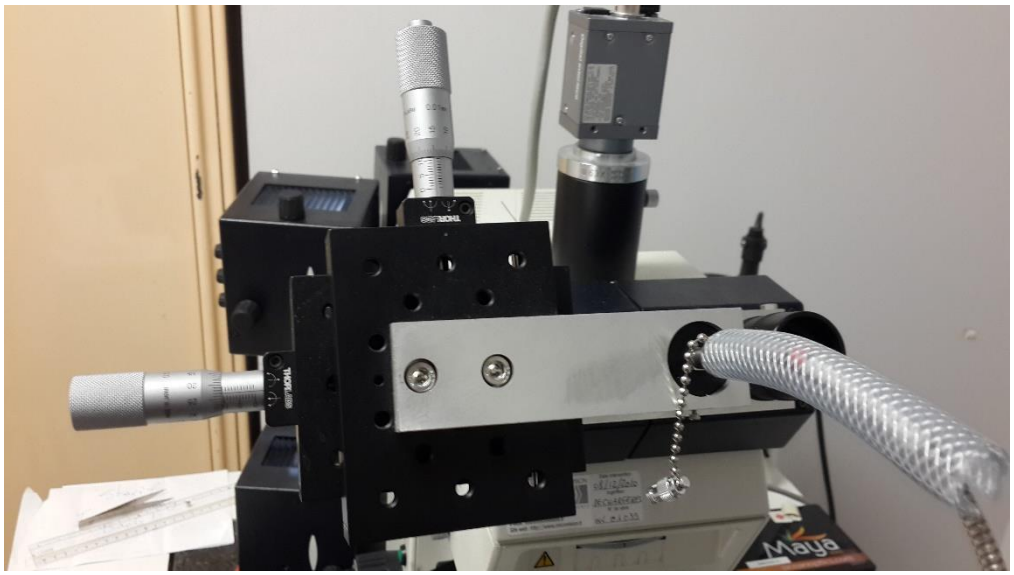


FIGURE 2. 11 – Agrandissement de la tête du microscope optique montrant le montage permettant la mesure d'extinction et l'enregistrement par la caméra de l'image de la zone sondé par la fibre optique. La caméra est reliée à l'ordinateur et la fibre est reliée au spectrophotomètre.

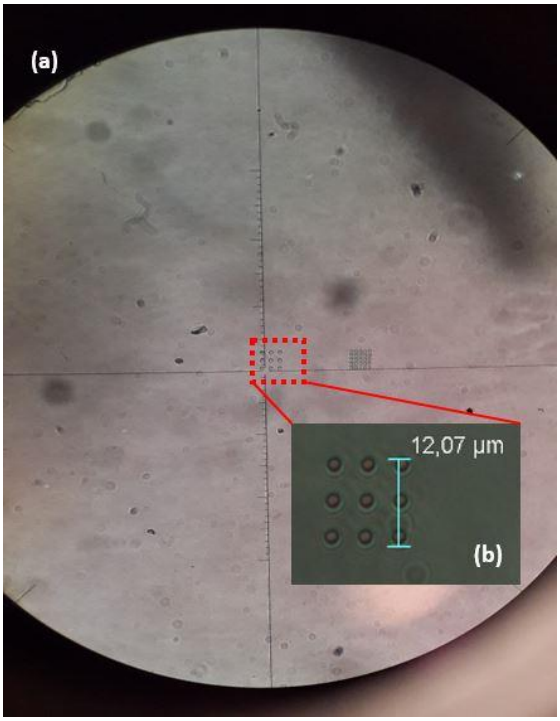


FIGURE 2. 12 – Matrice de calibration observée par l'oculaire à travers un objectif de grossissement x 50. La matrice de longueur 12 µm correspond à 3 traits de graduation du réticule.

2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir à l'échelle nanométrique une vision directe de la surface de l'échantillon. Le MEB utilise un faisceau d'électrons, dont les longueurs d'onde associées sont beaucoup plus faibles que celles des photons, permettant d'exploiter la dualité onde-corpuscule de l'électron. Le faisceau d'électron est localisé sur l'échantillon grâce aux lentilles électromagnétiques. L'échantillon doit être conducteur pour pouvoir évacuer les électrons. IL émet alors des électrons secondaires de basse énergie qui seront accélérés vers le détecteur approprié qui amplifie le signal. En balayant le faisceau d'électron sur la surface de l'objet, un signal est enregistré en chaque point d'impact, en synchronisation avec ce balayage. L'intensité de ce signal en ce point dépend à la fois de la composition élémentaire de l'échantillon qui détermine le rendement des électrons secondaire et de sa topographie. En balayant l'échantillon et en détectant la variation des nombres d'électrons secondaires, il devient possible d'imager la topographie de la surface.

Le MEB permet des imageries à haute résolution : plus on balaye des zones petites, plus on va imager à fort agrandissement (le grossissement pouvant aller jusqu'à 400000 fois) qui nous permettra de voir des structures fines jusqu'à environ 1nm.

Nous utilisons cet instrument pour la visualisation des nanoparticules d'or sur des substrats de PVA et de cristal liquide sur verre couvert d'une fine couche conductrice transparente d'ITO. Nous rajoutons à ces échantillons, typiquement pour l'étude en MEB, un film de carbone en dessous du verre afin d'améliorer leur conductivité. Les expériences ont été réalisées avec un MEB de l'INSP. Le MEB est un SUPRA 40 ZEISS avec canon à émission de champ ayant une tension d'accélération variable en continu entre 20V et 30kV. Sa résolution nous permet d'observer l'organisation des particules de taille 5,84 nm sur la surface de nos substrats. Le contraste chimique sur l'image de la cartographie de la zone balayée nous montre où se trouvent les nanoparticules d'or à la surface de l'échantillon. Les zones claires correspondent aux nanoparticules, plus précisément au cœur métallique des nanoparticules car les ligands restent transparents. Les zones sombres correspondent aux matériaux isolants (PVA ou CL polymérisé).

2.2.4 Microscopie à force atomique (AFM)

L'interface des différents films polymérisés avec l'air a été examinée par la microscopie à force atomique (AFM). Cet appareil (FIGURE 2. 13) permet d'obtenir une information topographique de la surface de l'échantillon et en particulier, de mesurer des variations de hauteur. La résolution de cette technique est analogue à celle d'un MEB, mais son principe est entièrement différent. Il s'agit de construire l'image point par point en balayant une sonde microscopique locale au-dessus de la surface de l'objet à étudier. Cette sonde est une pointe attachée à l'extrémité d'un micro-levier. Le balayage de l'ensemble levier-pointe est assuré par un tube piézoélectrique permettant des déplacements verticaux de l'ordre de l'angström (permettant ainsi des mesures précises des épaisseurs) et latéraux allants jusqu'à plusieurs centaines de micromètres.

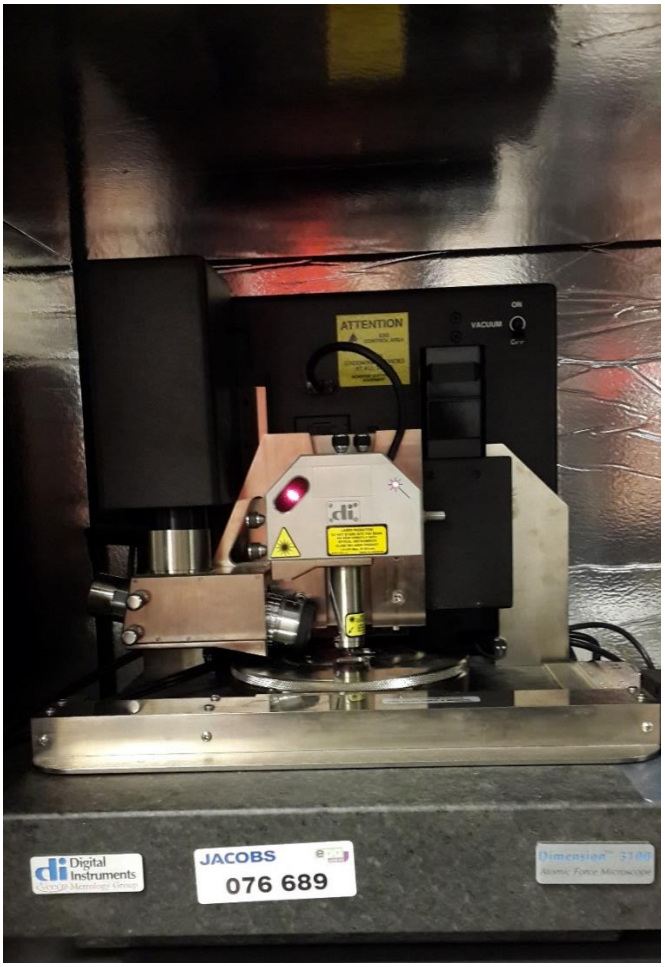


FIGURE 2. 13 – Microscope à force atomique permettant de visualiser de la topographie des films polymérisés.

Le fonctionnement du microscope à force atomique est basé sur la détection des forces qu'exercent les atomes de la surface de l'objet sur les atomes de la pointe. Ces forces peuvent être attractives ou répulsives selon la distance à laquelle on positionne la pointe. L'AFM détecte les variations en déflexion du levier grâce à la déviation d'un faisceau laser émis par une diode, qui se réfléchit sur l'extrémité du levier portant la pointe vers une photodiode à quatre cadrans. La séparation en quatre cadrans permet, pour une géométrie donnée, de connaître les angles de déflexion de l'extrémité du levier.

Ce microscope peut fonctionner selon plusieurs modes qui varient en fonction de la composante asservie par une boucle de rétroaction. Nous travaillons en mode dit « contact intermittent » ou « Tapping » car il est le plus adapté pour les matériaux mous, très fragiles ou vivants. En ce mode, l'assemblage levier-pointe oscille grâce à l'amplitude que lui impose le tube piézoélectrique. Pour une bonne sensibilité, il s'agit donc de faire vibrer la pointe au-dessus

de l'interface à une fréquence proche de sa fréquence de résonance propre. Lorsqu'elle est proche de la surface, son amplitude d'oscillations varie du fait des interactions pointe – surface. Une boucle d'asservissement permet alors d'obtenir des informations sur les variations de l'amplitude et de la phase. L'amplitude, ainsi que la fréquence, est maintenue constante afin de travailler à des interactions presque constantes entre la pointe et la surface permettant de reproduire le profil de la surface lors du balayage. La phase permet de différencier les variations d'interaction lors de ce balayage. Elle présente les variations des forces qu'exerce l'objet sur la pointe en chaque point.

Nous utilisons pour notre étude un AFM du laboratoire (INSP) Nanoscope Dimension 3100 de chez Veeco Instruments, et une pointe molle de fréquence propre autour de 500 KHz.

2.2.5 Profilomètre

Un profilomètre est un appareil qui permet de mesurer des profils de surface par la mesure des variations relatives de hauteur de la pointe dite « stylet » en contact avec la surface d'un échantillon. Pendant la mesure, l'échantillon se déplace linéairement sous le stylet. Une caméra intégrée autorise la visualisation du stylet ainsi que de l'échantillon permettant de choisir l'endroit précis à analyser.

Nous utilisons un profilomètre Dektak 150 de l'INSP (FIGURE 2. 14) dans le but de mesurer l'épaisseur de nos échantillons polymérisés. En raison de leur texture molle, les échantillons cristal liquide (CL) ne peuvent être mesurés, le stylet s'enfonce, racle le CL et modifie sa texture. Certes, nos échantillons polymérisés sont durs par rapport au CL pur mais restent néanmoins souples. Pour protéger la surface, on utilise un stylet de rayon de courbure 2,5 µm et on limite la force d'appui à 0,5 mg (sachant que 1 mg = 9,81 µN). Dans cette thèse, on se sert du profilomètre pour déterminer la hauteur d'une marche. Cela nous permet de déterminer l'épaisseur de nos échantillons (films polymérisés).

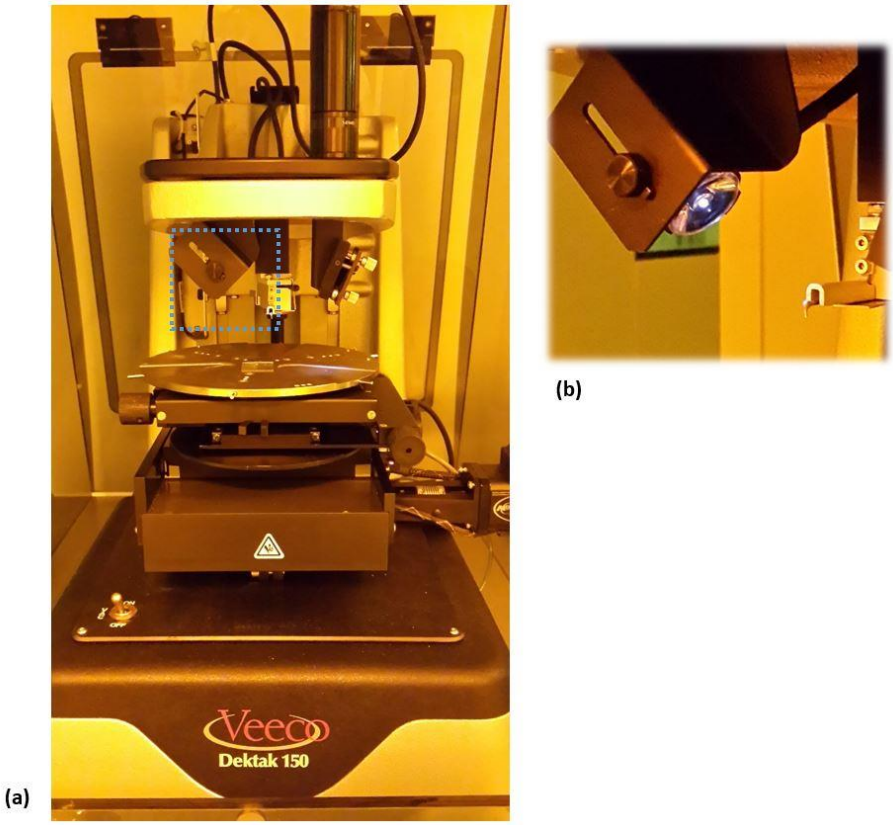


FIGURE 2. 14 – a) profilomètre mécanique, b) agrandissement sur la camera et le stylet.

2.3 Caractérisation des nanoparticules d'or

2.3.1 En solution

Les spectres d'extinction pour des nanoparticules d'or (GNPs) isolées dans le toluène (les molécules de dodecanethiol enrobant les nanoparticules imposent une répulsion stérique entre les nanoparticules dans le solvant organique) dont l'indice de réfraction est $n_{tol} = 1{,}497$, ont été mesurés en utilisant un Cary 5000 UV-Vis-NIR (vu en section 2.2.2). L'indice du toluène et l'indice des molécules de thiols $n_{tol} = 1{,}494$ sont quasi égaux. La particule de taille 5,84 nm présente un maximum de la résonance à 516 nm (FIGURE 2. 15). L'absorption dans le vert est en accord avec la couleur rouge rubis de la solution. Nous avons ajusté les données expérimentales par des gaussiennes, le domaine de l'ajustement étant défini en tenant compte de l'asymétrie des spectres expérimentaux. En se basant sur le spectre d'extinction et la fonction diélectrique des nanoparticules d'or modifiée (Eq. 2.8), il est possible de calculer le paramètre A, le taux de collision Γ et la fréquence plasma ω_p.

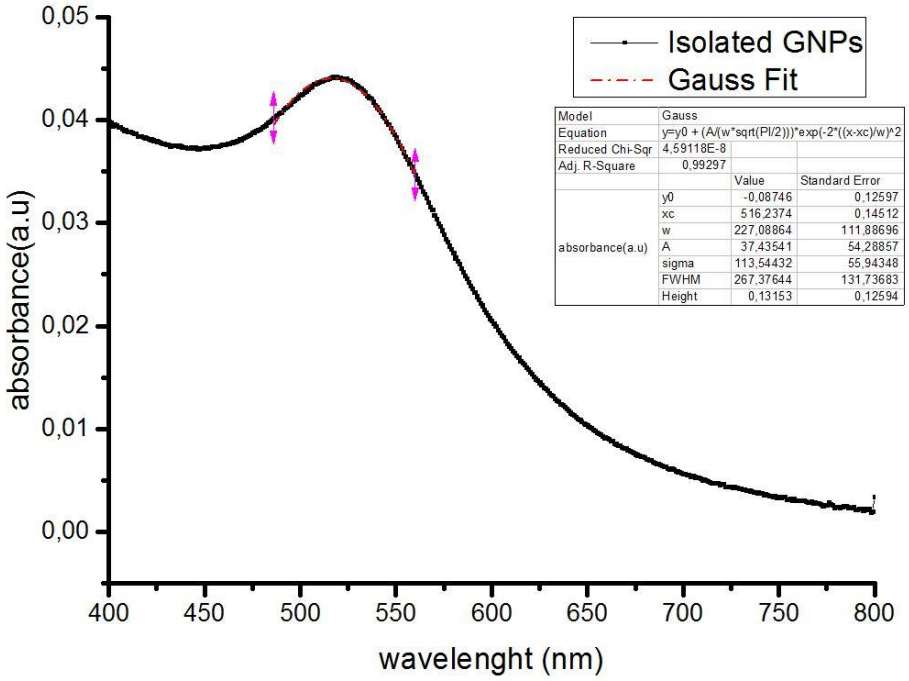


FIGURE 2. 15 – Spectre d'extinction des nanoparticules d'or isolées de taille 5,84 nm, en suspension dans le toluène, ajusté par une gaussienne. Le maximum de la résonance est à 516 nm.

2.3.2 Sur substrat PVA

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), pour vérifier la taille et la forme de nos nanoparticules et essentiellement pour caractériser l'organisation des nanoparticules sur PVA frotté sur verre revêtu d'une couche mince transparente d'oxyde d'indium-étain appelé ITO (Indium Thin Oxide) qui agit comme une électrode. Les images MEB montrent les nanoparticules qui correspondent aux parties les plus brillantes de l'image. Comme nous l'avons déjà présenté dans la section 2.2.3, l'intensité correspond à l'émission d'électron secondaire dont le travail de sortie est plus facile dans l'or que dans l'ITO, lui-même enrobé par une couche de PVA atténuant sa conductivité. Le substrat de PVA frotté apparaît donc plus foncé. Les mesures MEB (FIGURE 2. 16) confirment la taille des nanoparticules ainsi que leur forme sphérique. Elles montrent que les GNPs, dans un milieu avec un indice optique de PVA, sont formées par un réseau hexagonal en monocouche et sont caractérisées par la distance bord à bord entre deux particules notée **s**, dite « spacing » en anglais. Nous

cherchons donc à déterminer la valeur à laquelle ces nanoparticules résonnent afin de pouvoir calculer la distance entre les particules.

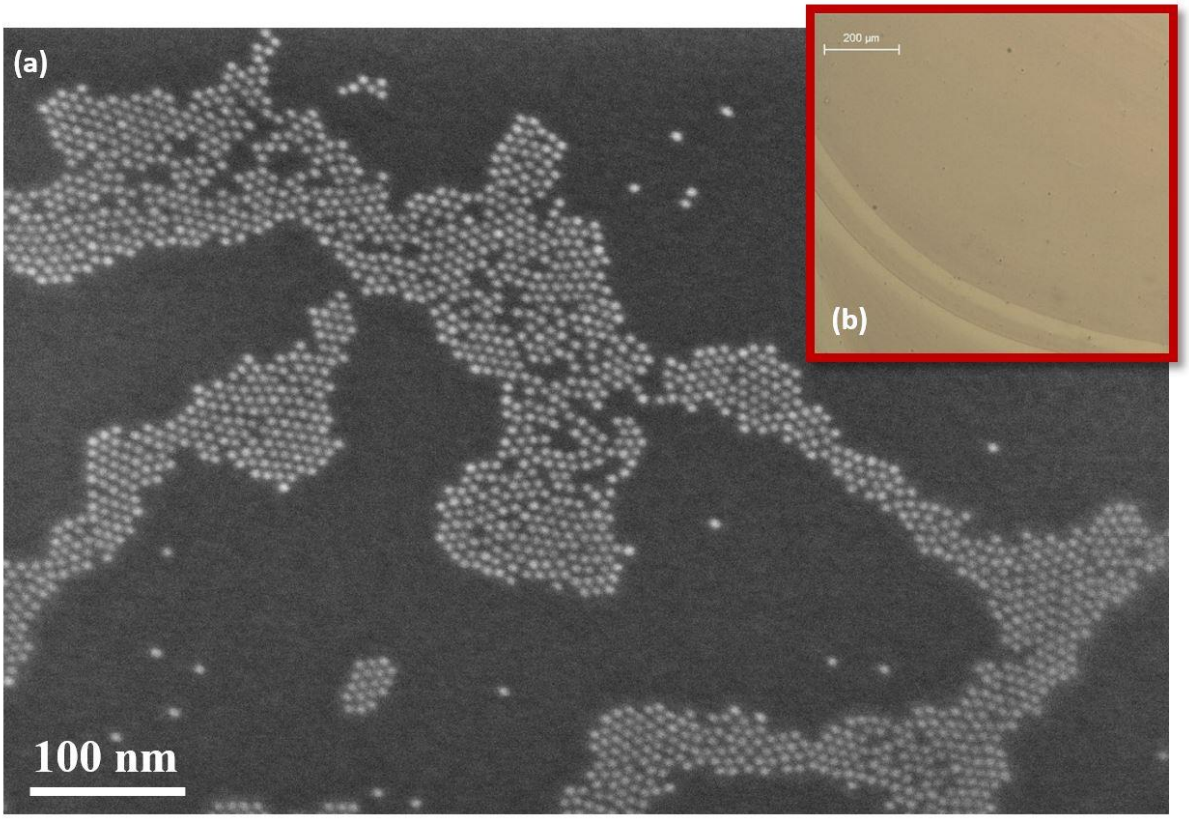


FIGURE 2. 16 – a) Image MEB des GNPs sphériques, de taille 5,84 nm, organisées en forme de réseau hexagonale dans une monocouche sur PVA frotté sur verre recouvert d'une couche conductrice d'ITO. b) Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur parallèles de l'échantillon étudié.

Spectrophotométrie locale UV-Vis

Nous avons déposé une goutte de 10 µl sur un substrat traité par du PVA frotté sur verre. Les spectres d'extinctions obtenus sur 12 différentes zones, affichent une résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) à 567 nm (FIGURE 2. 17). Ce phénomène peut être expliqué par l'interaction électromagnétique collective entre nanoparticules qui dépend de la distance interparticulaire (Eq. 2 .21). Un décalage vers le rouge de 51 nm en comparaison avec la position du maximum de la résonance des GNPs suspendues dans le toluène signifie que la distance entre nanoparticules est suffisamment petite entre nanoparticules adjacentes pour qu'il y ait un fort couplage électromagnétique. Les spectres mesurés sont indépendants de la

polarisation de la lumière dans le plan du substrat (perpendiculairement ou parallèlement à la direction de frottement).

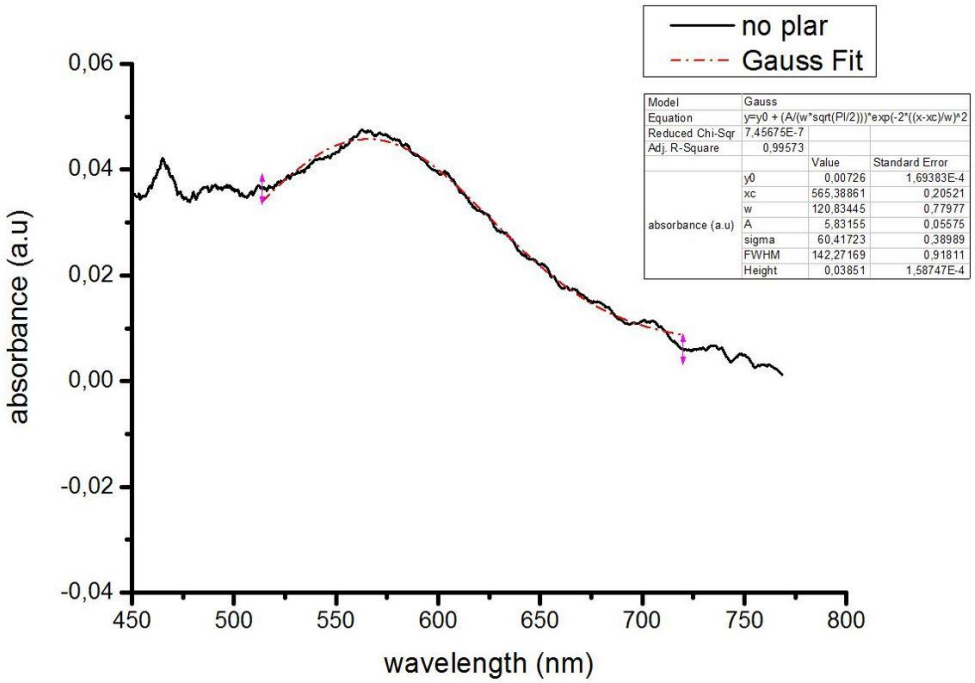


FIGURE 2. 17 – Spectre d'extinction des nanoparticules d'or déposées par « drop-casting » sur PVA frotté, ajusté par une gaussienne. Le maximum de la résonance est à 567 nm.

La position du maximum de la résonance est invariante avec la concentration des nanoparticules d'une zone à l'autre de l'échantillon provoquant néanmoins des variations de l'intensité. Ce résultat est en accord avec l'image MEB (FIGURE 2. 16) qui montre des domaines de monocouches de différentes tailles qu'on peut considérer comme infinis (supérieur à 10 GNPs). Pour un réseau infini, on voit que la résonance de plasmon ne se décale presque plus. Cela met en évidence une distance entre nanoparticules au-delà de laquelle le couplage électromagnétique entre nanoparticules sature [74]. Dans le cadre de l'approximation dipolaire pour une monocouche formée d'un réseau hexagonal infini, on peut calculer la polarisabilité effective de la lumière polarisée parallèlement au plan de l'organisation bidimensionnelle des nanoparticules, dépendante de la distance s entre particules (voir équation 1.32). Dans le cas des nanoparticules d'or de rayon R très inférieur à la longueur d'onde (comme dans notre cas), recouvertes de thiols, on utilise la fonction diélectrique de Johnson et Christy modifiée ε_{NP} (Eq. 1.8) pour tenir compte des tailles réduites des nanoparticules d'or et de l'influence chimique de la chaîne alkyle des dodecanethiols sur leurs interfaces métalliques. Cela conduit à l'élargissement et au décalage de la résonance de plasmon vers les bleus de la particule isolée

dans le toluène [87,72]. Le milieu considéré est un environnement dominé par les molécules de thiols, en accord avec le réseau compact de nanoparticules formé, observé par MEB.

Pour des particules d'or enrobées de thiols de taille 3,9 nm, Coursault et coll ont mesuré sur un substrat de PVA frotté un maximum de la résonance à 567 nm égale à celui qu'on a mesuré pour des particules de taille 5,84 nm. Or avec des particules de taille plus grande, on s'attend à un décalage plus important de la LSPR puisque d'après le modèle de couplage électromagnétique entre deux nanoparticules, la condition de résonance est proportionnelle à l'inverse du cube du diamètre de la particule (Eq. 2.26). Comme nous mesurons la même position de la résonance, on en déduit que les nanoparticules de 5,84 nm par rapport à celles de 3,9 nm sont plus éloignées les unes des autres et créent un plus faible couplage électromagnétique. Pour $\lambda_{max} = 567\ nm$, le calcul dipolaire pour une monocouche d'un réseau hexagonal infini donne une distance bord à bord s entre particules (diamètre 5,84 nm) de 1,45 nm, en accord avec la distance de séparation qui augmente en comparaison avec $s = 0{,}6\ nm$ entre les particules de 3,9 nm. Cette distance de séparation est plus petite que le double de la longueur du ligand (une molécule parfaitement étendue mesure environ 1,4 nm et le double est donc 2,8 nm). Ce résultat implique que les ligands sont non seulement interdigités, mais en plus comprimés, il n'y a donc que du thiol entre les nanoparticules.

Chapitre 3

Auto-organisation des nanoparticules d'or sur des films hybrides nématiques polymérisées

Nous nous concentrons dans ce chapitre sur l'étude des films hybrides nématiques (NLCs), purs et polymérisés, en présence de nanoparticules d'or sphériques de taille 5,84 nm. Nous essayons dans un premier temps de déterminer la relation des épaisseurs avec les couleurs d'un film nématique hybride. Puis, de caractériser les propriétés optiques des nanoparticules dans une matrice nématique sans polymère. Dans l'étape suivante, nous allons travailler sur des échantillons stabilisés par polymérisation. Une analogie entre divers échantillons nous permettra de relier les caractérisations obtenues par différentes techniques : microscopie optique, microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie UV-Visible. Cela conduira à une analyse de la localisation des nanoparticules dans le substrat nématique et à la détermination de son rôle dans l'organisation des nanoparticules au sein de la matrice.

3.1 Films hybrides GNPs / NLC

3.1.1 Formation des films

Les échantillons ont été préparés, en déposant 10 µl du CL sur un substrat de PVA frotté sur verre. Nous utilisons la méthode de dépôt à la tournette pour assurer l'étalement du film sur la plus grande échelle possible. Les variations d'épaisseur sont généralement faibles et peu étendues au sein de l'échantillon et deviennent fortes en s'approchant du bord. Au moyen de la tournette, on obtient donc des films plus ou moins plats dont on peut contrôler l'épaisseur désirée. Ensuite, nous avons déposé par « dropcasting » (par un simple dépôt d'une ou de plusieurs gouttes) sur le substrat de phase nématique, 10 µl de la solution colloïdale de concentration $5{,}6 \times 10^{17}$ nanoparticules par litre. Le solvant de la solution avant de s'évaporer perturbe le CL et provoque le changement de l'épaisseur en contractant le film principale ou en

le divisant en deux ou trois (cela dépend de la manière de déposer les films). Nous fabriquons ainsi des films à faible gradient d'épaisseur (des films plats) et d'autres à fort gradient d'épaisseur que nous pouvons reconnaître par leurs couleurs observables par microscopie optique polarisée.

3.1.2 Caractérisation par microscopie optique polarisée (M.O.P)

3.1.2.1 Origine des couleurs nématique observées

L'étude des films nématique par microscopie optique polarisée permet de nous familiariser avec la texture entre deux ancrages antagonistes : planaire unidirectionnel, les molécules sont parallèles au substrat traité par du PVA, et homéotrope, les molécules sont perpendiculaires à l'interface avec l'air ; ce qui provoque une déformation sur toute l'épaisseur. Les films fabriqués sont visualisés par un microscope LEICA, surmonté d'une caméra CCD SONY. Une lampe à Xénon éclaire l'échantillon en lumière blanche, placé de sorte que la direction de frottement soit orientée à 45° du polariseur et de l'analyseur. Cette position nous permet d'avoir le maximum d'intensité. En effet, on rappelle que, lorsqu'une onde lumineuse de longueur d'onde λ éclaire l'échantillon, l'intensité transmise par les deux polariseurs croisés, s'écrit :

$$I = I_0 \cos^2\theta \sin^2\theta \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \tag{3.1}$$

avec I_0, la lumière incidente perpendiculaire au substrat.

θ, l'angle entre l'orientation moyenne des molécules **n** et la polarisation de la lumière transmise.

ϕ, le déphasage entre les deux ondes à la sortie du cristal liquide, qui est proportionnel à la différence de marche δ entre ces deux ondes. Il s'écrit tel que $\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$.

Si les molécules sont en moyenne orientées parallèlement ou perpendiculairement au polariseur, une extinction va avoir lieu dans le cas d'un échantillon homogène. Si la moyenne moléculaire est orientée arbitrairement par rapport au polariseur d'un angle différent de $\theta = 0$ et $\theta = 90°$, une partie de la lumière sera alors transmise avec un maximum d'intensité pour $\theta = 45°$.

L'observation d'un film, avec la direction de frottement orientée à 45° du polariseur, entre polariseur et analyseur croisés en transmission ou en réflexion permet, grâce à l'ajustement du temps d'exposition, de visualiser une succession de couleurs appartenant au

spectre du visible. Dans les deux modes, on retrouve bien la même succession de couleur dominante, c'est-à-dire les couleurs principales du spectre (bleu, vert, jaune, rouge,), mais avec des teintes différentes. L'évolution des couleurs du film nématique depuis le bord vers le centre commence par le jaune, puis l'orange, ensuite le rouge et le bleu. Ces couleurs sont évidemment continues et progressives avec l'évolution d'épaisseur, ce qui cause l'apparition de couleurs intermédiaires. Nous remarquons aussi que les couleurs se répètent une fois qu'elles ont balayé toute la gamme du visible, par exemple après la couleur rouge on retrouve le bleu et ainsi de suite. Il s'agit des différents ordres du spectre [98]. Dans nos échantillons, comme illustré par la FIGURE 3. 1, les couleurs principales dominantes changent comme suit : jaune – orange – rouge - bleu - vert – jaune –orange - (etc…).

On s'interroge maintenant sur la relation entre les couleurs et les épaisseurs ainsi que les valeurs de variation de l'épaisseur sur le film nématique ? Pour répondre à ces questions nous avons commencé par rappeler quelques considérations théoriques simples concernant l'interaction onde-matière [98]: lorsqu'on éclaire le film, incliné à 45° du polariseur, par une lumière blanche, on observe par transmission des couleurs appartenant à la gamme du visible. Ces couleurs sont dues aux phénomènes d'interférences des ondes aux interfaces du cristal liquide avec l'air et avec le substrat. Elles correspondent plus précisément à la différence de marche $\boldsymbol{\delta}$ liée à l'épaisseur **e** et à la biréfringence moyenne $\boldsymbol{\Delta\bar{n}}$ du milieu par la relation $\boldsymbol{\delta = e\,\Delta\bar{n}}$. Pour une lumière incidente de longueur d'onde $\boldsymbol{\lambda_v}$ il se produit des interférences constructives lorsque $\boldsymbol{\delta = k\,\lambda_v}$, avec k un nombre entier, d'où l'expression de l'épaisseur associée à des interférences constructives pour une longueur d'onde donnée $\boldsymbol{\lambda_v}$:

$$e = \frac{k\,\lambda_v}{\Delta\bar{n}} \tag{3.2}$$

Pour un $\boldsymbol{\Delta\bar{n}}$ bien déterminé, nous obtenons une même couleur **C** pour différentes épaisseurs : $e_{C1} = \frac{\lambda_C}{\Delta\bar{n}}$, $e_{C2} = \frac{2\lambda_C}{\Delta\bar{n}}$, etc...

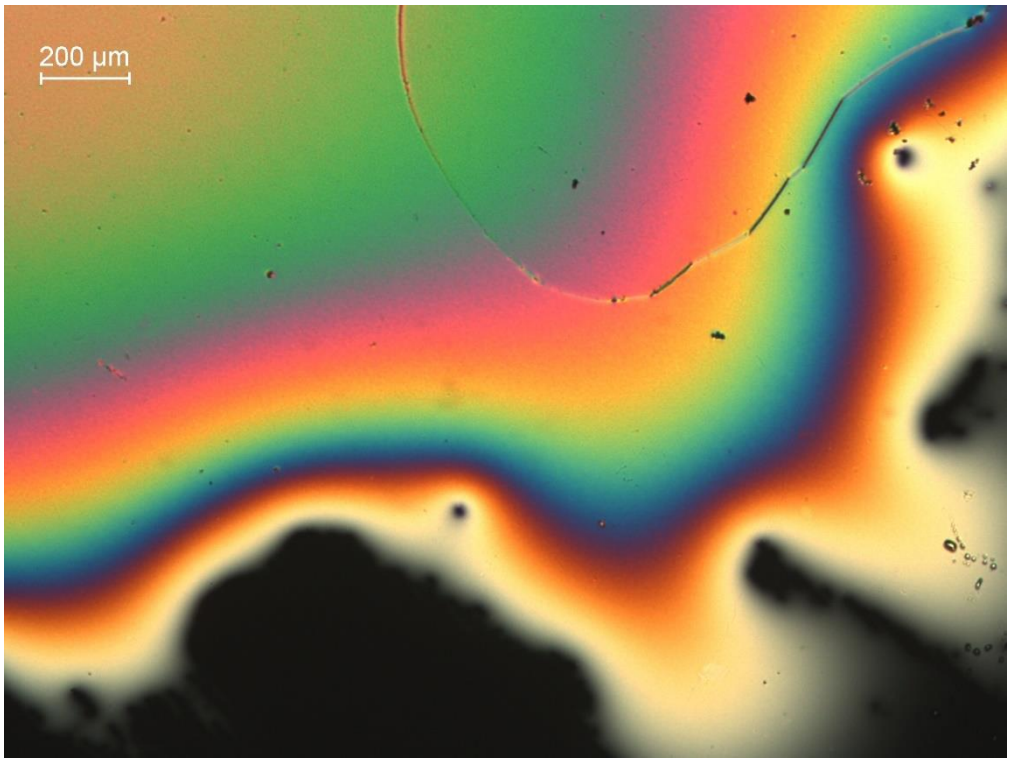


FIGURE 3. 1 – Image de microscopie optique d'un nématique entre polariseur et analyseur croisés. L'alignement des molécules sur le substrat est incliné à 45° du polariseur. Les couleurs dominantes du bord au centre du film sont : jaune – orange – rouge – bleu –vert – jaune –orange – rose violacé (couleur intermédiaire entre le rouge et le bleu) – vert – orange clair (le jaune est fusionné entre le vert et l'orange virant vers le rouge observé dans les premières couleurs proches du bord).

On cherche alors à déterminer $\Delta\bar{n}$? Dans un milieu anisotrope, l'onde incidente qui pénètre, se décompose en deux ondes qui se propagent avec des vitesses différentes selon l'axe ordinaire et l'axe extraordinaire, d'indice de réfraction $\boldsymbol{n_o}$ et $\boldsymbol{n_e}$ respectivement. Nous avons vu en section 1.1.2.2 que la biréfringence pour un milieu homogène (par exemple l'ancrage est planaire-planaire) est la différence entre l'indice extraordinaire et ordinaire.

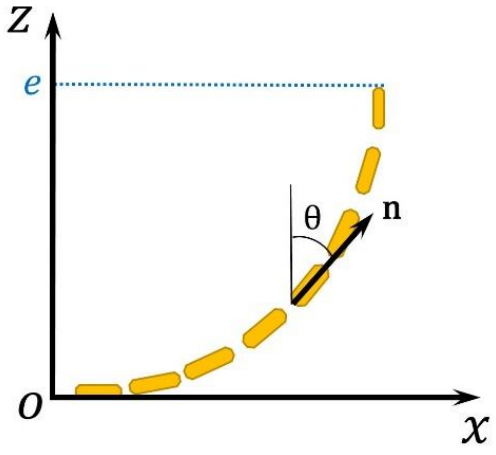


FIGURE 3. 2- Schéma de la déformation du directeur **n** dans un film nématique hybride d'épaisseur **e**.

Dans un milieu hétérogène, le cas de nos films nématiques hybrides (l'ancrage aux deux interfaces est planaire-homéotrope), l'orientation du directeur **n** varie le long de l'épaisseur (FIGURE 3. 2) : $\boldsymbol{n_o}$ est l'indice selon l'axe (oy) et $\boldsymbol{n_e}$ est celui selon l'axe (ox). C'est selon (oz) que l'indice $\boldsymbol{n_e}$ varie (rappelons que la polarisation reste fixée dans le plan (xoy)). On écrit la biréfringence moyenne $\Delta\bar{n}$:

$$\Delta\bar{n} = \bar{n}_e - n_o \tag{3.3}$$

Où $\boldsymbol{\bar{n}_e}$ l'indice moyen suivant z, qui s'écrit comme [99] :

$$\bar{n}_e = \frac{1}{e}\int_0^e \frac{n_0 n_e}{\sqrt{n_e^2\cos^2\theta + n_o^2\sin^2\theta}}dz \tag{3.4}$$

avec θ, l'angle entre le directeur **n** et l'axe (oz).

Nous avons donc besoin de déterminer la variation de θ en fonction de z.

L'équation 1.8 du chapitre1 donne l'expression de la densité d'énergie de distorsion élastique$f$.

En considérant l'approximation isotrope $K_1 = K_2 = K_3 = K$, l'expression de f devient:

$$f = \frac{1}{2}K[(div\vec{n})^2 + ((\vec{n} \wedge r\vec{o}t\,\vec{n})^2)] \tag{3.5}$$

Le deuxième terme de l'équation 1.8 disparaît car il n'y a pas de torsion ($\vec{n}.\vec{rot}\,\vec{n} = 0$).

Dans notre cas, les composantes du directeur **n** dans le repère oxyz, s'écrivent: $\vec{n}\begin{cases}\sin\theta \\ 0 \\ \cos\theta\end{cases}$.

D'où $(div\vec{n})^2 = \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2$ et $(\vec{n}\wedge\vec{rot}\,\vec{n})^2 = \cos^2\theta\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2$.

Finalement, la densité d'énergie s'écrit :

$$f = \frac{1}{2}K\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 \tag{3.6}$$

Pour minimiser l'énergie élastique du système, on applique l'équation d'Euler-Lagrange ($\frac{\partial f}{\partial\theta} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}} = 0$). On obtient :

$$K\frac{d^2\theta}{dz^2} = 0 \tag{3.7}$$

En intégrant l'équation 3.7 et en s'appuyant sur les conditions aux limites avec des ancrages forts aux deux interfaces : à l'interface avec le substrat de PVA $z = 0$, $\theta = \frac{\pi}{2}$ et à l'interface avec l'air $z = e$, $\theta = 0$, l'angle θ(z) s'exprime comme:

$$\theta = \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{z}{e}\right) \tag{3.8}$$

En combinant les trois équations (Eq. 3.8), (Eq. 3.4) et (Eq. 3.3), on peut déduire la valeur de la biréfringence d'un nématique hybride. Les calculs numériques donne $\Delta\bar{n} \approx 0{,}0945$ [100] (avec $n_e = 1{,}735$ et $n_o = 1{,}537$ à $T = 23°C$ et $\lambda = 546\,nm$ [101]) qui est quasi égal à la moitié de la biréfringence du 5CB [102].

A partir de l'équation 3.2, on peut maintenant déterminer l'évolution de l'épaisseur mesurée en fonction des longueurs d'onde observées.

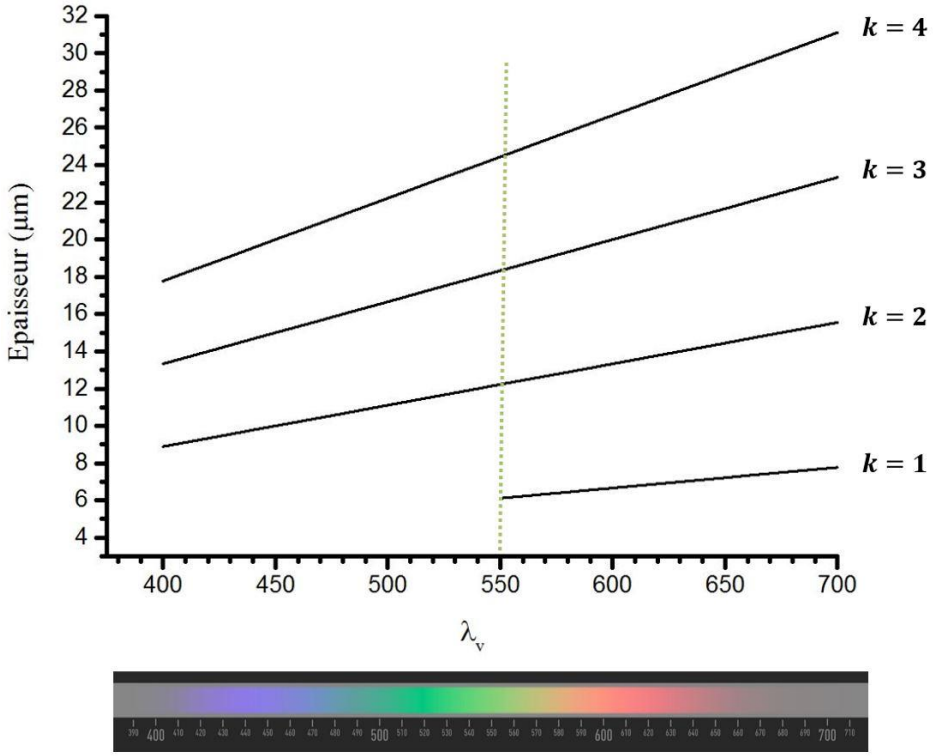


FIGURE 3. 3 – Variation de l'épaisseur du film nématique avec les longueurs d'ondes des couleurs du visible. Le trait en pointillés vert marque la position de l'apparition des couleurs jaunâtres sur l'épaisseur de l'échantillon, ainsi que de la première couleur visible sur le bord de nos films. Les couleurs jaunâtres appartenant au 1er ordre ($k = 1$) correspondent à des épaisseurs autour de 6 microns.

La FIGURE 3. 3 représente la variation d'épaisseur en fonction de la longueur d'onde qui correspond aux couleurs du visible dans le cas du 5CB dans la phase nématique à température ambiante. Nous estimons l'épaisseur de la première couleur jaune fréquemment observée par microscopie optique (FIGURE 3. 1) à environ 6 microns. Nous obtenons par la méthode de dépôt par la tournette des films avec un gradient d'épaisseur allant de 6 µm à partir du bord à 18 µm vers le centre de l'échantillon, correspondante aux couleurs du 1er, du 2ème et du 3ème ordre ($k = 1$, $k = 2$ et $k = 3$).

Nous déposons maintenant les nanoparticules sur le film et nous observons les changements en microscopie optique.

3.1.2.2 Structure macroscopique des particules sur nématique

Nous commençons par une caractérisation préliminaire par microscopie optique des modifications microscopiques engendrées par les nanoparticules à une échelle macroscopique. L'observation de l'échantillon entre polariseur et analyseur croisés en transmission permet de visualiser une succession de couleurs qui correspondent à l'évolution de l'épaisseur comme on l'a expliqué dans le paragraphe précédent, ainsi que des structures macroscopiques, griffonnées par les nanoparticules en formes de filaments et de plaques (FIGURE 3.4).

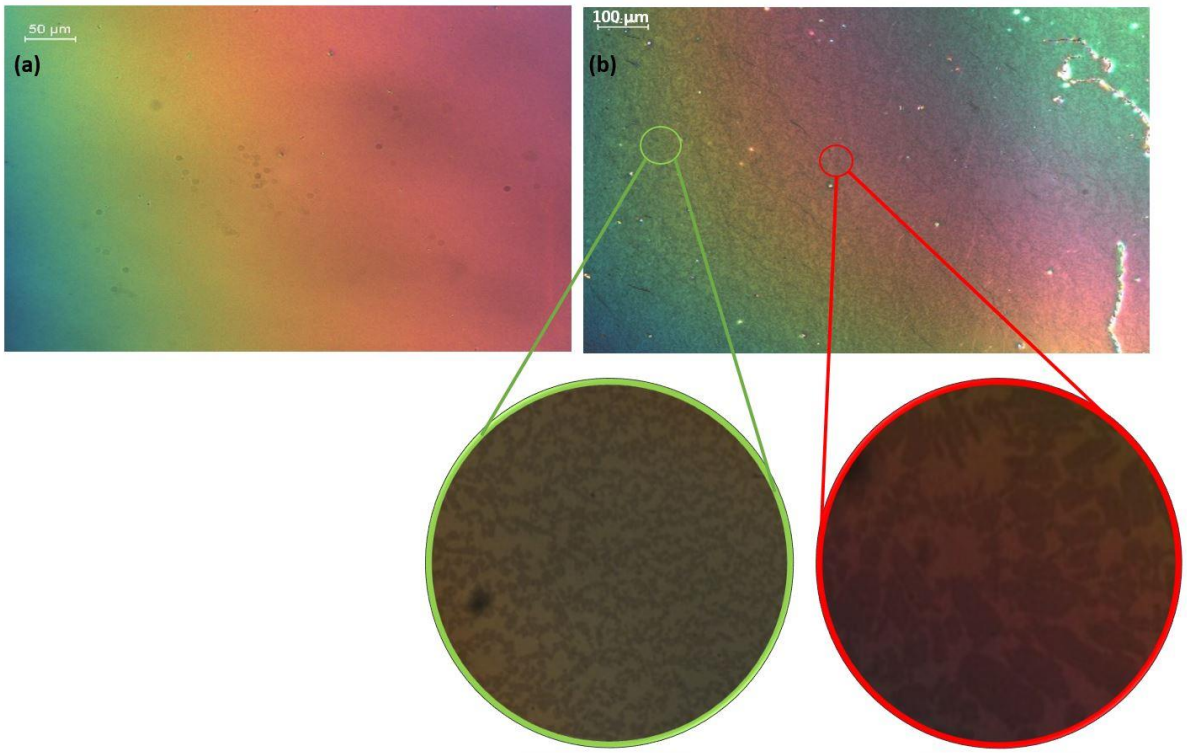


FIGURE 3.4 – Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés, la direction de frottement est orientée à 45° du polariseur et de l'analyseur, au bord d'un film nématique à faible gradient d'épaisseur : (a) polymérisée sans nanoparticules, (b) polymérisée après dépôt des nanoparticules. Agrandissement des filaments montrés par le cercle vert et des plaques par le cercle rouge.

Ces formes sont une sorte d'auto-organisation des nanoparticules à grande échelle due à l'évaporation du solvant [103,104]. Elles sont induites par l'inhomogénéité de l'évaporation du solvant à l'échelle de l'échantillon [105]. Il est très difficile avec le dépôt par « dropcasting » et le séchage des échantillons à l'air libre de contrôler la vitesse d'évaporation

et d'obtenir un film avec des propriétés strictement identique sur la totalité de l'échantillon. Lorsque le film sèche, le volume ne diminue pas uniformément sur la surface du substrat [104,106]: il n'est pas alors évident de retrouver la même densité en nanoparticules pour la même épaisseur de cristal liquide.

Sur la FIGURE 3.4. a, on voit une succession de couleurs nématiques d'ordre 2, la même observée pour l'échantillon en présences de nanoparticules de la FIGURE 3.4. b. Par un fort agrandissement sur les structures, on voit que les nanoparticules sont colorées différemment d'une épaisseur à l'autre : sur le jaune et le rouge nématique par exemple, les nanoparticules sont colorées en vert kaki et en rouge bordeaux (ou marron) respectivement.

3.1.3 LSPR des GNPs sur nématique

Avant de procéder aux mesures d'extinction, on enregistre un spectre de référence d'un échantillon nématique sans nanoparticules (FIGURE 3.4. a) pour une couleur donnée puis on le soustrait du signal de l'échantillon avec particules de la couleur correspondante. Pour nos premières mesures, nous avons enregistré un seul spectre de référence indépendamment de la couleur ce qui ne correspond pas nécessairement à l'épaisseur de l'échantillon étudié. Nous avons pris le cas d'une zone qui nous semble de même couleur. L'analyse de plusieurs spectres montre un décalage voir un inversement des spectres de la lumière incidente polarisée par rapport au frottement, parallèlement ou perpendiculairement à ce dernier alors que la position du maximum de la résonance indépendante de la polarisation est quasi identique pour tous les spectres. L'hypothèse est que les décalages sont dus au mauvais choix de la référence donc à une épaisseur différente entre la référence et l'échantillon à étudier.

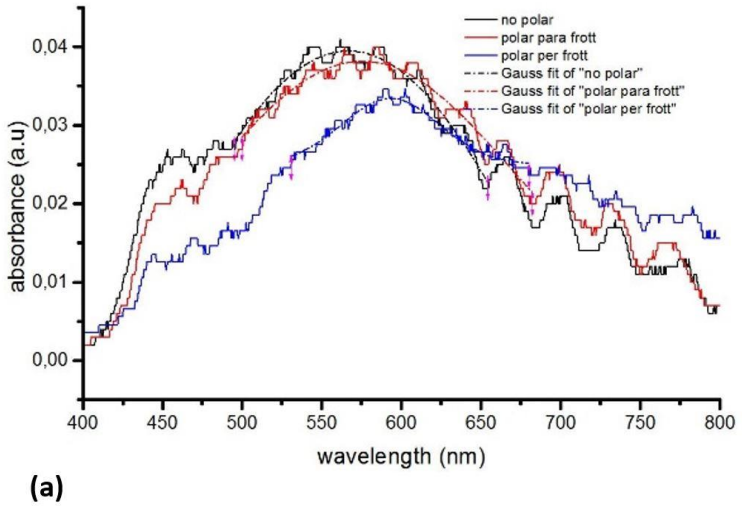


FIGURE 3. 5 – Spectres d'extinction des GNPs déposées par « drop-casting » sur nématique, sous l'effet d'une légère variation d'épaisseur par rapport au choix de la référence.

Pour améliorer les mesures et comprendre l'origine de ce décalage, nous avons changé la méthode de mesure. On enregistre plusieurs références de multiples zones d'une même couleur, puis on soustrait toutes ces références du signal de l'échantillon avec nanoparticules. Il est difficile d'obtenir des épaisseurs compatibles pour les deux films. Nous nous sommes retrouvés avec plusieurs graphiques : certains sont semblables à ceux mesurés précédemment et les autres sont difficilement interprétables : des spectres décalés, inversés ou négatifs. Il devient maintenant clair que les mesures plasmons sont très sensibles aux légères variations d'épaisseur dans les cristaux liquides (variation de quelques dizaines de nanomètres par rapport à une épaisseur de l'ordre du micron). Il paraît donc raisonnable de moyenner en première étape sur l'ensemble des valeurs de la LSPR lorsque les trois spectres sont superposées, qui donne une valeur maximum moyenne de la résonance égale à $580 \pm 10\ nm$.

Afin d'éviter les problèmes du changement d'épaisseur qui sont généralement dus à la variation de la température (ambiante de la salle ou locale de l'échantillon par la lampe après un temps de mesure), nous avons opté pour la stabilisation du CL par la polymérisation, un moyen qui ouvre le champ à de nouvelles expériences permettant d'affiner notre étude.

3.2 Films hybrides GNPs / NLC polymérisées

3.2.1 Caractérisation macroscopique des GNPS sur le NLC

Nous procédons à la préparation des films polymérisés de la même manière (décrite dans le chapitre 2 en section 2.2.1) que ceux sans polymère (la même quantité étant déposée, ainsi que les mêmes paramètres de la tournette permettant de déterminer l'épaisseur du film). La procédure de polymérisation est décrite au chapitre 2. Elle a lieu après déposition des nanoparticules.

Nous sommes en présence de deux échantillons : l'échantillon 1 de la FIGURE 3. 6 et l'échantillon 2 de la FIGURE 3. 7. Pour l'échantillon 1, un agrandissement sur les zones avec nanoparticules, nous montre qu'elles sont colorées différemment pour des épaisseurs différentes correspondant aux couleurs nématiques d'un jaune et d'un rouge d'ordre 2 : on voit par exemple les filaments de couleur vert kaki sur le jaune nématique (voir les images encerclées de la FIGURE 3. 6). Cette observation met en évidence une variation de couleurs des zones en présence de nanoparticules par rapport au nématique alentour. Ces variations de couleurs sont similaires pour des échantillons avec et sans polymère ce qui suggère que les nanoparticules réagissent de la même manière sur les deux types d'échantillons. Ceci est montré par les deux zones encerclées de la FIGURE 3.4 pour l'échantillon sans polymère et de la FIGURE 3. 6 pour l'échantillon polymérisé 1. On note que les couleurs sont visiblement plus nettes sur ce dernier grâce à un meilleur réglage de l'intensité de la lampe.

L'observation par microscopie optique polarisée en transmission de l'échantillon 2 toujours avec la direction de frottement orientée à 45° du polariseur dévoile cette fois-ci des structures colorées par des couleurs autres que celle des échantillons nématiques sans polymère et polymérisé 1. Ces structures colorées sont néanmoins de nouveau dues à la présence des nanoparticules. La FIGURE 3. 7 montre un film nématique polymérisé avec la structure en filament similaire à celle que nous avons montré dans les zones agrandies encerclées de la FIGURE 3.4 et de la FIGURE 3. 6. Nous observons sur cet échantillon que les filaments sont tous colorés de façon différente par rapport aux deux précédents échantillons (avec et sans polymère).

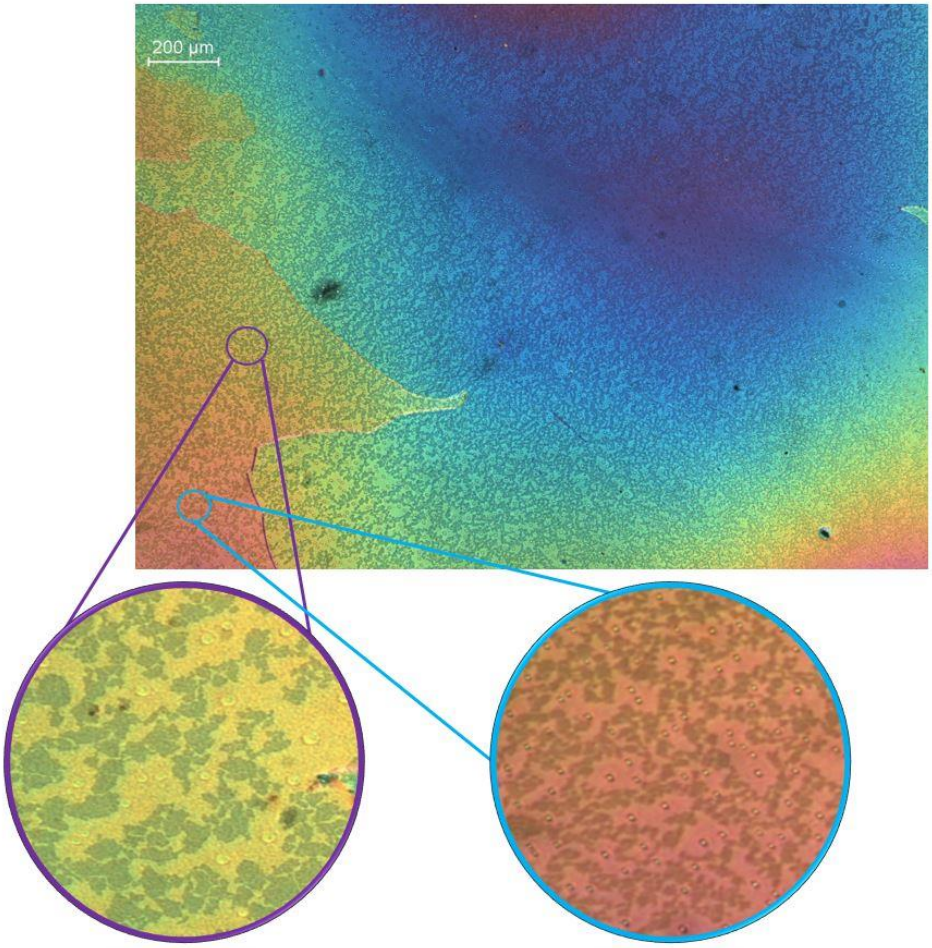


FIGURE 3. 6 – Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés d'un film nématique polymérisé en présence des nanoparticules d'or. La direction de frottement est orientée à 45° du polariseur et de l'analyseur. Un agrandissement (cercle violet et cercle bleu) sur deux différentes zones nématiques d'ordre 2 montre que sur une épaisseur donnée correspondante à une couleur nématique donnée, les structures macroscopiques de nanoparticules changent de couleur alentour. Les deux zones encerclées de deux différentes couleurs nématiques montrent que les filaments en présences de nanoparticules changent également de couleur d'une épaisseur à l'autre.

Nous remarquons que dans ce deuxième film polymérisé, les zones en présence des nanoparticules prennent les couleurs des zones moins épaisse d'à côté : sur la FIGURE 3. 7, on montre un agrandissement de deux couleurs d'ordre 2. Les nanoparticules d'or (GNPs) apparaissent bleues sur le jaune nématique et jaunes sur le rouge nématique. Ceci signifie que le comportement dans ces zones est différent du comportement dans les zones sans GNPs et également dans les zones en présence des particules dans les deux précédents échantillons. Plusieurs hypothèses sont possibles du fait que la biréfringence du matériau cristal liquide dépend de l'épaisseur et de l'orientation des molécules :

- l'épaisseur des zones avec nanoparticules est différente de celle des zones du cristal liquide sans nanoparticules. Les zones avec nanoparticules doivent donc être moins épaisses puisqu'elles prennent les couleurs des épaisseurs du CL dans les zones voisines moins épaisses.

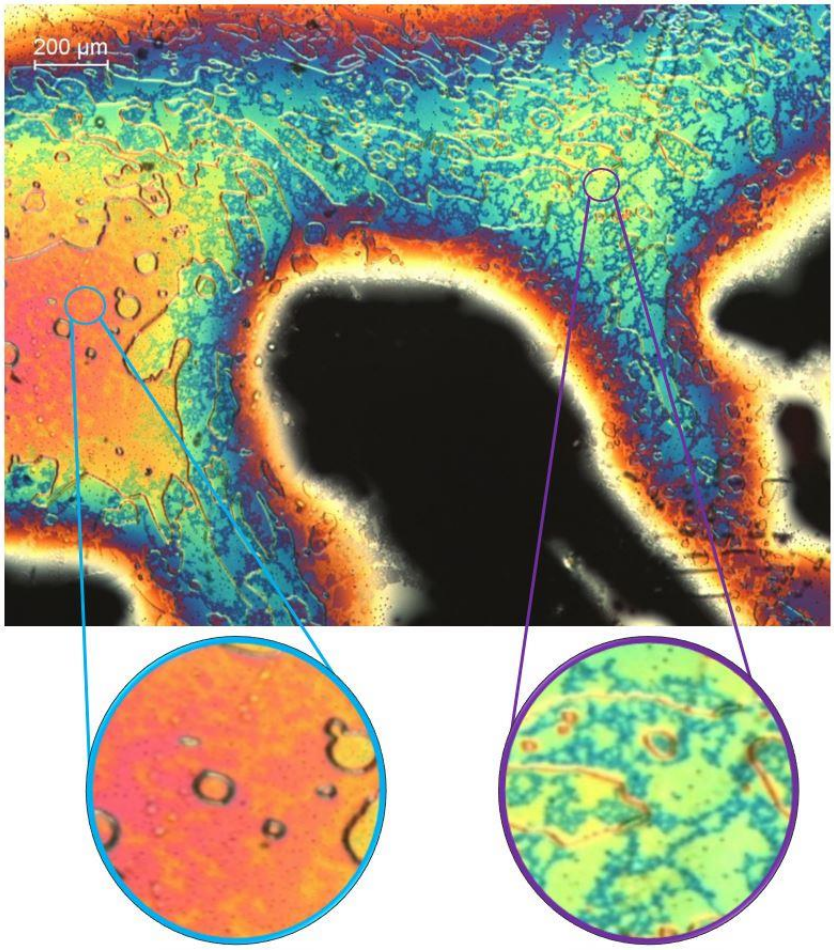


FIGURE 3. 7 – Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés d'un film nématique polymérisé en présence des nanoparticules. La direction de frottement est orientée à 45° du polariseur et de l'analyseur. Les structures en filaments sont visibles macroscopiquement par les couleurs des zones nématiques moins épaisses. Les deux cercles bleue et violet montrent des agrandissements sur les zones nématiques de couleurs rouge et jaune ($k = 2$) où les filaments des nanoparticules apparaissent jaunes et bleues respectivement.

- Les GNPs modifient l'orientation des molécules CL imposées par les deux ancrages aux interfaces. Par conséquent, on obtient des couleurs différentes dans les zones avec particules. Dans notre cas les molécules sont planaires et homéotropes aux deux

interfaces du film polymérisé. Si par exemple les particules induisent une orientation planaire des molécules, le film qui correspond aux parties affectées par les GNPs va être planaire-planaire sur toute l'épaisseur. Cela veut dire que la biréfringence serait modifiée.

- Une combinaison de ces deux phénomènes peut conduire évidemment au changement de couleur.

Nous allons pour démarrer par la suite mesurer les épaisseurs de nos films polymérisées au moyen du profilomètre pour déterminer les épaisseurs et confirmer nos interprétations de couleurs nématiques (FIGURE 3. 3).

3.2.2 Mesure de l'épaisseur du film NLC / GNPs par le profilomètre

Nous procédons à des mesures grossières des épaisseurs de deux types de films par le profilomètre (FIGURE 3. 8. c et . d) : films à faible et à fort gradient d'épaisseur. La différence est que l'étalement du cristal liquide se fait sur une petite ou grande distance L de l'échantillon. Le profil du film montre que l'épaisseur devient de plus en plus grande en allant vers le centre. Comme indiqué sur la FIGURE 3. 8. c, nous positionnons la pointe (indiquée par la croix) sur le verre qui correspond à la position 0 sur la courbe. En se déplacent horizontalement, la pointe traverse le polymère avant d'atteindre le NLC / GNPs polymérisé.

Lorsque le stylet balaye la surface du film, nous observons de très petites variations d'épaisseur sur la trajectoire (par exemple : les fluctuations dans l'intervalle de la distance entre 750 et 1250 microns). On peut penser que ces variations sur la surface sont dues aux nanoparticules comme elles peuvent être seulement dues aux défauts ou à la poussière sur l'échantillon puisque leur nombre est négligeable par rapport à ce qu'on voit par microscopie optique. Dans ce cas, une investigation par AFM offrant une meilleure résolution de la topographie de surface est alors nécessaire.

Le profilomètre nous permet de connaître les épaisseurs du film. La distance parcourue par le stylet, nous permet de déduire que les films commencent à une épaisseur autour de 6 µm. Ce résultat est en accord avec l'épaisseur calculée dans le paragraphe 3.1.2.1, en lien avec la première couleur que nous observons par microscopie optique polarisée. Nous obtenons des films avec une épaisseur maximale (au centre du film) à environ 20 µm, c'est-à-dire avec une gamme de couleur pouvant aller jusqu'à celles au début du 4ème ordre dans la limite du 3^{éme}

ordre (rouge violacé). Nous distinguons le passage des couleurs d'un ordre à l'autre par leurs répétitions.

Le calcul des épaisseurs en analogie avec les profils, montre que les films NLC / GNPs commencent par une épaisseur à environs 6 microns au bord, correspondant à la couleur jaune claire du 1er ordre. Puis, un passage à fort ou à faible gradient d'épaisseur permet de retrouver les épaisseurs du 2ème et du 3ème ordre allant de 12 à 18 µm. Les épaisseurs mesurées par le profilomètre sont en accord avec celles calculées et en lien avec les couleurs du film nématique.

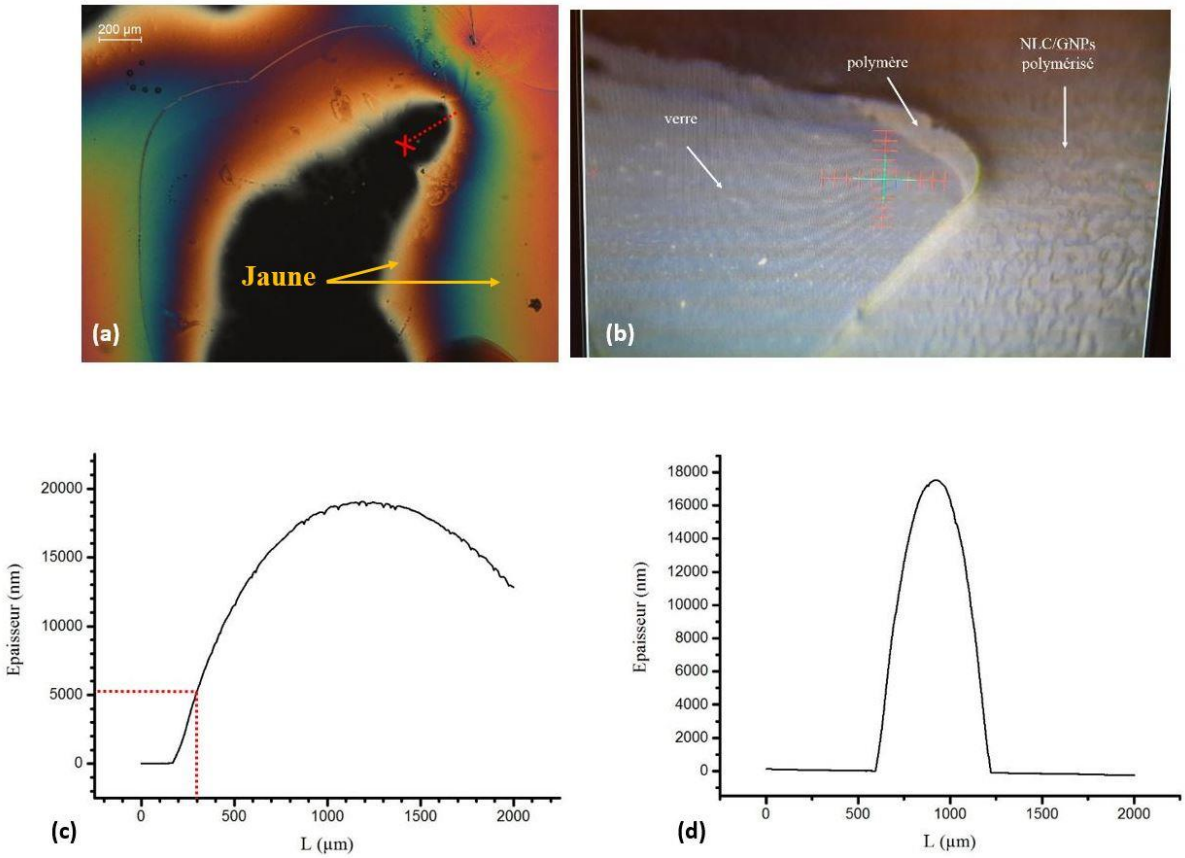


FIGURE 3. 8 – a) Image d'un échantillon nématique polymérisé sans nanoparticules, flèches jaunes montrant la répétition de la couleur jaune. b) Image réelle montrant le relief de la surface étudiée NLC / GNPs. c) Profil d'un film nématique à faible gradient d'épaisseur ; Nous indiquons par les lignes en pointillées rouges la distance à partir de laquelle commence la couleur jaune qui correspond à une épaisseur autours de 6 µm. d) Film à fort gradient d'épaisseur : évolution rapide de l'épaisseur sur une petite distance L de l'échantillon.

Après cette confirmation de l'interprétation des couleurs, nous allons pousser l'étude pour mieux comprendre le phénomène reliant la présence des nanoparticules aux couleurs de la matrice nématique. Voyons plus en détail ce que nous apprend la microscopie à force atomique (AFM).

3.2.3 Investigation par AFM de l'interface GNPs / NLC polymérisé avec l'air

Nous allons visualiser par AFM la topographie des films nématiques contenant des nanoparticules d'or (GNPs) des deux échantillons polymérisés observés précédemment. Les deux différentes formes, en filament (FIGURE 3. 9 et FIGURE 3. 11) et en plaque (FIGURE 3. 10) sont clairement observées dans les images de topographie par un très fort contraste signifiant une variation de hauteur. Ces résultats mettent en évidence que les filaments sont formés d'îlots, rassemblés les uns aux autres pour former les filaments, comme on le voit aussi bien pour l'échantillon polymérisé 1 (FIGURE 3. 9) que pour l'échantillon polymérisé 2 (FIGURE 3. 10). La surface du film sans les GNPs est plate, comme on l'observe dans la coupe de la FIGURE 3. 9. c et de la FIGURE 3. 10. c pour les zones nématiques entourant les filaments et les zones entourant les plaques respectivement. Par analogie avec les images de microscopie optique, nous constatons que les régions implantées par les nanoparticules, creusent le film NLC polymérisé. Néanmoins, la résolution ne permet pas d'identifier le type de structure que forment les nanoparticules à petite échelle. Par les images de phase (FIGURE 3. 9.b), (FIGURE 3. 10. b) et (FIGURE 3. 11. f), on démontre la présence des nanoparticules au fond des trous, puisqu'elles montrent des variations de forces d'interactions différentes entre pointe-nématique et pointe-zone en présences des GNPs (le contraste sur les images coïncide avec les variations de hauteur nématique-GNPs). Par ailleurs, l'observation de trous dans les régions occupées par les nanoparticules suggère également que la présence de ces particules perturbe l'équilibre de la texture nématique qui démouille pour assurer la stabilité du film. De ce fait, les GNPs sont localisées à l'interface avec l'air et ne sont pas couvertes par le CL.

Nous avons mené cette étude sur l'échantillon polymérisé et donc nous nous interrogeons si la polymérisation n'est pas responsable du démouillage. Dans une étude récente menée par D. Coursault, des zones de trous induites par des nanoparticules d'or ont été observées par AFM, orientées le longs des stries d'un cristal liquide smectique sans polymère [14]. Ce résultat suggère que la polymérisation n'est pas à l'origine de ce démouillage. Dans ce cas, on pense qu'il serait dû aux GNPs qui modifient l'orientation du CL à cause de leur

forme sphérique ou/et de l'influence des ligands qui modifient l'ancrage du CL, ce qui aurait une influence par ailleurs sur la biréfringence observée par MOP. Nous avons donc besoin de connaître leur localisation précise dans le nématique afin de déterminer l'épaisseur de cristal liquide sous les nanoparticules pour évaluer la pertinence des hypothèses proposées en fin de paragraphe 3.2.1.

Mesure de l'épaisseur

Dans le cas de l'échantillon polymérisé 1, la variation de l'épaisseur d'un îlot mesuré par rapport à la zone sans nanoparticules, est $\Delta e_{N-G} = 67\ nm$, montrée par la coupe de l'image des filaments en topographie (FIGURE 3. 9). Cela signifie que dans le cas où le cristal liquide sans polymère ne démouillerait pas, leur lieu de localisation serait à une dizaine de nanomètre en dessous de la surface nématique / air. Par ailleurs, les petites fluctuations sur la surface du nématique polymérisé qu'on observe sur la coupe sont du bruit électronique (FIGURE 3. 9. b). On s'intéresse également à l'étude par AFM de la structure en plaques, comme l'illustre la FIGURE 3. 10. Nous mesurons une variation d'épaisseur plaques / nématique sur la coupe (FIGURE 3. 10. c) d'environ 100 nm. Comparées à l'épaisseur du film nématique, de l'ordre de 10 µm, les valeurs des profondeurs pour les filaments ou pour les plaques peuvent être considérées comme étant proches. La profondeur moyenne des trous, sur 102 mesures obtenues pour les filaments et pour les plaques indifféremment, par rapport à l'interface NLC / air est $\Delta e_{N-G} = 82 \pm 24\ nm$.

Dans le cas de l'échantillon polymérisé 2, les images de phases nous permettent de confirmer qu'on est bien sur des zones avec nanoparticules au niveau des filaments. Les images de topographie nous révèlent, comme pour l'échantillon polymérisé 1, des trous induits par la présence des GNPs. En revanche, pour cet échantillon, ces trous qui correspondraient au lieu de localisation des particules sont d'une vingtaine de nanomètres de profondeur, ce qui est mis en évidence par la coupe FIGURE 3. 11. g. Le fait qu'on ne trouve pas les mêmes épaisseurs de trous pour les deux types d'échantillon est cohérent avec les observations de la biréfringence qui sont différentes pour des zones en présence de GNPs d'une même épaisseur. Nous rappelons que ces zones sur l'échantillon polymérisé1 sont colorées en vert kaki et sur le polymérisé 2 en bleu turquoise. Nous allons maintenant pousser cette étude pour comprendre le lien de l'épaisseur et les couleurs des zones en présence des nanoparticules.

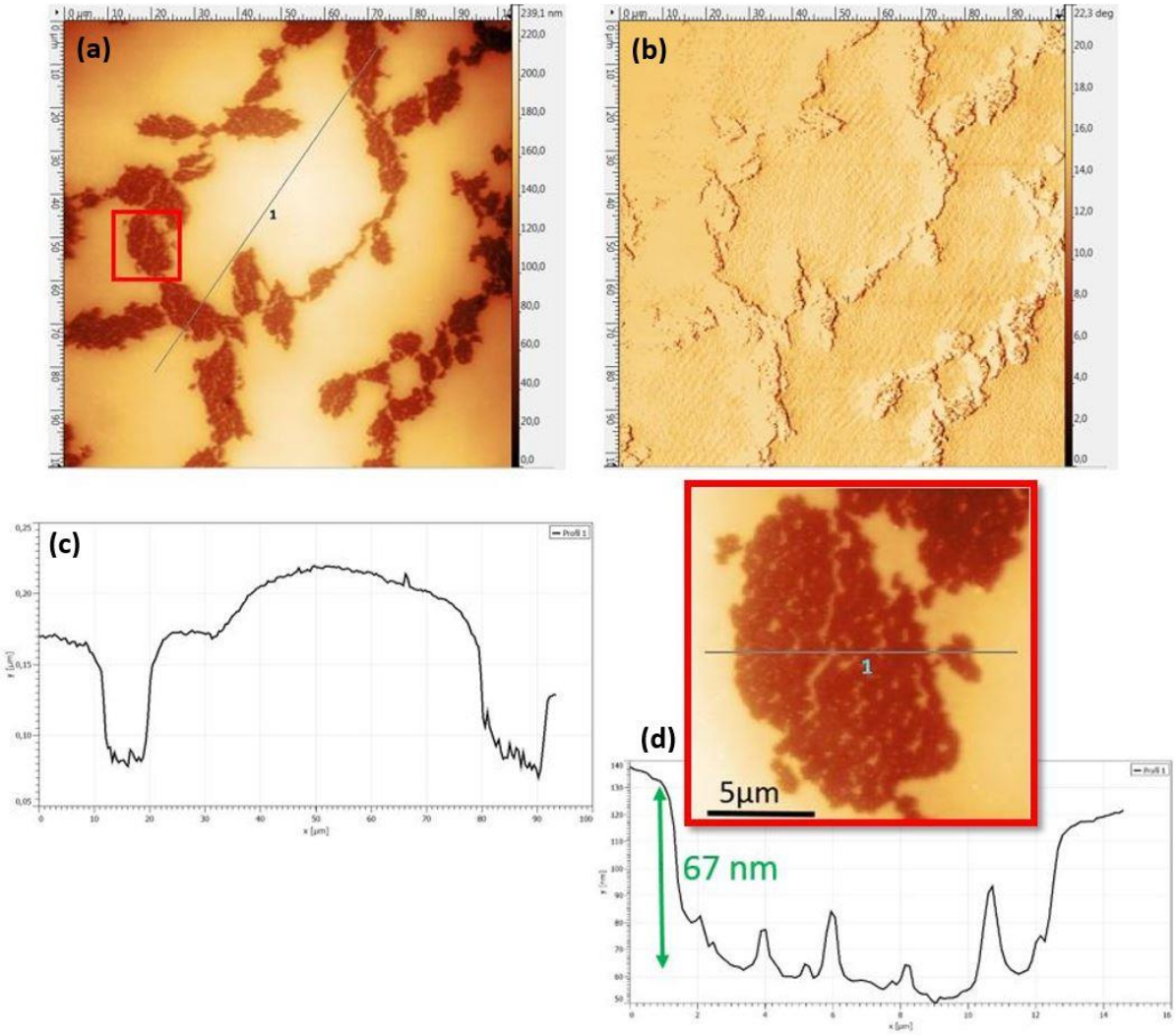


FIGURE 3. 9 – (a) Image AFM de topographie des filaments, formés de plusieurs îlots, sur le film nématique polymérisé 1, (b) Image de phase, (c) Coupe selon le trait bleu de (a) ; (d) Agrandissement de l'îlot encadré en rouge de (a), on mesure une variation de hauteur $\Delta e_{N-G} = 67\ nm$ au bord droit nématique / îlot de GNPs.

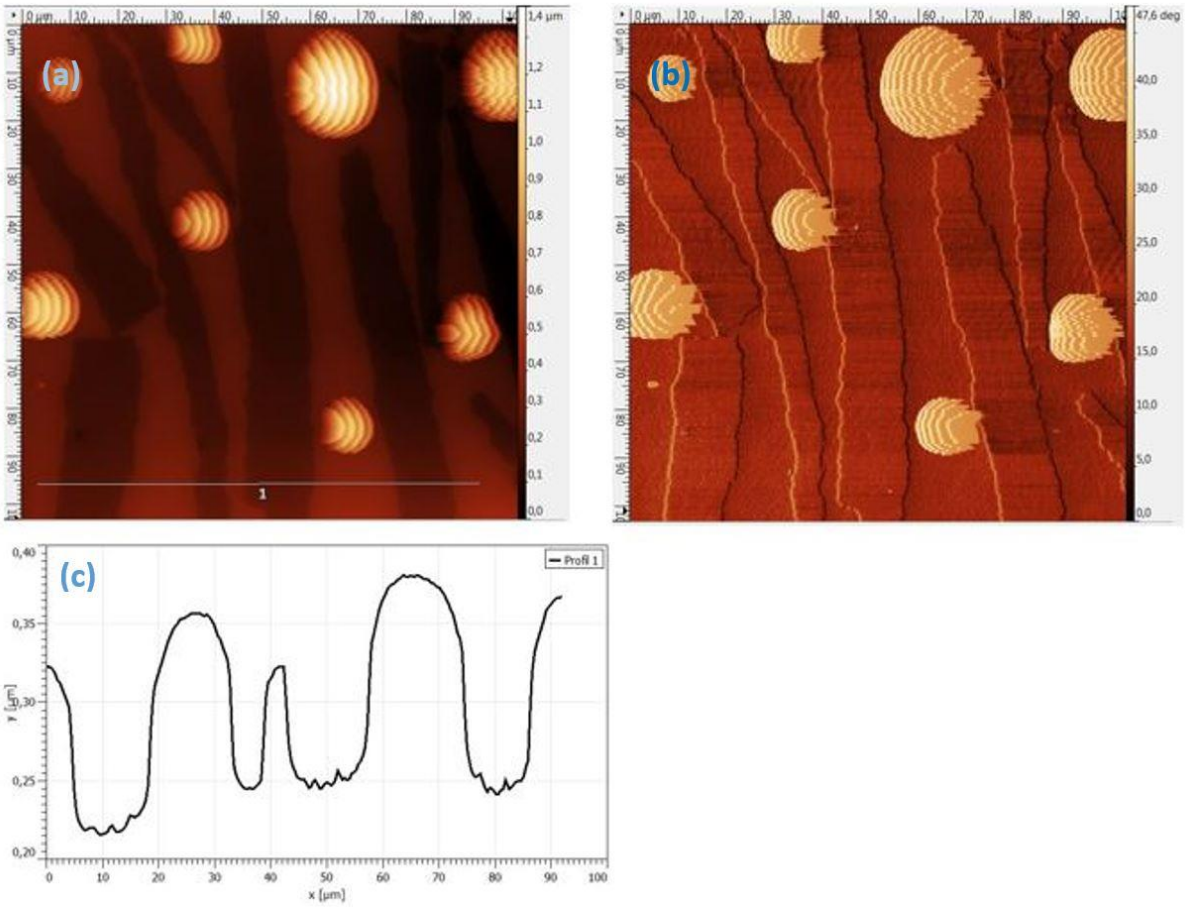


FIGURE 3. 10 – (a) Image AFM de topographie des plaques sur le film nématique polymérisé 1, (b) Image de phase, (c) Coupe selon le trait bleu de (a). Les points jaunes peuvent être dus à une mauvaise évaporation du solvant.

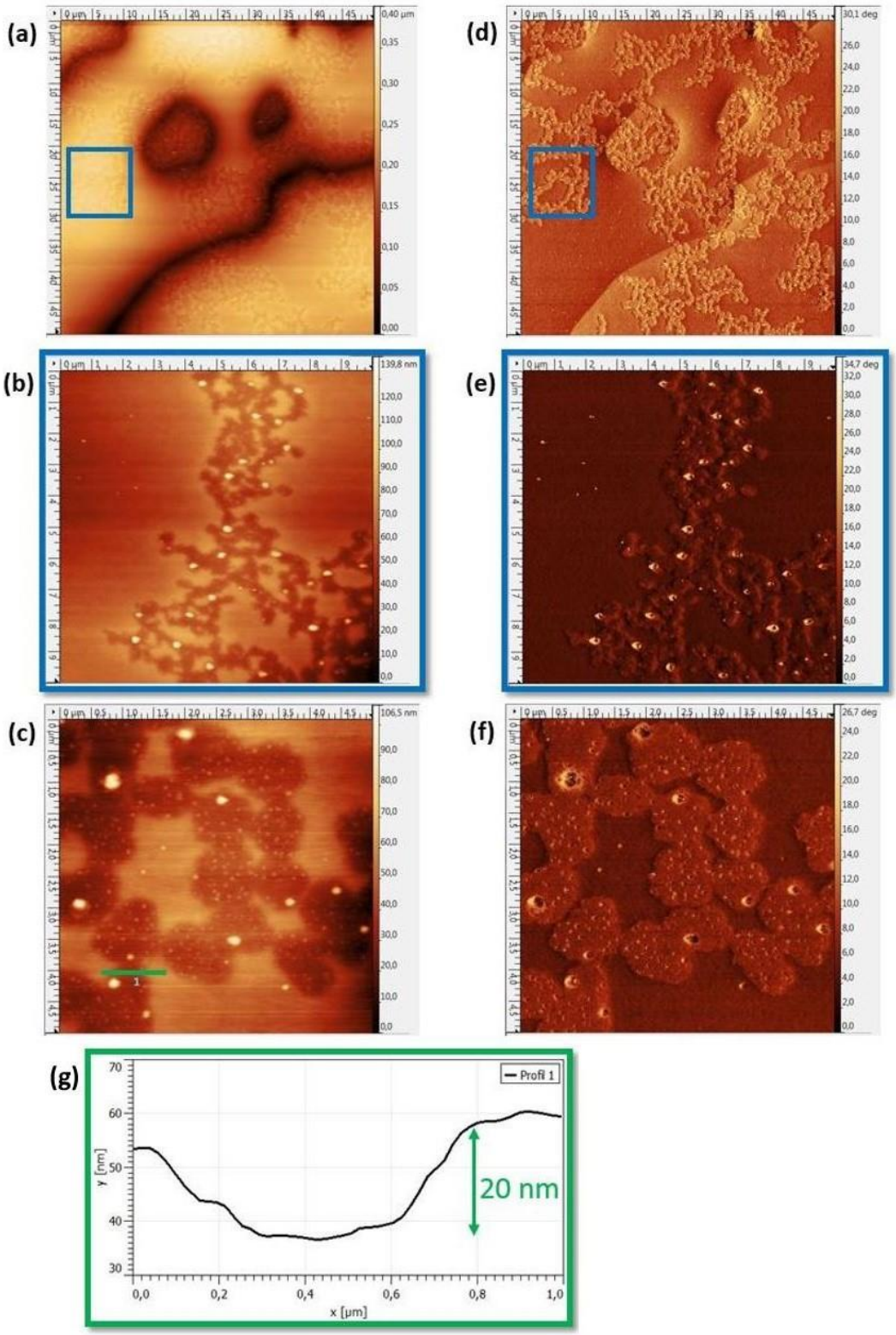


FIGURE 3. 11 – (a) Image AFM de topographie des filaments, formés de plusieurs îlots, sur le film nématique polymérisé 2. (b) et (c) sont les agrandissements de (a) à différentes échelles. (d) Image de phase caractéristique des filaments de nanoparticules qui creusent la surface nématique, mis en évidence par les variations d'interaction qui coïncident avec les zones de trous observées en (a). (e) et (f) les images de phases correspondant à (b) et (c) respectivement. (g) Coupe selon le trait vert de (c) indiquant que la profondeur du trou est à 20 nm en surface.

3.2.4 Etude des structures macroscopique des GNPs

Nous revenons sur les structures en filaments décrites précédemment dans ce chapitre et nous essayons de comprendre à quoi sont dues les couleurs des zones en présence des nanoparticules par rapport aux zones nématiques qui les entourent ? Nous avons tout d'abord analysé par microscopie optique plusieurs échantillons polymérisés avec des épaisseurs de couleurs toujours appartenant au 1er et 2ème ordre. Nous observons sur la FIGURE 3. 7 en partant du centre vers le bord, que les nanoparticules sur la zone du nématique de couleur rouge ($k = 2$), sont de couleur jaune et sur la zone nématique de couleur jaune ($k = 2$), sont de couleur bleue, ainsi que pour la zone nématique de couleur bleue ($k = 2$), sont de couleur rouge. On montre par la FIGURE 3. 12, trois images de MOP d'une deuxième zone à faible gradient d'épaisseur. Ces images montrent nettement les filaments sur les zones nématiques en présence des nanoparticules correspondants aux couleurs des premier et deuxième ordres. Dans l'image de la FIGURE 3. 12 . a, nous observons que les zones de nanoparticules dans le jaune et le rouge du nématique du 1er ordre, apparaissent sombres et jaunes respectivement. Par la suite, on voit que les zones de nanoparticules sur le nématique de couleur bleue du 2ème ordre (FIGURE 3. 12 . b) apparaissent rouges et celles sur le nématique de couleur jaune (FIGURE 3. 12 . c) apparaissent bleues.

Par la microscopie optique on voit donc que les zones avec nanoparticules prennent les couleurs des zones du nématique d'à côté qui correspondent forcément à une couleur plus fine, en accord avec les trous observés par AFM. Nous comprenons alors pourquoi nous observons du sombre sur la première couleur jaune claire du 1ème ordre (FIGURE 3. 12. a) : selon l'évolution des couleurs des zones en présence des particules avec les épaisseurs nématiques, nous devrions voir du bleu d'ordre 1 sur le jaune d'ordre 1. Or, au-dessous de la première couleur que nous pouvons visualiser dans un nématique, qui est le blanc ou le jaune clair, tout apparaît noir, ce qui explique l'effet sombre.

Nous avons mis en évidence que, d'une part, la différence de couleur des zones en présence de nanoparticules par rapport aux zones nématiques correspond à une variation apparente d'épaisseur observée par MOP. D'autre part, nous avons vu par AFM que cette variation est corrélée à un démouillage du cristal liquide. Pour identifier laquelle des hypothèses proposées au paragraphe 3.2.1 est la bonne, nous devons d'abord comparer les épaisseurs des trous obtenus par AFM et les épaisseurs apparentes liées au changement de couleurs entre les zones occupées par les particules et celles autour. Si l'effet de couleur est simplement dû à l'épaisseur, cela veut dire que l'épaisseur de la zone avec particules (de couleur bleue par

exemple), doit être équivalente à l'épaisseur de la même couleur (bleue), un peu plus loin dans les zones plus fines, du CL sans nanoparticules. D'après la FIGURE 3. 3, la variation d'épaisseur entre les zones nématiques correspondant par exemple aux couleurs jaune et bleu d'ordre 2 est d'environ 2 µm. Or, l'AFM a d'ores et déjà démontré que les nanoparticules sont à une dizaine de nanomètres sous l'interface. On remarque donc que la valeur approximative de la variation d'épaisseur entre la zone avec nanoparticules et celle qui l'entoure (par exemple entre le bleu de la zone en présence des nanoparticules et le jaune qui l'entoure pour l'échantillon polymérisé 2) obtenue par le calcul en lien avec la microscopie optique et par AFM ne sont pas du même ordre de grandeur. Cela démontre que le phénomène de variation d'épaisseur liée à la présence des nanoparticules d'or dans la matrice cristal liquide nématique n'est qu'apparent et n'est quasiment pas une variation d'épaisseur. Il doit s'agir surtout d'une modification de l'orientation des molécules en dessous des nanoparticules qui modifie l'ancrage et donc l'orientation du CL, de telle sorte qu'en retour la biréfringence sous les GNPs est modifiée et la couleur observée par MOP change. On cherche dans le prochain paragraphe à déterminer la variation des molécules nématique induites par les nanoparticules, qui ne peut évidemment être que de l'homéotrope vers le planaire faisant ainsi augmenter la biréfringence en ces zones.

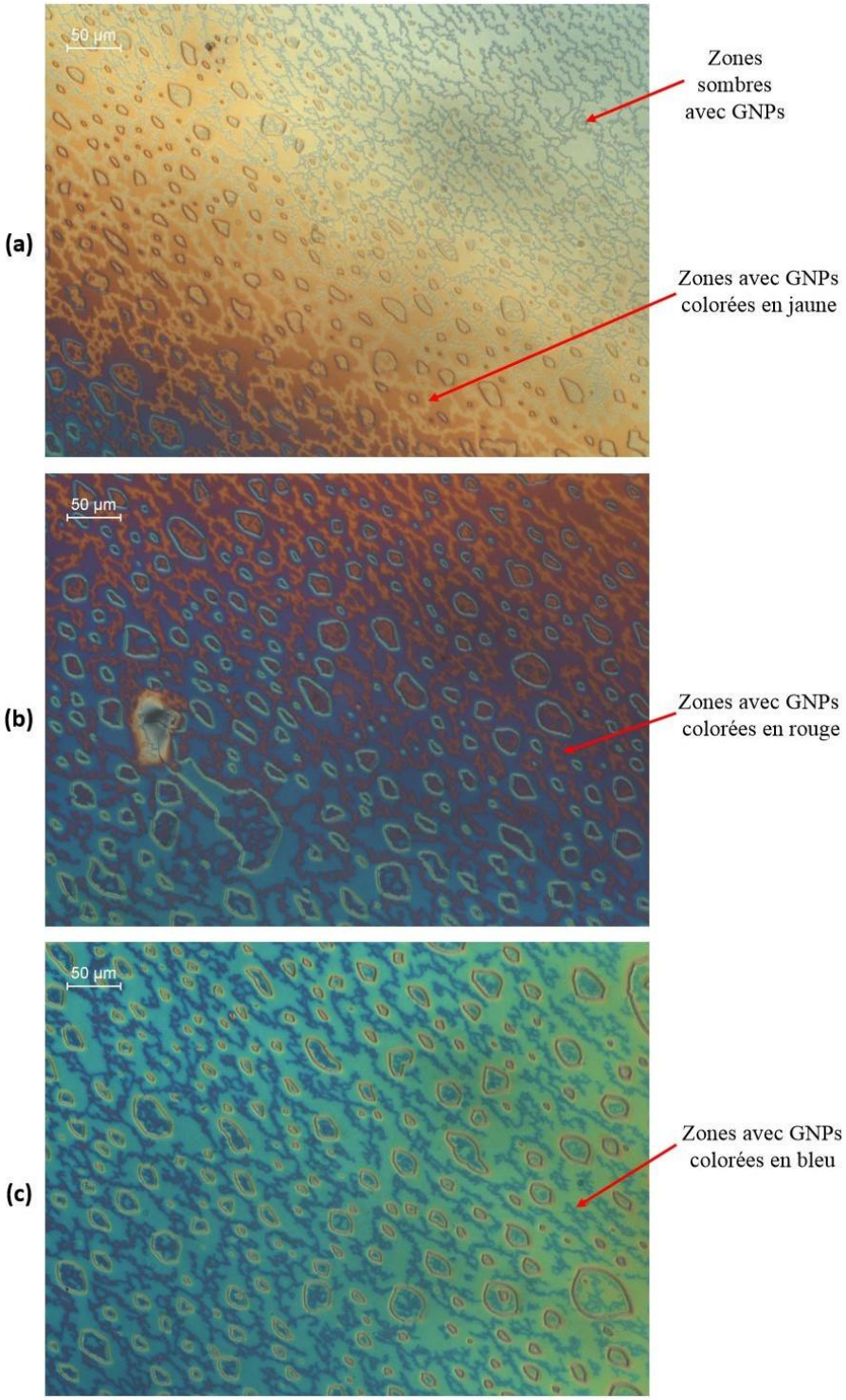


FIGURE 3. 12 – Images de microscopie optique polarisée de différents endroits du film nématique en présence des nanoparticules d'or. Les filaments en contraste avec les couleurs de fond nématique sont l'effet apparent macroscopique induit par les GNPS. (a), (b) et (c) sont les successions de couleurs respectivement du bord vers le centre du film polymérisé. Par des flèches rouges, on montre les filaments : (a) sombres en contraste avec la couleur jaune clair (d'ordre $k = 1$) et colorés en jaune en contraste avec la couleur rouge (d'ordre $k = 1$), (b) colorés en rouge en contraste avec la couleur bleue (d'ordre $k = 2$) et (c) colorés en bleu en contraste avec la couleur jaune (d'ordre $k = 2$).

Variation de la biréfringence induite par les GNPs

Dans le cas d'un système entièrement hybride planaire - homéotrope (zone sans ou avec GNPs), nous cherchons, en lien avec les images de microscopie optique, à déterminer une valeur approximative de la variation de la biréfringence dans la zone en présence des nanoparticules par rapport aux zones qui les entourent sans les nanoparticules pour des épaisseurs considérées les mêmes (la profondeur des trous est négligeable devant l'épaisseur du film). D'après l'équation 3.2, la variation de la biréfringence entre la zone avec nanoparticules et la zone nématique qui l'entoure est directement proportionnelle à la différence des longueurs d'onde correspondantes aux couleurs, respectivement, de la zone avec et sans particules. On écrit la variation de la biréfringence moyenne dans notre système 5CB hybride :

$$\Delta\bar{n} = k\frac{\lambda_{cN} - \lambda_{cG}}{e} \tag{3.9}$$

Avec k, l'ordre des couleurs visibles, λ_{cN} et λ_{cG}, les longueurs d'onde de la couleur du nématique et de la zone avec GNPs respectivement, et e, l'épaisseur total du film hybride.

Nous travaillons sur les deux films polymérisés. La variation entre une zone sans et avec particules est observée par un changement de couleur qui correspond à une variation de la longueur d'onde $\Delta\lambda_{N-G} = \lambda_{cN} - \lambda_{cG}$. Pour mieux expliquer ce phénomène, on prend comme exemple la variation des couleurs du film polymérisé 2 sur la FIGURE 3. 7. On voit que la couleur rouge nématique se répète deux fois : la première apparition est à proximité du bord du film pour la couleur d'ordre un et la deuxième est au centre du film pour la couleur d'ordre deux. On voit que pour la couleur rouge appartenant à ces deux ordres, les filaments sont colorés en jaune. La différence des longueurs d'onde (correspondantes aux couleurs nématique sans et avec GNPs) $\Delta\lambda_{N-G}$ est dans ce cas la variation entre la longueur d'onde de la couleur rouge du film nématique $\lambda_{rouge\ N} \approx 650\ nm$ et la longueur d'onde de la couleur jaune de la zone du film en présence des GNPs $\lambda_{jaune\ G} \approx 550\ nm$. La variation est environ égale à 100 nm.

Nous comparons maintenant entre le nématique de couleur jaune du deuxième ordre, les deux échantillons polymérisés. Sur le jaune du polymérisé 1, les filaments sont colorés en vert tandis que sur le jaune du polymérisé 2, les filaments sont colorés en bleu. La variation $\Delta\lambda_{N-G}$ est environ égale à 50 nm pour le premier échantillon et 100 nm pour le deuxième. Nous calculons pour une épaisseur de film d'ordre 2 d'environ 10 µm, la variation maximale de la

biréfringence qui est égale à 0,02, obtenue avec $\Delta\lambda_{N-G} = 100\ nm$ dans le cas de l'échantillon polymérisé 2. Ainsi, la biréfringence augmente de 0,09 à 0,11 en présence des particules qui induisent la désorientation des molécules nématiques et donc le changement de couleur sur une même épaisseur du film. Pour le polymérisé 1, la variation de biréfringence est inférieure, égale à 0,01.

Désorientation des molécules nématique

Nous venons de voir par les résultats d'AFM que les GNPs creusent des trous dans le nématique, en lien avec le changement de couleur observé par microscopie optique en ces zones (FIGURE 3. 7). Néanmoins, la profondeur de ces trous n'est pas du même ordre de grandeur que la variation d'épaisseur attendue si la variation de biréfringence observée n'était que due à une variation d'épaisseur, au minimum 100 fois plus grande que la profondeur d'un trou. On cherche donc à calculer de combien les molécules en dessous des GNPs doivent tourner pour expliquer les couleurs observées, dans l'hypothèse où ces couleurs sont dues à une variation de biréfringence la seule hypothèse qui tienne, sachant que ce ne peut pas être une variation d'épaisseur qui serait responsable des variations de biréfringences observées. On suppose tout d'abord que notre film est homogène et les molécules sont tiltées. Dans ce cas, la biréfringence (Eq. 3.3) va être modifiée en tenant compte de l'indice effectif extraordinaire $\bar{n}_e$, qui s'écrit [1] :

$$\bar{n}_e = \frac{n_0 n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2\theta + n_o^2 \sin^2\theta}} \tag{3.10}$$

avec n_e et n_0 respectivement les indices extraordinaire et ordinaire du nématique 5CB.

Nous pouvons alors déterminer l'angle d'inclinaison des molécules :

$$\cos^2\theta = \frac{\frac{n_o^2\, n_e^2}{\bar{n}_e^2} - n_o^2}{n_e^2 - n_o^2} \tag{3.11}$$

On veut déterminer $\bar{n}_e$ pour un système homogène tilté qui a la même biréfringence de notre système planaire-homéotrope. A partir de l'équation 3 .3 et avec $\Delta\bar{n} = 0{,}11$, on calcule la nouvelle valeur de l'indice effectif extraordinaire $\bar{n}_e$, qui devient égale à 1,647. On peut alors

en déduire (équation 3.11) l'angle d'inclinaison du 5CB homogène tilté, avec lequel on obtient la même couleur pour une même épaisseur d'un système planaire-homéotrope, qui est approximativement égal à $\theta \approx 51°$ (par rapport à la normale au substrat). Pour le polymérisé 1, le même calcul donne un tilt de 48°, finalement peu différent de la valeur précédente. Cependant, en réalité, le film en dessous des nanoparticules est planaire-tilté et pas homogène. Ainsi l'angle que nous venons de calculer présente l'inclinaison maximale des molécules à l'interface avec les nanoparticules. La biréfringence du système planaire sur PVA et tilté de $51°$ en surface sous les nanoparticules serait forcément supérieure à 0,11. L'inclinaison des molécules en-dessous des nanoparticules a une valeur entre l'homéotrope et $51°$ lorsque la biréfringence est 0,11. La conclusion néanmoins est que dans le même plan, au niveau de l'interface nanoparticule-air, la structure des molécules sous les nanoparticules n'est plus la même que dans la zone sans GNPs qui l'entoure. Par conséquent, les molécules sous les nanoparticules ne tournent plus de la même manière que dans la zone sans particules. En présence des GNPs les molécules 5CB tendent vers le planaire, n'induisent pas de l'homéotrope. Ce sont les nanoparticules thiolées de forme sphérique qui induisent cette variation d'ancrage, en accord avec des résultats du passé obtenus sur de l'or plat [107]. Par ailleurs, l'endroit où les GNPs se localisent est celui qui n'induit pas trop de déformations élastiques autour du CL qui en retour démouille, au prix d'une énergie de ligne. Ce doit être la balance entre les deux qui détermine la localisation des nanoparticules. Nous pensons que le même phénomène de démouillage se produit dans le cristal liquide sans monomère et avec monomère non polymérisé car si la zone planaire était recouverte de cristal liquide, il y aurait le même problème de raccordement et de déformation élastique autour de la zone.

Il est de surcroît intéressant de voir de près ce que nous cache ces structures intrigantes (filaments et plaques, FIGURE 3.4). Nous allons par la suite les comparer à des petites échelles et essayer de comprendre l'auto-organisation des particules dans la matrice cristal liquide. Une étude plus approfondie va avoir lieu en combinant les résultats obtenus par AFM aux techniques optiques de spectrophotométrie visibles (UV-Vis) et de MEB.

3.2.5 LSPR et MEB des GNPs sur un CL nématique polymérisé

LSPR

Nous avons mesuré par la deuxième méthode indiquée en section 3.1.3, l'extinction des nanoparticules d'un échantillon nématique polymérisé après dépôt des nanoparticules d'or. Nous retrouvons des valeurs semblables à celles de l'échantillon sans monomère pour les

maximums de la résonance plasmon de surface localisé (LSPR) des spectres d'extinction sans polarisation de lumière incidente. Cela suggère que la polymérisation ne joue pas un rôle sur les propriétés optiques de notre système. On peut aussi noter que, le maximum de la LSPR est invariant, d'une structure en filament ou d'une en plaque et aussi, par rapport aux épaisseurs lorsque nous choisissons correctement la référence.

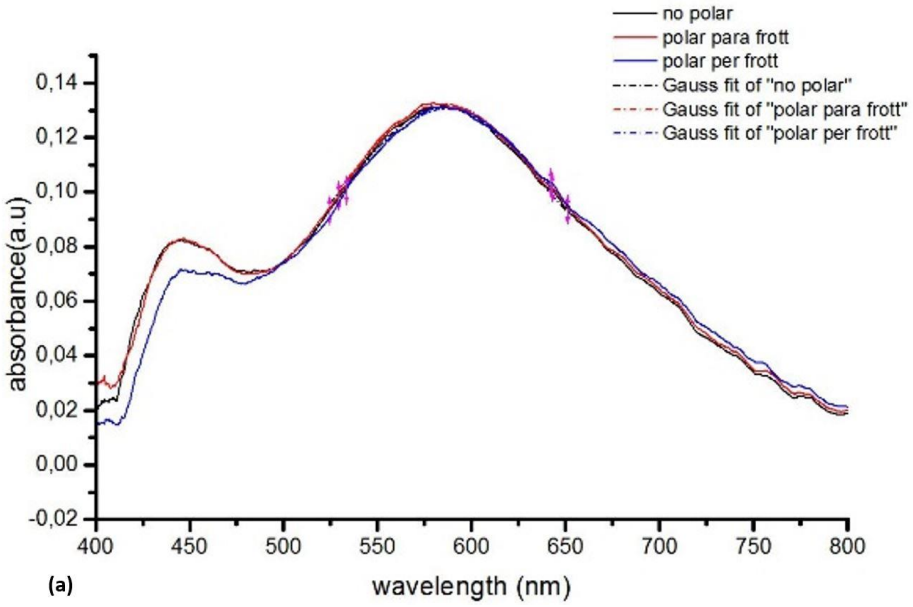


FIGURE 3.13 – Spectres d'extinction des GNPs déposées par « drop-casting » sur nématique polymérisé (après dépôt des GNPs).

Une isotropie des nanoparticules sur un substrat nématique est bien définie par les trois spectres (FIGURE 3.13) : le spectre est identique sans polarisation, en polarisation parallèle et perpendiculaire de la lumière incidente par rapport au frottement, un ajustement par une gaussienne donne un maximum de la LSPR à 585 nm. Cela nous permet de déduire que l'auto-organisation des nanoparticules est indépendante de la direction d'alignement des molécules sur le substrat et nous confirme que les décalages des maximums de la LSPR (FIGURE 3. 5) sur le nématique pur (sans polymère) ne sont rien d'autres qu'un effet d'épaisseur. Ce résultat d'isotropie est en accord avec les travaux de Park and Stroud, où les auteurs démontrent par un modèle théorique que dans le cas des nanosphères métalliques dans un cristal liquide, la LSPR est faiblement dépendante de l'orientation du champ électrique le long de la direction ordinaire ou extraordinaire. L'isotropie des signaux dans les deux directions de polarisation (parallèle et perpendiculaire au frottement) implique l'existence d'un réseau bidimensionnel : il y a le même

coulage dans les deux directions. [108]. On s'attend donc à une organisation en monocouche à l'échelle de la nanoparticule. Par ailleurs, un décalage vers les rouges de 18 nm par rapport à la position du maximum de la résonance des GNPs sur un substrat de PVA signifie que la distance entre nanoparticules a encore diminuée pour qu'il y ait un plus fort couplage électromagnétique (chapitre 2, section 2.3.1). Plus précisément, en appliquant l'approximation dipolaire en lien avec la formation de monocouches hexagonales suffisamment grandes pour être considérées comme infinie pour le couplage plasmonique, on trouve une distance entre nanoparticules, de 1,05 nm, à comparer à la distance entre nanoparticules sur le substrat sans cristal liquide, de 1,45 nm. Cela suggère que la matrice nématique exerce, au niveau local, une compression sur les GNPs.

MEB

Afin de déterminer l'organisation des GNPs, nous avons également caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB) les films GNPs / NLCs polymérisés déposées sur des substrats de PVA frottés sur verre recouvert d'une couche conductrice d'ITO. Cette technique n'aurait pas été possible sans la polymérisation des cristaux liquides.

Par MEB, nous retrouvons les mêmes formes, dessinées par les nanoparticules d'or (GNPs), observées par la microcopie optique en contraste de couleurs et l'AFM (plaque, FIGURE 3.14. a et filament, FIGURE 3.14. b). Pour ces deux différentes structures macroscopiques, nous observons de manière similaire une monocouche à l'échelle nanométrique, illustrée par les images MEB encadrées de la FIGURE 3.14. c et . d. Les résultats obtenus par MEB :

- confortent donc l'hypothèse de l'existence d'une monocouche faite suite à l'isotropie révélée par la superposition des signaux d'extinction. On observe une monocouche très bien organisée sur la matrice nématique, malgré la compression induite par la matrice (voir ci-dessous), ce qui est un résultat étonnant et même inattendu.
- révèle le même type de réseau hexagonal pour les filaments ou les plaques de GNPs. Ces dernières induisent la même déformation dans la matrice nématique qui en retour induit la même compression sur les particules. Cela est en accord avec l'invariance de la LSPR par rapport au deux types de structures. Le fait que la compression soit quasi-identique pour des zones avec nanoparticules différentes (plaques et filaments faits de colliers de petites zones pour ces derniers, donc avec une grande longueur de ligne), suggèrerait que ce n'est pas vraiment les déformations autour des monocouches qui

coûteraient de l'énergie, mais plutôt du désordre créé sous les monocouches, qui irait de pair avec la modification de l'ancrage.

- montrent un très fort contraste au niveau des nanoparticules avec le substrat nématique. Les particules sont nettement visibles signifiant qu'il n'y a pas de cristal liquide au-dessus des GNPs, ce qui est en accord avec le démouillage du CL.

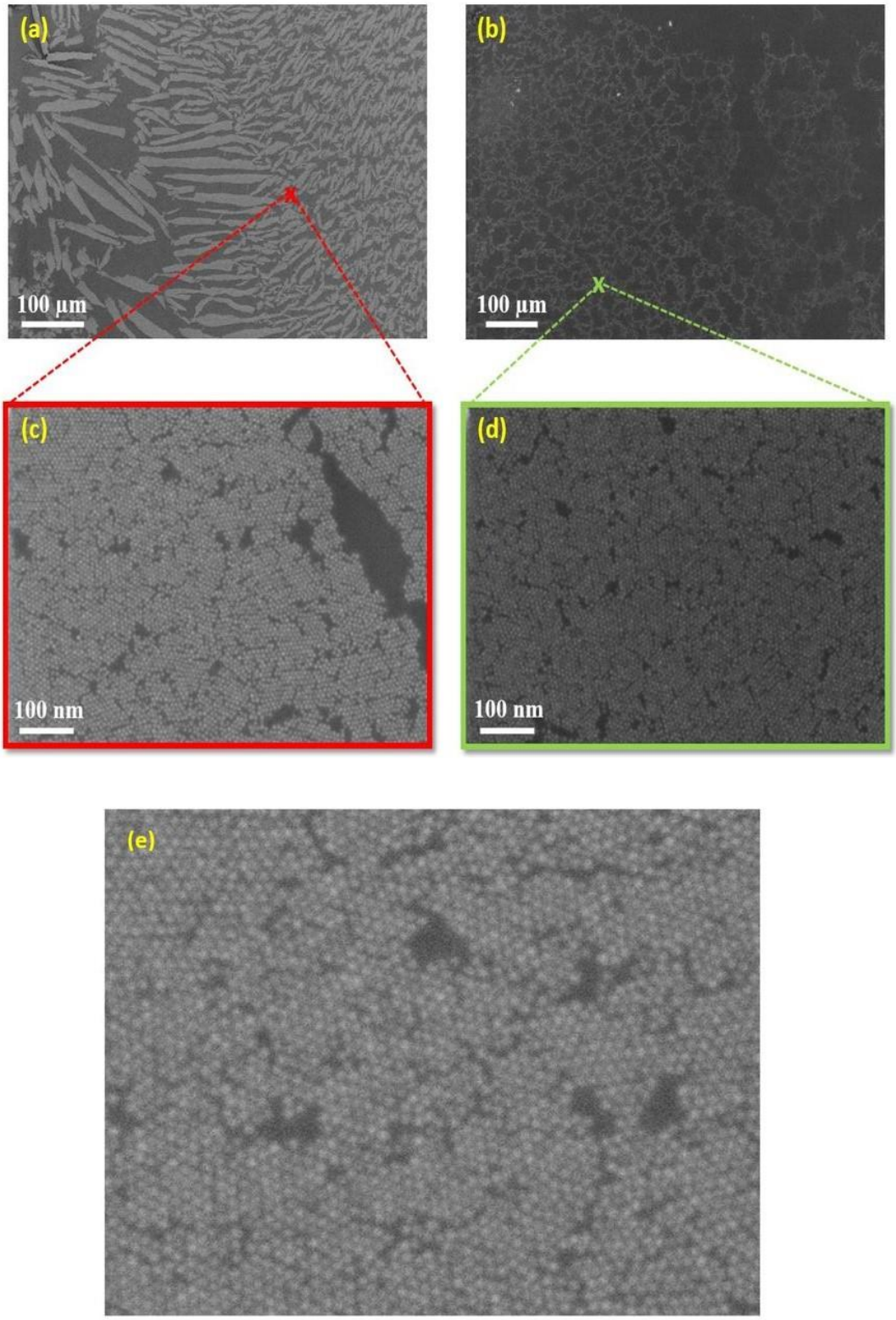


FIGURE 3.14 – Images MEB : (a) des plaques ; (b) des filaments ; (c) et (d) agrandissement sur les zones marquées de (a) et (b) respectivement, révélant une organisation en monocouche des GNPs; (e) agrandissement de la monocouche compacte des nanoparticules.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé à travailler sur des systèmes cristal liquide nématique / nanoparticules d'or (NLC / GNPs) sans polymère. Ces systèmes se sont avérés peu stables, ne permettant pas de diversifier les techniques d'investigation. Nous avons alors choisi de continuer nos travaux sur des systèmes que nous avons stabilisés grâce à la polymérisation. Nous avons mis en évidence que la présence des nanoparticules induit des déformations élastiques ou du désordre avec probablement une influence plus importante du désordre induit dans la matrice cristal liquide, qui en retour démouille pour gagner l'énergie du désordre et assurer la stabilité du film. Nous avons réussi à déterminer le niveau de localisation des nanoparticules qui se trouvent en surface du film, mais à quelques dizaines de nanomètres de l'interface nématique / air des zones en l'absence des nanoparticules. En combinant les résultats d'AFM et de MOP, nous avons déterminé que les molécules cristal liquide en dessous des nanoparticules sphériques thiolées, changent d'orientation vers le planaire. Ce résultat est tout à fait cohérent avec celui du démouillage. Cela suggère que la polymérisation n'est pas responsable du démouillage et que les particules réagissent de la même manière dans les deux types de film, sans et avec polymère. Dans les deux cas si la partie planaire était recouverte de cristal liquide, il y aurait un problème supplémentaire de jonction de déformation élastique autour des zones délimitant les particules et de désordre possible au-dessus des nanoparticules. La similarité des spectres d'extinction (largeur et position du pic plasmon) obtenues sur ses deux types d'échantillons montre qu'il n y a pas eu de modification des propriétés optiques des nanoparticules après polymérisation ce qui suggère encore que les structures sont très proches sans et avec polymérisation.

Par ailleurs, le MEB nous a révélé à l'échelle de la nanoparticule, une organisation en monocouche de type hexagonal bien ordonné. Ce résultat est en accord avec l'isotropie du signal mesurée par spectroscopie quelques soit la polarisation de la lumière incidente. De même, nous avons mis en évidence, un fort décalage vers les rouges de la résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) des particules dans un nématique en comparaison avec la position de leur résonance dans un substrat PVA. Ce décalage de la LSPR est dû à une compression des monocouches de nanoparticules au niveau local par la matrice nématique, réduisant la distance bord à bord entre les particules, et donc augmentant le couplage électromagnétique entre eux qui confirme qu'il y a une déformation élastique induite par les nanoparticules et probablement également un désordre induit dont le rôle énergétique serait supérieur.

Chapitre 4

Auto-organisation des GNPs sur des gouttelettes hybrides cholestériques polymérisées

Dans ce chapitre, nous partons d'une simple visualisation à une échelle macroscopique d'une texture qui nous a semblé ordinaire à premier abord pour mettre en évidence une organisation en rubans de nanoparticules (NPs) qui imitent les ondulations du cristal liquide cholestérique à une échelle micrométrique. Nous cherchons à comprendre les phénomènes responsables d'un tel arrangement pour en avoir la maîtrise à une échelle submicronique et pouvoir contrôler les propriétés collectives et individuelles des NPs à une échelle nanométrique.

4.1 Gouttelettes hybrides GNPs / CLC

4.1.1 Cholestérique pur

4.1.1.1 Structure modulée CLC hybride

Une étude simple des films cristaux liquides par microscopie optique polarisée permet grâce à leurs propriétés biréfringentes d'obtenir des éléments de structure propres à la matrice cholestérique. Nous procédons à la fabrication des films cholestérique en mélangeant 2 % en poids du mésogène chiral S-2011 au nématique 5CB. La méthode de préparation est décrite en section 2.2.1. Nous préparons des films cholestériques déformés par deux ancrages antagonistes aux deux interfaces : planaire unidirectionnel avec le substrat de PVA frotté et homéotrope avec l'air. L'observation de l'échantillon entre polariseur et analyseur croisés en transmission permet de visualiser une texture en modulation qui apparaît par des alternances de zones sombres et claires. Lorsque l'échantillon n'est pas homogène en épaisseur, nous observons une succession d'arches de plusieurs couleurs caractéristiques de la variation d'épaisseur, qui montre l'évolution graduelle et continue de l'orientation des molécules d'une arche à l'autre selon un même axe. Ces arches (demi-cercles) se raccordent entres elles par des dislocations coin.

Localement, au sein d'une même arche, l'épaisseur correspondante aux stries parallèles de même couleur est constante [46,51].

Pour toutes les images de microscopie optique que nous présentons dans ce chapitre, la direction de frottement est verticale sur les figures, comme on le montre par un trait vert, en haut à gauche, de la FIGURE 4. 1. Nous avons positionné nos échantillons toujours de la même façon, telle que la direction de frottement est orientée parallèlement au polariseur.

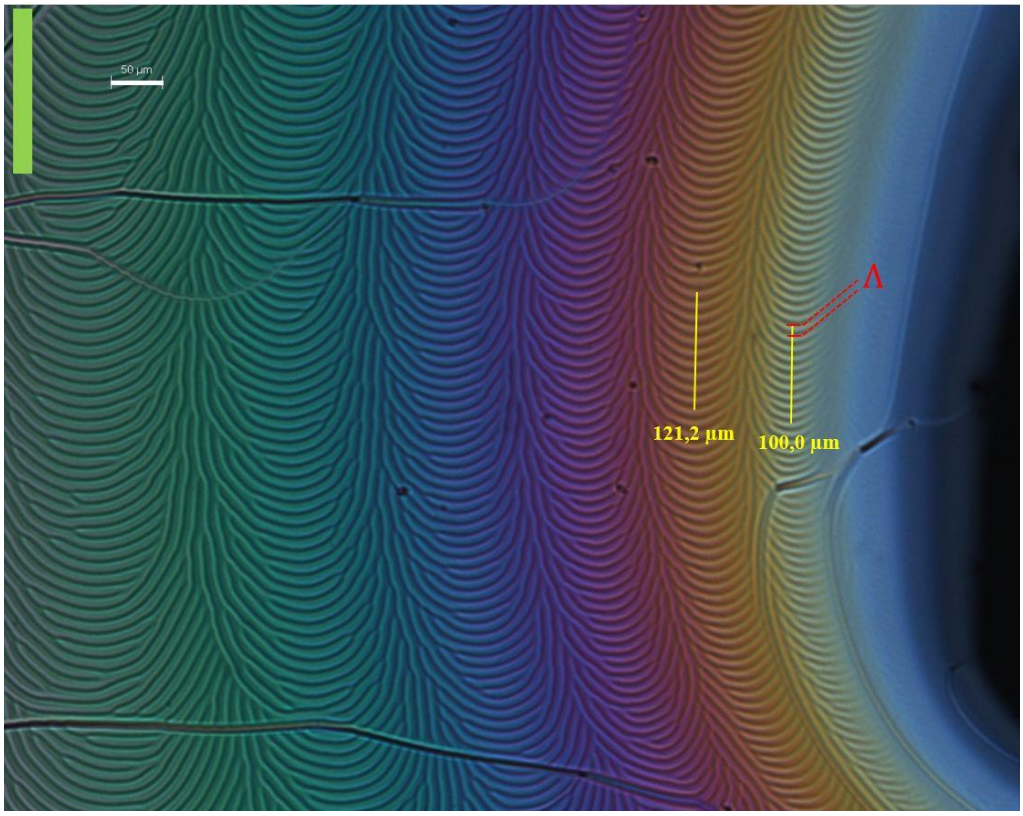


FIGURE 4. 1 - Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés d'une goutte cholestérique. La direction de frottement (trait vert dans l'image) est parallèle au polariseur. La texture modulée apparaît entre un ancrage parallèle au substrat et homéorope à l'interface avec l'air. Lorsque l'épaisseur change, la couleur change ainsi que l'orientation de stries qui tourne de 180°C. Le pas de la modulation Λ est déterminé entre deux stries sombres ou biréfringentes.

Cette texture a été interprétée par Baudry et coll [51] en utilisant un modèle phénoménologique. Selon ce modèle, le directeur cholestérique, qui correspond à l'orientation moyenne des molécules, tourne dans le volume du film dans un plan parallèle au substrat ; l'axe hélicoïdal est perpendiculaire au substrat. En s'approchant de l'interface avec l'air, l'axe hélicoïdal subit une rotation pour devenir parallèle à cette interface, afin de mieux s'adapter à

la condition limite homéotrope du directeur. Cette déformation, comme l'illustre la FIGURE 4. 2, se réalise à l'intérieur d'une couche limite élastique d'épaisseur $\frac{p}{2}$ où p est le pas hélicoïdal [46,51]. Dans cette couche, l'orientation des molécules change alternativement de perpendiculaire à parallèle par rapport au plan du substrat, formant ainsi des stries par alternance de l'orientation des molécules entre planaires et homéotropes. Ce sont ces stries qu'on observe par microscopie optique. Elles sont associées à l'axe hélicoïdal parallèle à l'interface avec l'air qui induit une variation de l'indice optique entre n_o et n_e, suivant qu'on est sur une zone sombre (molécules globalement perpendiculaires au substrat) ou claire (molécules globalement parallèles au substrat). La période des stries est légèrement supérieure à deux fois le pas cholestérique [46,51]. On la détermine en mesurant directement sur l'image de microscopie optique le pas de modulation entre deux lignes (ou stries courbées) sombres ou claires avec le logiciel ImageJ.

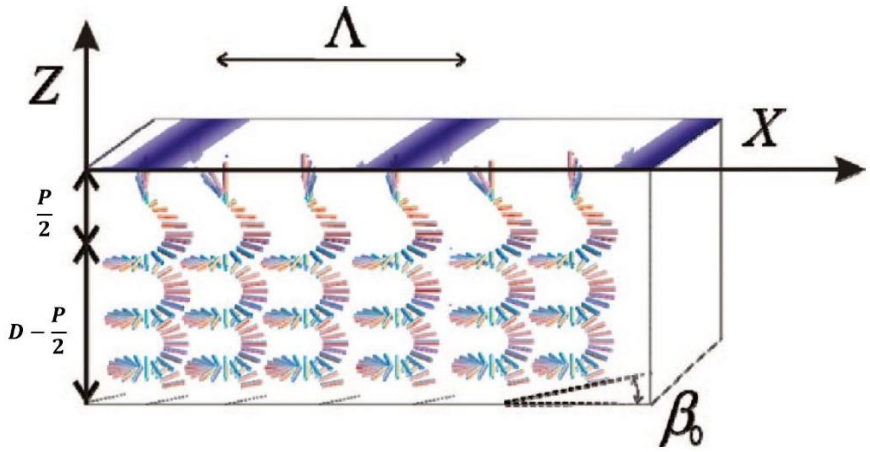


FIGURE 4. 2 – Configuration du directeur à travers un film cholestérique hybride d'épaisseur constante D. L'axe hélicoïdal est perpendiculaire au substrat le long d'une distance ($D - p/2$). Il tourne de perpendiculaire à parallèle au substrat dans une couche limite élastique égale à $p/2$ afin de satisfaire à la condition d'ancrage homéotrope à l'interface avec l'air. D est l'épaisseur totale du film cholestérique et p est le pas hélicoïdal.

Les travaux de Baudry et coll. ont montré que la périodicité $\boldsymbol{\Lambda}$ augmente en fonction de l'épaisseur $\boldsymbol{D}$ et sature à partir d'une épaisseur supérieure à cinq tours d'hélice ($D > 5p$). Au fur et à mesure que l'épaisseur de l'échantillon augmente, l'axe commun des stries tourne. A chaque fois qu'elles font une rotation de 180° , l'épaisseur du film augmente de $p/2$ [51]. Par conséquent, il apparaît entre polariseurs croisés une couleur différente qui est caractéristique de chaque orientation de stries parallèles pour une épaisseur donnée. Nous

pouvons ainsi compter les rotations et déterminer approximativement l'épaisseur du CLC présente dans une région particulière.

Avant de commencer tout type d'étude, il est nécessaire de connaître le pas cholestérique du mélange préparé. Pour cela nous avons procédé par la méthode de coin de Grandjean-Cano.

4.1.1.2 Détermination du pas cholestérique

La méthode de coin de Grandjean-Cano est bien connue dans la caractérisation des phases cholestériques. Elle permet la mesure de la valeur du pas de l'hélice. Son principe est de faire introduire par capillarité le cristal liquide, dans une cellule fabriquée avec deux lames de verre, traitées pour obtenir un ancrage planaire, formant un coin entre elles pour une variation continue de l'épaisseur du film cholestérique entre les deux lames.

Nous avons préparé des cellules coins entre deux lamelles épaisses. Les deux plaques sont revêtues à l'intérieure d'une couche fine de PVA frotté dans une seule direction (le traitement suivi est le même pour tous nos échantillon, section 2.2.1). Ce traitement donne un ancrage planaire avec des molécules parallèles à la direction de frottement qui sont orientées perpendiculairement à l'arrête du dièdre. La cellule est obtenue en insérant un espaceur d'épaisseur $d = 50\ \mu m$ entre les deux substrats d'un seul côté de l'échantillon (FIGURE 4. 3). L'espaceur utilisé est un film en Kapton collé de part et d'autre, par une colle optique à séchage UV. L'échantillon est rempli par capillarité à une température entre 55 et 60 °C.

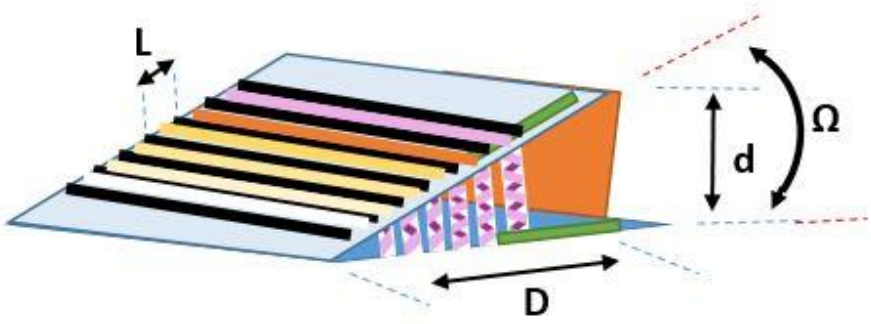


FIGURE 4. 3 – Cellule coin avec des substrats imposant un ancrage planaire unidirectionnel : deux traits verts présentant la direction de frottement, d : épaisseur de l'espaceur montré par une cale orange entre les deux lamelles, D : distance entre l'espaceur et l'arrête du dièdre, L : période, c'est la distance entre les discontinuités de Grand jean-Cano observées par microcopie optique entre polariseurs croisés reliées à l'évolution de l'épaisseur le long de la cellule ; Ω : angle de la cellule.

Le cristal liquide cholestérique introduit dans la cellule coin est observé en microscopie optique entre polariseurs croisés par des lignes successives. Ce sont des lignes de défauts dites lignes de Grandjean-Cano qui apparaissent lorsque le CL à l'intérieur de la cellule forme des dislocations coin séparant deux domaines d'épaisseur différente [2]. Les lignes sont équidistantes et parallèles à l'arête du dièdre. Le passage d'une ligne à l'autre correspond à la rotation de l'hélice de 180° (l'évolution de l'hélice d'un demi-tour correspond aux positions naturelles et stables que prend le CL à l'intérieur de la cellule). Ces lignes sont visibles par des bandes colorées sur la FIGURE 4. 4.

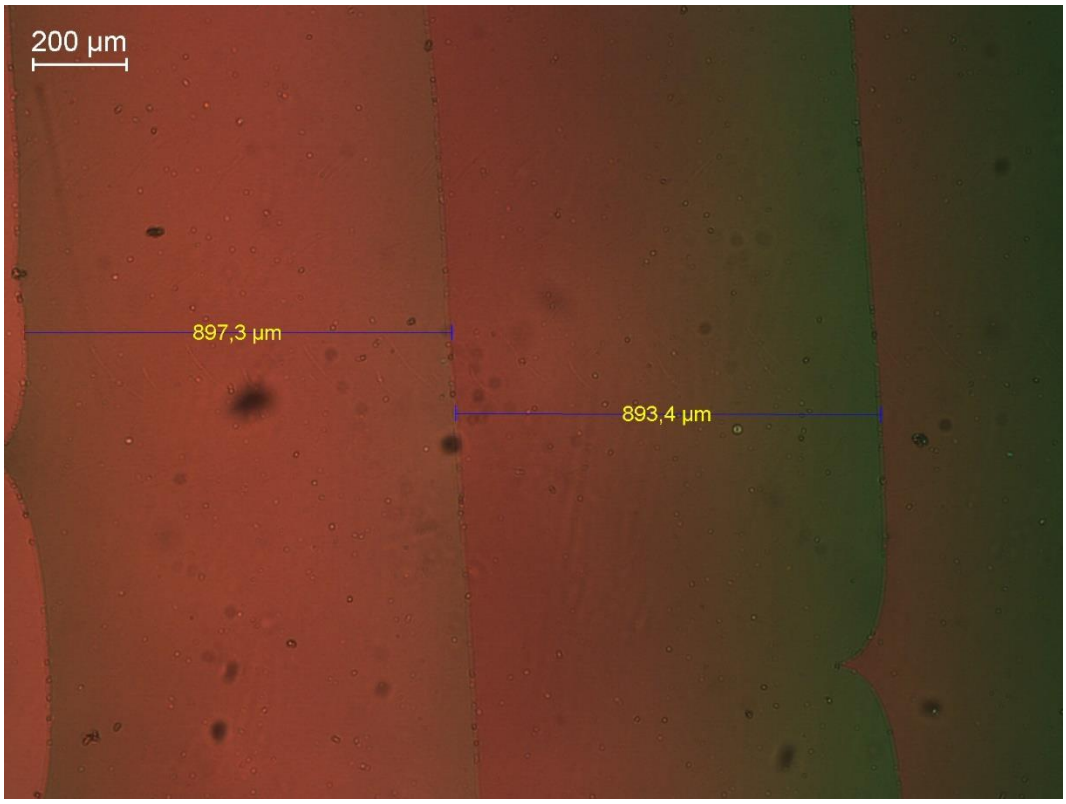


FIGURE 4. 4 – Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés de la texture cholestérique obtenue dans un coin de Cano (cellule en coin formée de deux substrats imposant un ancrage planaire). L'axe hélicoïdal est perpendiculaire au plan du substrat. Les lignes de Grandjean- Cano correspondent à des dislocations coin qui séparent deux domaines d'épaisseur différentes où les hélices tournent également d'un nombre entier de demi-tour.

Le pas de l'hélice $\boldsymbol{p}$ est déterminé en utilisant la méthode de Grandjean-Cano qui le relie aux lignes de défauts par :

$$p = 2\frac{L}{b}\,\mathrm{Tan}(\Omega) \tag{5.1}$$

où L est la période, donnée en mesurant la distance entre deux discontinuités.

b est le module du vecteur de Burgers de la dislocation et $b = 1$ dans les phases cholestérique (pour les faibles épaisseurs).

De même, l'angle Ω est facilement déterminé (FIGURE 4. 3) : $\Omega = d/D$

La relation sera alors :

$$p = 2\,L\,\Omega \tag{5.2}$$

Nous mesurons un pas d'hélice égal à 5,5 μm.

4.1.1.3 Couleurs et épaisseurs cholestérique

Une cellule coin fabriquée moitié planaire-planaire, moitié planaire-homéotrope (hybride), montre la correspondance de couleur dans ces deux cas, lorsque le film est de même épaisseur.

La FIGURE 4. 5 montre que pour une épaisseur donnée, les lignes de Grandjean-Cano et les arches sont visibles avec des couleurs semblables. Cela montre que dans notre système hybride, les couleurs sont imposées par l'épaisseur totale, qui est la même que l'épaisseur de la moitié planaire-planaire de la cellule, en accord avec le fait que la partie planaire est la dominante dans notre système. Les stries sont formées par la partie supérieure de l'échantillon, d'épaisseur 2,75 µm (d'après le modèle phénoménologique [51]) en dessous de l'interface avec l'air, lorsque le directeur alterne entre planaire et homéotrope.

Dans nos films semi libres, la première arche qui peut être observée donnant un pas d'hélice de 5,5 µm, est de couleur blanc-jaune, comme l'illustre la FIGURE 4. 1. Il est connu qu'en dessous d'une épaisseur $D = 1{,}5\,p$, il n'est plus possible d'observer les stries [51]. Nous proposons donc dans ce cas, que l'épaisseur de cette première arche, de périodicité de stries $\Lambda \approx 10\ \mu m$, soit égale à 8,25µm. Comme nous l'avons dit plus haut, la variation d'épaisseur entre des arches de même orientation de stries qui ne sont pas de même couleur correspond à une augmentation d'épaisseur égale à un demi pas d'hélice. L'épaisseur de la deuxième arche

de couleur jaune, de pas de modulation $\Lambda \approx 12\ \mu m$, est égale à 11µm. Cette couleur est fréquemment observée au bord de nos goutte comme première arche.

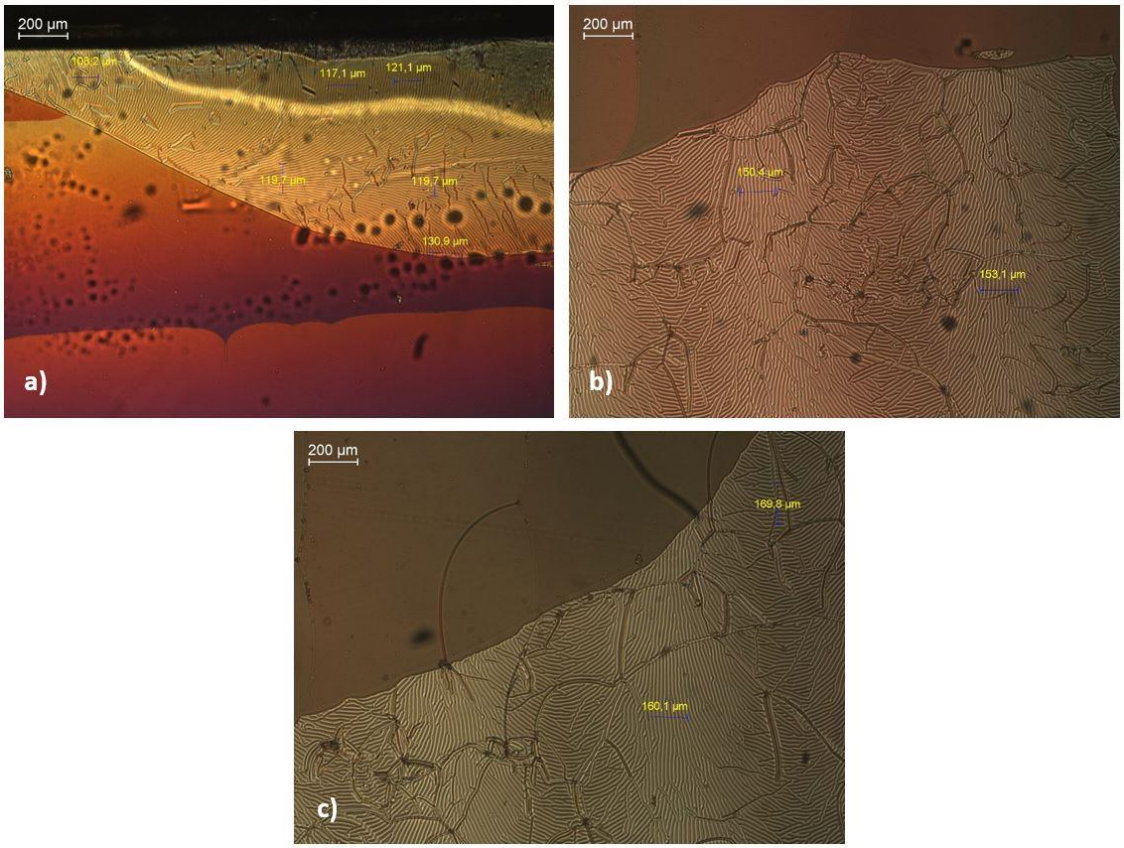


FIGURE 4. 5 – Images de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés de l'échantillon fabriqué dans une cellule coin moitié planaire-planaire, moitié planaire-homéotrope. Les images montrent la correspondance de couleurs entre les lignes de Grandjean-Cano et les arches modulées pour chaque domaine d'épaisseur constante. a) Image du cholestérique de couleur jaune, d'épaisseur égale à 11 µm (à gauche la partie planaire et à droite la partie hybride qui lui correspond). b) Image du cholestérique d'épaisseur d'environ 35 µm montrant la 10ème et la 11ème arches à la saturation (en bas de l'image) qui correspondent à la partie planaire de même couleur brun rosé. c) Image du cholestérique d'épaisseur supérieure à 40 µm montrant la 13ème et la 14ème arches à la saturation (en bas de l'image) qui correspondent à la partie planaire de même couleur gris foncé.

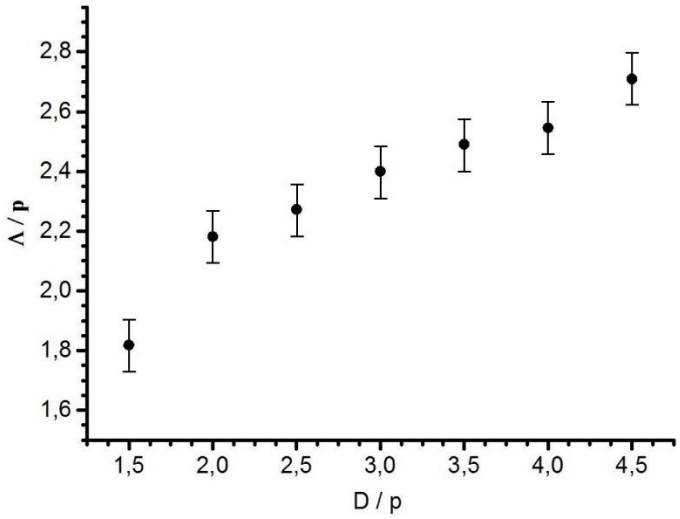


FIGURE 4. 6 – Courbe de l'évolution du pas de la modulation au milieu de chaque arche avec l'épaisseur locale.

Nous traçons la courbe de la périodicité moyenne des stries au milieu de chaque arche Λ/p en fonction de l'épaisseur (FIGURE 4. 6). Cette courbe montre que Λ n'évolue pas linéairement avec l'épaisseur [51]. Elle nous informe de même qu'au moins jusqu'à la 7ème arche correspondant à l'épaisseur d'environ 25 microns, où le pas de l'hélice tourne quatre fois et demi, le pas de modulation n'est pas encore à la saturation. Ceci confirme, comme nous l'avons présenté au chapitre1 (FIGURE 1. 16), que $\mathbf{\Lambda}$ ne sature pas en dessous d'une épaisseur minimal égale à cinq fois le tour d'hélice [51].

4.1.2 Cholestérique et nanoparticules d'or

4.1.2.1 Caractérisation par microscopie optique polarisée (MOP)

Une étude simple des films des cristaux liquides par microscopie optique polarisée permet d'obtenir des éléments de structure propres à la matrice cholestérique ainsi que des motifs macroscopiques crées par les nanoparticules. Comme pour la phase nématique (chapitre 3), nous avons déposé par « dropcasting » sur le film, 10 µl de la solution colloïdale diluée à partir de la solution mère pour obtenir une même concentration égale à $5{,}6 \times 10^{17}$ nanoparticules par litre.

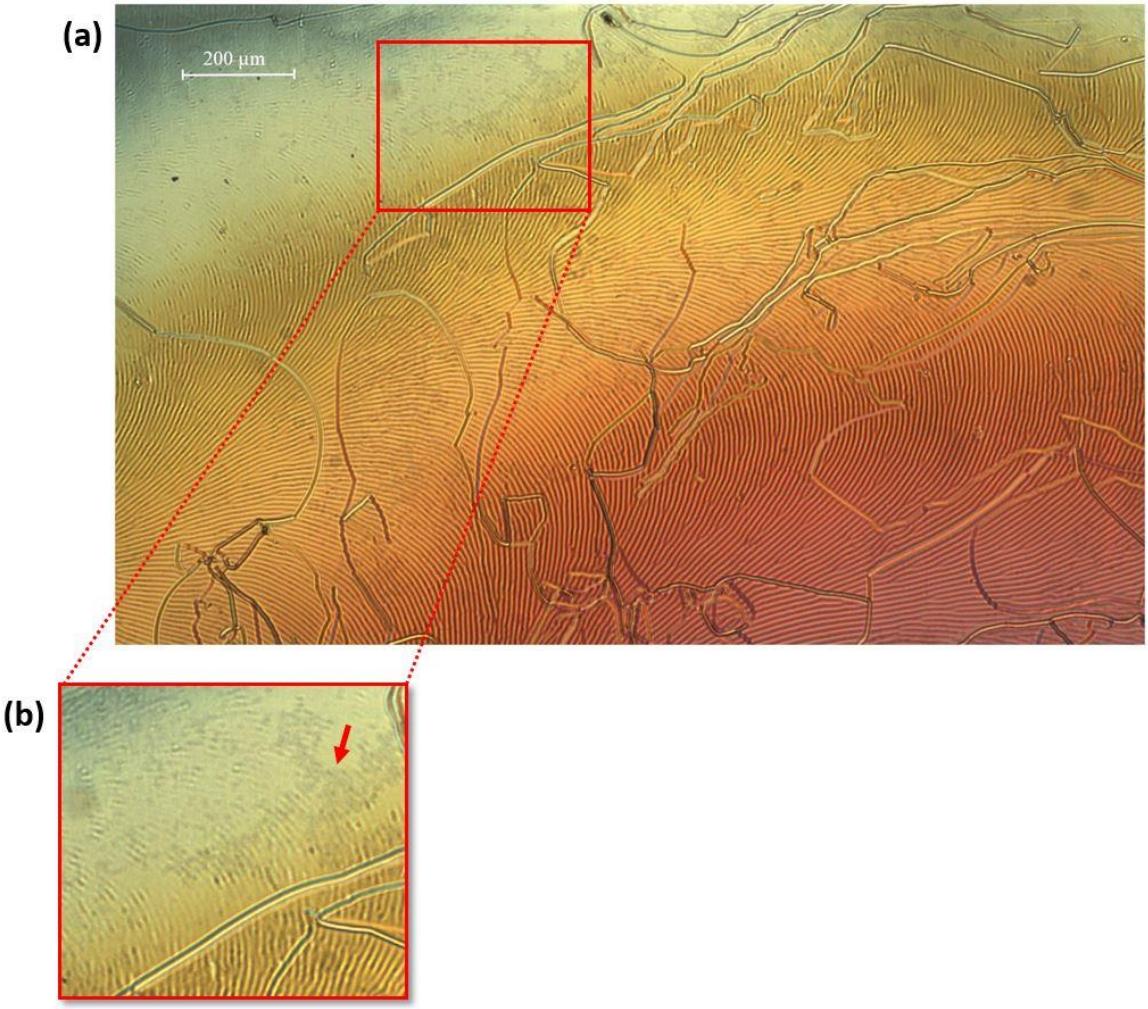


FIGURE 4. 7 – a) Image de microscopie optique en transmission entre analyseur et polariseur croisés de modulation non homogène en épaisseur, des deux premières arches d'un film cholestérique non polymérisé avec des nanoparticules. b) agrandissement d'une zone de faible épaisseur, l'apparence des nanoparticules d'or à une échelle macroscopique est en contraste foncé sur le fond de couleur jaune clair du cholestérique (indiqué par la flèche rouge).

La texture cholestérique n'étant pas détruite par les nanoparticules, on retrouve les modulations qui apparaissent par des arches colorées avec des alternances de zones biréfringentes entre sombre et claire. Macroscopiquement, la présence des nanoparticules d'or (GNPs) dans nos films cholestériques ne marque pas d'effet particulier sur la texture. En transmission, les GNPs apparaissent sombres car par définition elles absorbent la lumière. La même observation a été faite avec des particules d'or plus petite (de 4,2 nm de diamètre et avec des ligands de dodecanthiols greffés à leurs surfaces) [75]. Pour une même quantité de nanoparticules dans le toluène déposée sur les échantillons, nous observons après évaporation du solvant, comme pour le nématique (chapitre précèdent en section 3.1.2.2), différentes formes auto-organisées macroscopiquement : en filaments ou en plaques. Cela est dû à l'évaporation du solvant qui est non uniforme à grande échelle. La forme qui nous intéresse en premier dans ce chapitre et que nous cherchons à comprendre est celle qu'on a qualifiée de filament dans le nématique. La FIGURE 4. 7 montre ces filaments sur les deux premières arches aux bords d'une goutte après évaporation du solvant avec un faible gradient d'épaisseur. Cette forme est observée nettement et de manière homogène sur les premières arches (de faibles épaisseurs) par opposition au milieu de la goutte où on visualise difficilement les GNPs pour les films trop épais.

4.1.2.2 Résonance de plasmon de surface localisé

On procède maintenant à des mesures d'extinction dans le but de sonder le couplage entre nanoparticules. Avant de mesurer nos échantillons avec nanoparticules d'or, on enregistre un spectre de référence d'un échantillon cholestérique sans GNP qui appartient à chaque couleur et donc à chaque épaisseur, afin de le soustraire du signal étudié. Nous avons mesuré l'extinction sur différentes épaisseurs et pour différentes orientations de stries par rapport à la direction de frottement.

Les spectres d'extinctions mesurés sur des zones de stries parallèles (de couleur orange, d'épaisseur de l'ordre de 11 µm) et perpendiculaires (de couleur jaune, d'épaisseur de l'ordre de celle de la couleur orange avec une diminution de $p/4$ donc d'environ 9,6 µm) au frottement (FIGURE 4. 8) montrent un décalage de la résonance vers les grandes longueurs d'onde. On mesure $\lambda_{max} = 580 \pm 5\, nm$ pour 6 mesures sur différentes zones, 3 de chaque type d'orientation de stries. Rappelons que chaque orientation de stries est associée à une couleur spécifique et donc à une épaisseur différente, ce qui suggère que les mesures sont invariantes avec le changement d'orientation des stries, ainsi qu'avec l'épaisseur.

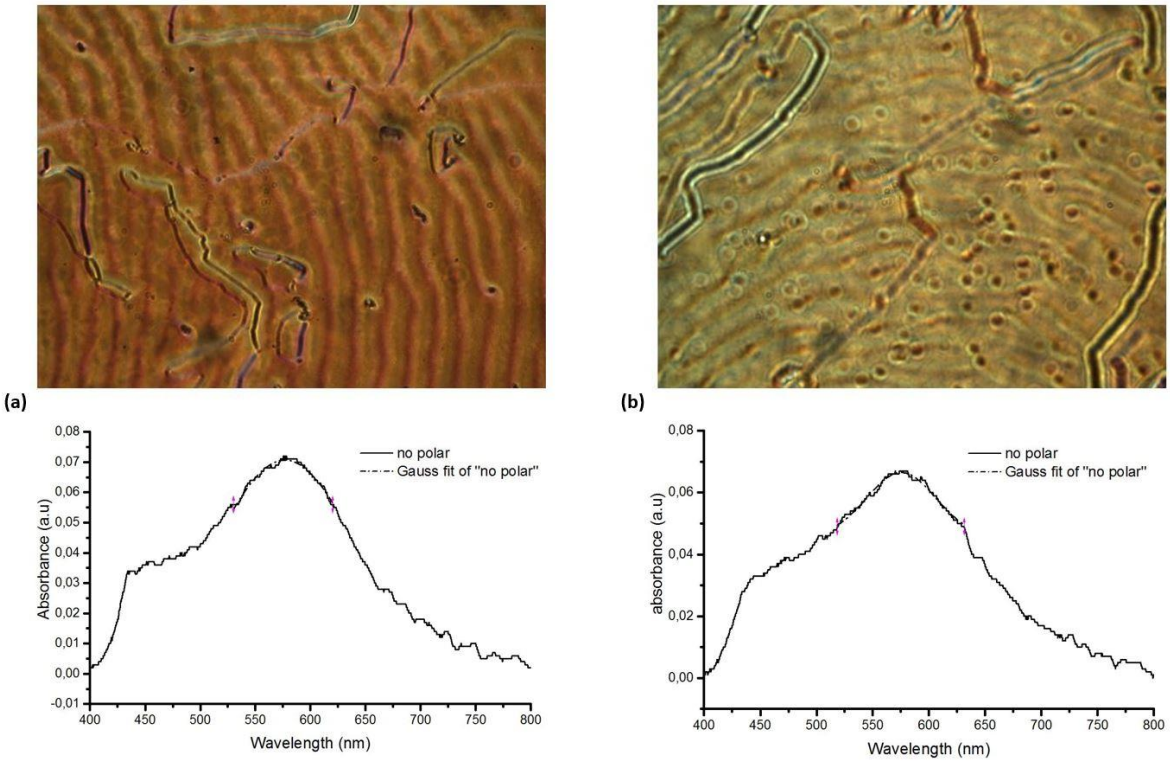


FIGURE 4. 8 – Spectres d'extinctions des GNPs déposées sur cholestérique associés aux stries : a) parallèles au frottement de couleur orange d'épaisseur de l'ordre de 11 µm ; b) perpendiculaires au frottement de couleur jaune d'épaisseur du même ordre de grandeur que celle de la couleur orange. L'épaisseur du film cholestérique augmente d'un quart de tour d'hélice ($\frac{p}{4}$) [51] entre les stries parallèles au frottement de couleur orange (a) et les stries perpendiculaires au frottement de couleur jaune qui précédent l'orange. Les stries tournent de 90° entre deux couleurs successives.

Il est important de souligner que les positions des maxima de la LSPR des nanoparticules d'or organisées dans des structures en forme de filament visible macroscopiquement dans un cholestérique, sans polarisation spécifique de la lumière, sont similaires à celles obtenues dans un film cristal liquide nématique (voir chapitre 3 où sont présentés les résultats d'extinction en section 3.2.5). Cela signifie que le couplage électromagnétique entre nanoparticules à l'échelle plasmonique (voir le chapitre 2) est identique. On se demande alors si les nanoparticules s'auto-organisent de manière quasi-identique dans ces deux matrices. Nous allons utiliser la polymérisation pour stabiliser et étudier nos systèmes, ce qui nous permettra de répondre à cette question et de comprendre le rôle de la matrice cholestérique sur les GNPs.

4.2 Cholestérique polymérisé sans les nanoparticules d'or

Nous avons procédé à la polymérisation des gouttes cholestérique comme décrit dans la section 2.2.1. L'idée générale de la polymérisation est la stabilisation de l'alignement du cristal liquide de faible masse moléculaire par des interactions élastiques entre le réseau et les mésogènes CL [53,65]. La stabilisation de la texture cholestérique par la polymérisation est connue sous le nom de PSCT (Polymer Stabilized Cholesteric Texture) [58]. Il a été démontré la formation d'un réseau polymère qui imite la structure basique cristal liquide [65,66], notamment pour les structures cholestérique en fingerprint [76,77] et en toron [55]. Nous nous intéressons à la structure en modulation. En ajoutant le monomère (chapitre2, section 2.2.1) au cholestérique pur de pas d'hélice égale 5,5 µm, le pas de modulation change. En raison de la polymérisation, le pas de modulation qui variait de 9 à 12 µm pour les premières bandes, augmente. Il varie de 14 à 16 µm pour les arches d'un échantillon polymérisé. Le rapport entre le pas de modulation du CLC polymérisé et le pas du CLC pur est égal à 1,5. Cela suggère que le pas d'hélice du cristal liquide cholestérique avec monomère, puis polymérisé devient égal à 8,25 µm. Nous avons mesuré la variation du pas de modulation avec l'ajout du monomère, puis après polymérisation, afin d'identifier leur rôle sur la texture modulée. Cette étude a été développée dans le cadre de mon stage de Master 2. Nous avons mis en évidence, une augmentation de la période **Λ** avec le pourcentage en monomère avant polymérisation et par la suite une légère diminution de **Λ,** quasi-négligeable, après polymérisation. D'après la relation $\Lambda = K\,p$, avec K la constante élastique à peu près égale à 2,16 [46], le pas de modulation va augmenter relativement à celui du pas cholestérique. La variation de ce dernier qui est approximativement égal à $\frac{1}{C.HTP}$ (équation 1.2, chapitre1) peut donc être causée par un changement éventuel du pouvoir rotatoire du dopant chiral HTP et de la concentration des molécules chirales C. Les molécules du monomère n'étant pas chirales, donc leur pouvoir rotatoire est nul, de ce fait le HTP ne change pas. Concernant la concentration C, sa variation est évidente. Le pourcentage en chiralité diminue avec le pourcentage en monomère (molécules achirales) qui augmente. L'expérience est conforme avec le fait que lors de l'ajout des monomères, la concentration massique de l'agent chiral baisse, et par ce fait le pas de l'hélice qui lui est inversement proportionnel, augmente. Ainsi, **P** influe sur l'augmentation de la périodicité de la texture **Λ**. C'est la présence du monomère et non pas la polymérisation qui est responsable de l'augmentation du pas cholestérique.

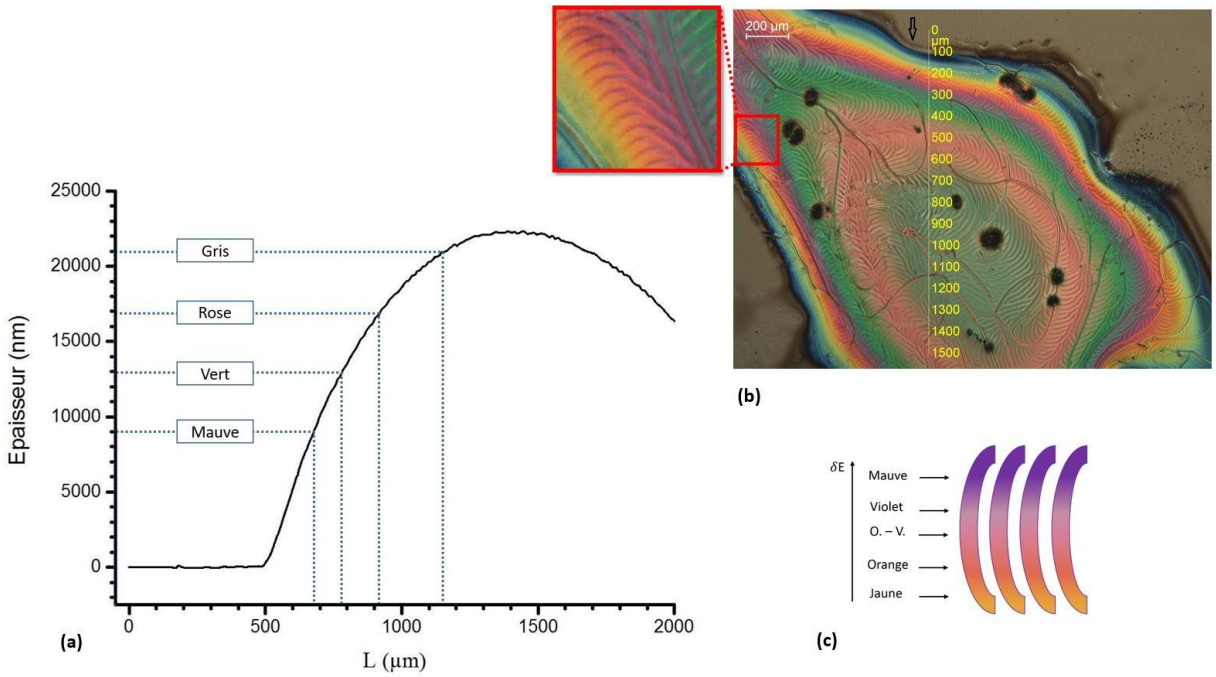


FIGURE 4. 9 – (a) : Profil de la goutte cholestérique polymérisé de l'image (b) mesurée par le profilomètre. La correspondance entre la distance tracée par le stylet et la mesure de la distance qui sépare le CL du substrat (d'épaisseur 0 sur le profil), nous permet de déduire l'épaisseur correspondant à chaque arche. Nous indiquons sur le graphe (a) par des lignes pointillées, l'épaisseur qui correspond au milieu de chaque arche. (c) : Schéma d'une arche montrant le gradient de couleur qui correspond à la petite variation d'épaisseur au sein de l'arche. A une position de stries fixe, on retrouve les mêmes couleurs. La couleur dominante dépend de l'orientation de l'arche. Des couleurs intermédiaires apparaissent alors pour s'adapter avec l'orientation. On montre par un agrandissement (rectangle rouge de (b)), d'une partie de l'arche de l'image de microscopie optique (b), un exemple de gradient de la vraie couleur cholestérique.

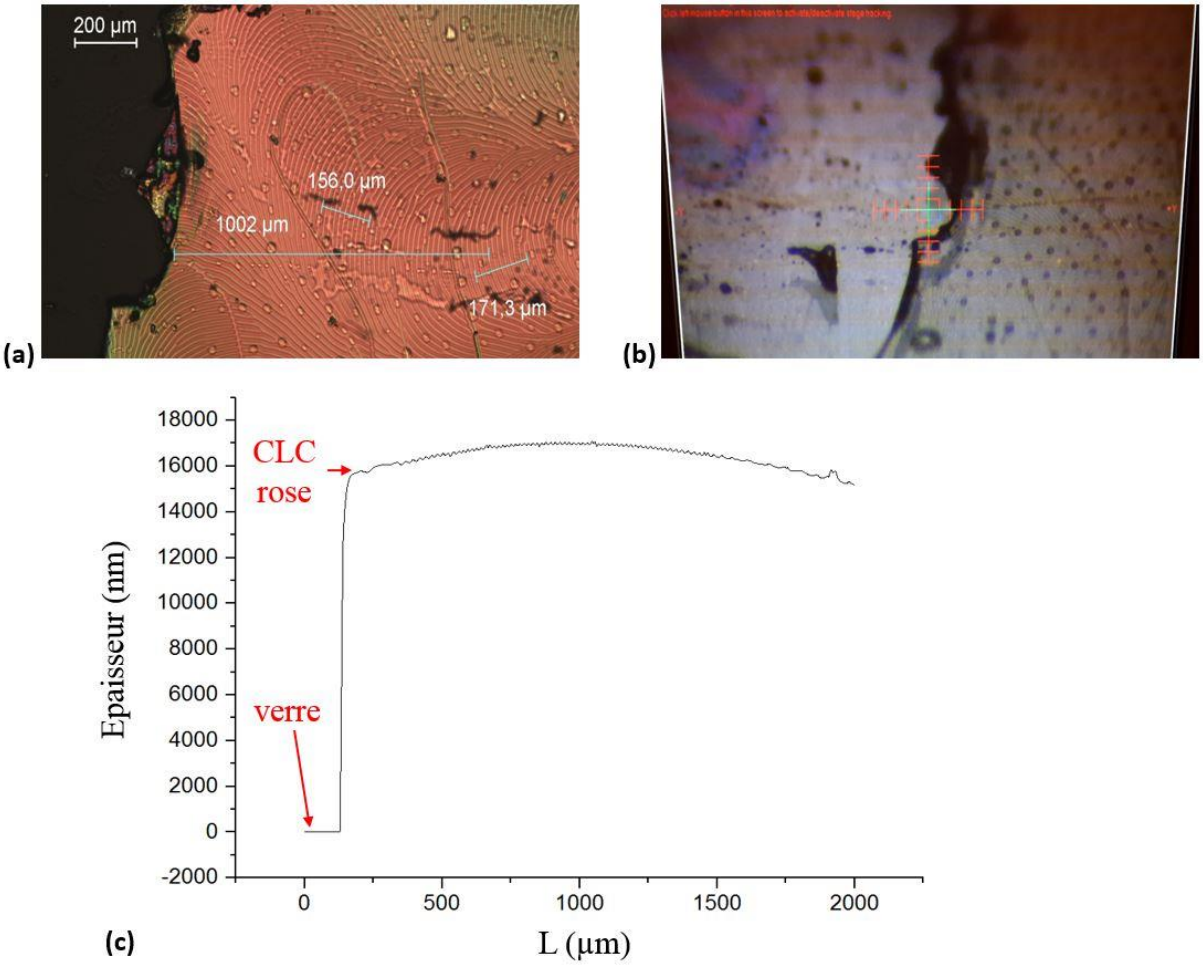


FIGURE 4. 10 – a) Image de microscopie optique en transmission entre analyseur et polariseur croisés de la modulation de couleur rose correspondante à la troisième arche. Le film est préparé pour mesurer directement l'épaisseur de cette arche en élevant la partie avec les premières arches. b) Image montrant par la croix la position du stylet par rapport au film cholestérique. c) Profil de l'épaisseur du film en fonction de la distance du film parcourue par le stylet : le 0 correspond à la position du stylet sur le verre et le saut d'épaisseur correspond à l'épaisseur à partir de laquelle le film commence. L'épaisseur de la modulation de couleur rose est égale à 16 µm.

Le profil des gouttes est mesuré par le profilomètre. La FIGURE 4. 9. a et . b, montre l'évolution de l'épaisseur en fonction de l'évolution graduelle et continue de l'orientation des molécules au sein de la modulation pour quatre arches successives à partir du bord en traversant le centre de la goutte. Nous mesurons par le profilomètre une épaisseur d'environ 9 µm pour la première arche. Cela suggère que la première apparition de stries correspond à l'épaisseur où l'hélice fait un demi-tour avant de s'inverser sur une épaisseur d'environ quatre microns (moitié du pas cholestérique). L'épaisseur mesurée qui correspond au milieu des stries de la deuxième arche de couleurs vertes, d'une période égale à 15 µm, est d'environ 13 µm. Quant à celle de stries de la troisième arche, de couleur rose de période 17 µm, est d'environ 16 µm

(FIGURE 4. 10). L'évolution de l'épaisseur d'une arche à l'autre pour des stries de même orientation est donc de $p/2$ égale à environ 4 µm, en accord avec ce que l'on trouve dans la littérature [51]. Au sein d'une arche, on remarque qu'il peut y avoir des couleurs intermédiaires associées à une variation d'épaisseur **δE** plus petite. C'est parce que l'épaisseur change que, leur couleur dominante change selon l'orientation des molécules. La FIGURE 4. 9. c. montre l'exemple des couleurs que l'on peut trouver pour la première arche cholestérique polymérisé en fonction de l'orientation des stries : le milieu de l'arche est de couleur intermédiaire entre l'orange et le violet, par contre à l'extrémité de l'arche où les stries ont tendance à s'inverser d'un angle 90° et l'épaisseur à varier de $p/4$ [51], elles sont jaunes.

Nous cherchons maintenant à mieux comprendre cette structure en étudiant sa topographie par AFM.

4.2.1 Etude de l'interface avec l'air par AFM

Nous avons mesuré par AFM la topographie de plusieurs films sur différents endroits avec des ondulations de même couleur, appartenant à la 3ème arche. Nous avons choisi la couleur rose d'épaisseur 16 µm (FIGURE 4. 10).

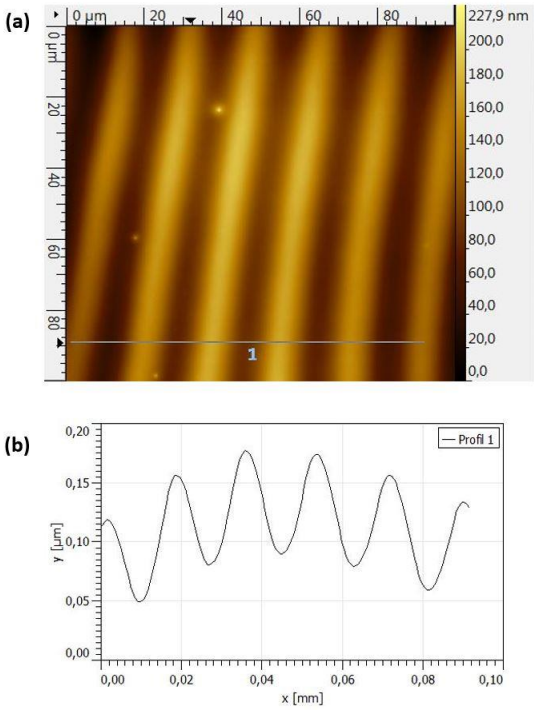


FIGURE 4. 11 - Cristal liquide cholestérique polymérisé sans nanoparticule : a) Topographie du film; b) Profil de la coupe indiqué par le trait bleu.

L'AFM révèle une structure périodique (FIGURE 4. 11), tout comme la microscopie optique, qui montre également une alternance des zones sombres homéotropes et biréfringentes entre polariseur et analyseur croisés. Le pas de modulation moyen sur 59 mesures est de $17{,}3 \pm 0{,}6\ \mu m$. Il est en très bon accord avec les périodes mesurées par microscopie optique. De même, l'AFM met en évidence que la modulation est associée à des ondulations de surface, en accord avec les travaux expérimentaux de Meister et coll., où les auteurs démontrent qu'à la surface libre cholestérique existent des ondulations périodiques avec des hauteurs de l'ordre du nanomètre [50]. Dans notre cas la profondeur de ces ondulations en moyenne sur 104 mesures est $81 \pm 15\ nm$.

4.2.2 Modélisation de la structure

Les différentes structures CL que nous observons sont les résultats de la compétition entre les énergies d'ancrage W et de déformation élastique K .

Dans une étude sur la surface libre de cristaux liquides cholesteriques, Meister et coll. ont décrit le relief périodique d'une interface de cristaux liquides cholestériques par la minimisation de l'énergie libre de surface, décomposée en une énergie d'ancrage et une tension de surface [50,109]. En condition d'ancrage homéotrope fort et infini dont l'axe hélicoïdal est parallèle à la surface, la structure hélicoïdale reste non déformée car c'est l'état qui coûte le moins d'énergie et est le plus stable. Le directeur cholestérique tourne de manière idéale suivant l'axe hélicoïdale (parallèle à la surface). Ainsi, l'hélice non déformée donne lieu à une interface plane (les modèles cholestériques sont décrits dans le chapitre 1) [50]. Les auteurs ont constaté que pour un ancrage relativement fort et fini, l'énergie de déformation de la surface est due à la manière dont le directeur à la surface tourne et aux constantes élastiques. Les distorsions du directeur couplées à l'énergie d'ancrage créent à la surface libre, des ondulations à l'échelle nanométrique. Rofouie et coll. ont montré que les distorsions d'orientation du directeur en « bend » et en « splay » associées aux disinclinaisons λ^{+}pour un ancrage homéotrope fort ($W < 0$) et fini créent ces ondulations à la surface : structures périodiques avec une amplitude de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres et une périodicité de l'ordre de quelques micromètres. [49].

Dans le cas de notre système semi-libre, *cholestérique modulée* à l'interface avec l'air qui impose un ancrage homéotrope fort et fini sur l'une de ces interfaces (air) mais , un ancrage planaire fort sur l'autre interface (PVA), des calculs théoriques ont été menés par notre collaborateur de l'Université de Pennsylvanie (U-Penn) Maxim O. Lavrentovich dans le cadre

d'une collaboration avec le groupe de R. Kamien pour étudier les déformations du CLC. Les simulations ont retrouvé l'alternance de disinclinaisons en lien avec les ondulations de surface. Elles ont montré également que les zones de déformations maximales en « splay » et en « bend » se trouvent juste en dessous de l'interface avec l'air à une distance inférieure ou à peu près égal à 0,02 fois le pas cholestérique **P** ($d \lesssim 0{,}02\ P$), ce qui crée les ondulations à la surface ; en particulier les zones de grandes déformations en splay se trouvent en dessous du fond des ondulations FIGURE 4. 12.

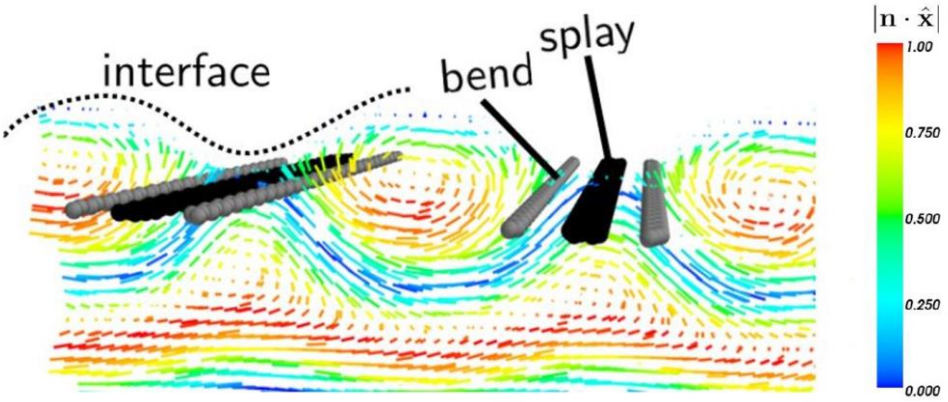


FIGURE 4. 12 – Simulation d'un cholestérique d'épaisseur constante pour une interface ondulée. Les zones des déformations maximales en « splay » et en « bend » sont indiquées avec les points gris et noirs respectivement.

4.3 CLC polymérisé avec GNPs à faible concentration

Nous choisissons de déposer les nanoparticules au-dessus du cristal liquide / monomère que nous irradions par la suite afin de le polymériser et ainsi figer la structure. Le choix de déposer les nanoparticules avant la polymérisation fut évident, car comme le montre l'image AFM de topographie du CLC pur (FIGURE 4. 11), l'interface avec l'air est bien lisse, compacte et homogène, ce qui est aussi en accord avec les images MEB de la littérature [64], d'un réseau polymère très dense, compact et fortement réticulé. Ce réseau se forme généralement du côté exposé face à une lampe UV de forte intensité. Par conséquent, déposer les nanoparticules au-dessus d'une structure figée, ne rentre pas dans le but de notre travail qui consiste à explorer comment a lieu l'auto-organisation induite des nanoparticules [74,75], en présence de matrices cristal liquide cholestériques élastiquement déformées [46], mais également à explorer comment a lieu la stabilisation de ce type de matrice, en présence de nanoparticules.

4.3.1 Caractérisation par MOP de la structure cholestérique en présence des nanoparticules

Nous vérifions par microscopie optique la structure du système hybride après polymérisation en présence des nanoparticules. La FIGURE 4. 13 montre les deux premières arches avec un faible gradient d'épaisseur au bord d'une goutte polymérisée après évaporation du solvant. La texture modulée ne semble pas être altérée de la même manière que le film non polymérisé. On voit qu'elle continue sa rotation et son évolution en fonction des épaisseurs. On retrouve les structures macroscopiques en filaments que nous avons observées auparavant sur la FIGURE 4. 7 du cholestérique sans monomère en présence des GNPs.

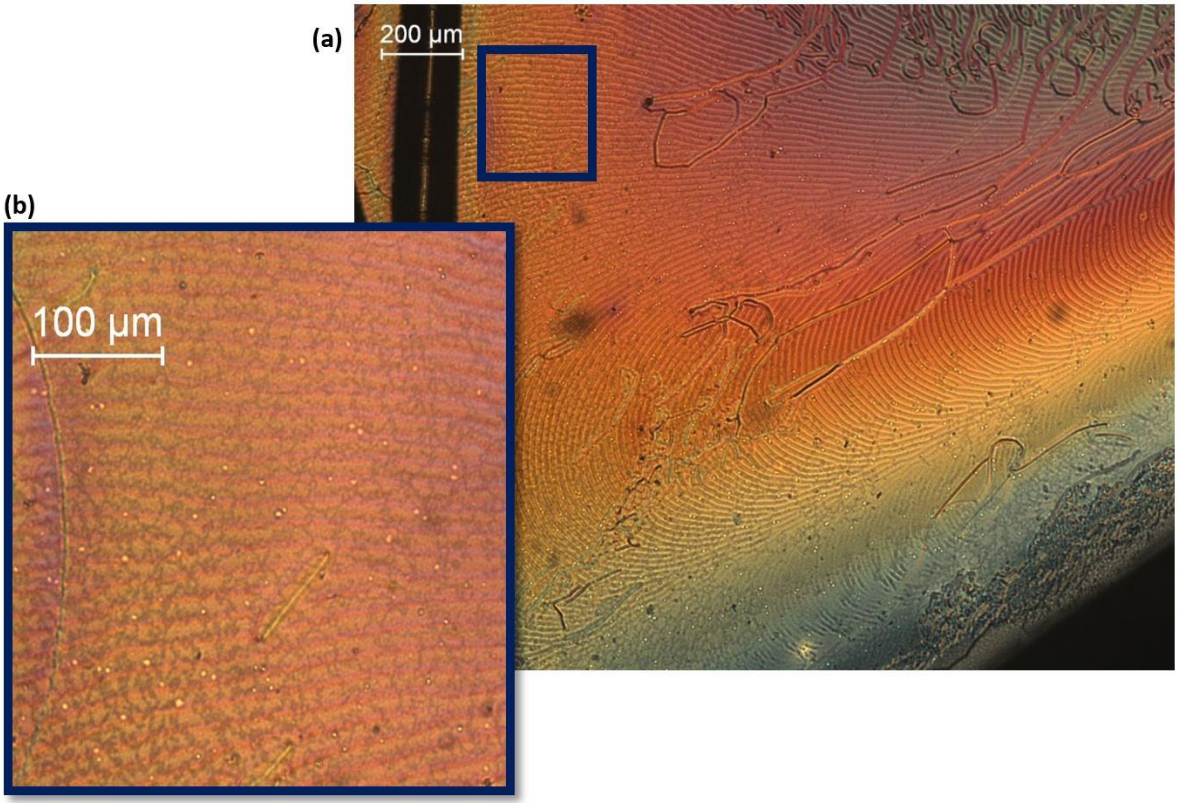


FIGURE 4. 13 – (a) Image de microscopie optique en transmission d'un bord de goutte d'un film cholestérique polymérisé entre polariseur et analyseur croisés. (b) Un agrandissement de la zone encadrée montre clairement les filaments en contraste avec les modulations.

On n'observe par ailleurs aucune variation de couleur sur le cholestérique en lien avec le fait que l'ancrage planaire ou homéotrope donne une couleur semblable pour une même épaisseur. Si les nanoparticules créent des trous comme pour le nématique, de nouveau ils doivent être de profondeur négligeable devant l'épaisseur totale.

4.3.2 Mesure de la LSPR par spectroscopie UV-Visible des GNPs

Nous avons mesuré, sur l'échantillon polymérisé (FIGURE 4. 13) de la même manière que sur l'échantillon non polymérisé (FIGURE 4. 7), les spectres d'extinctions des GNPs sur plusieurs zones de différentes épaisseurs et sur des stries parallèles et perpendiculaires au frottement. On constate que les mesures sont invariantes avec l'épaisseur et avec l'orientation des molécules cholestériques. Nous retrouvons des valeurs similaires des maximums de la LSPR pour les GNPs sur les deux types de films polymérisés et non polymérisés, sachant que cette fois nos mesures sont plus précises grâce à la stabilité de l'échantillon. Cela suggère que la polymérisation n'influe pas sur les propriétés optiques des nanoparticules d'or dans notre système. La FIGURE 4. 14 montre un maximum de la résonance de plasmon à 585 nm, pour des GNPs sur le film CLC stabilisé par la polymérisation. Sur 20 zones de différentes épaisseurs nous obtenons pour les maximums de la résonance plasmon, une valeur moyenne $\lambda_{max} = 583 \pm 3\ nm$. Ce résultat de la LSPR nous rappelle celui obtenu sur le nématique. Cela suggère que les interactions électromagnétiques, et donc la distance (nettement inférieure à la taille des ligands de dodecanethiols greffés à la surface des nanoparticules) entre les nanoparticules sont pareilles dans les deux matrices conduisant à une résonance à la même position. Les GNPs sont soumis à la même compression au niveau local sur cholestérique comme sur nématique, ce qui suggère qu'elle est due au comportement de type nématique du cristal liquide.

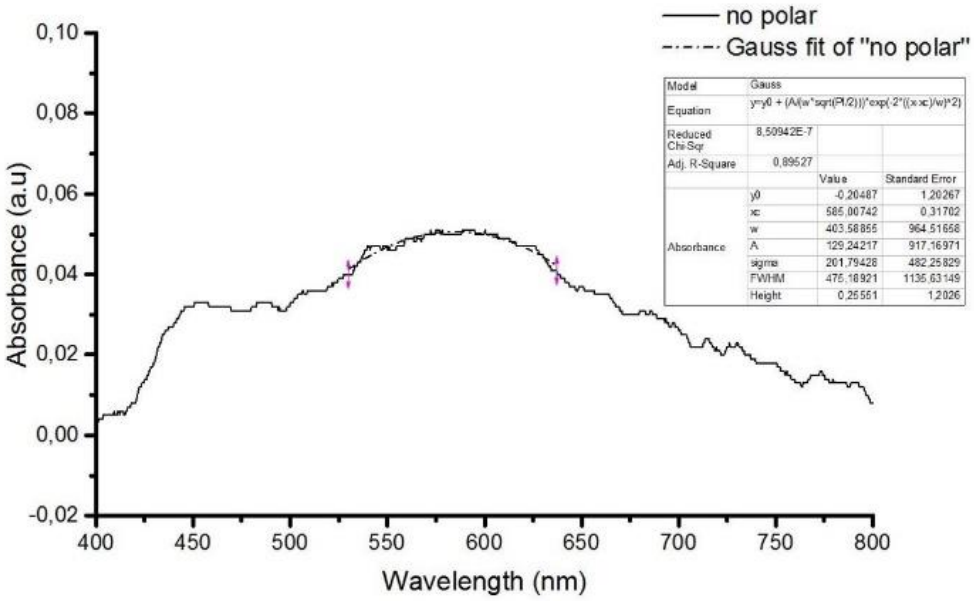


FIGURE 4. 14 – Spectre d'extinction des GNPs déposées par «dropcasting» sur cholestérique (film polymérisé après dépôt des GNPs). Le maximum de la résonance est à 585 nm.

On s'attend à une auto-organisation proche des nanoparticules pour les deux phases. On peut donc conclure à une auto-organisation localement isotrope avec de nouveau un gap moyen autour de 1,05 nm entre nanoparticules. De la même façon que sur le nématique, le gap moyen entre nanoparticules est diminuée de 1,45 nm sur PVA à 1,05 nm sous l'effet d'une compression induite par le CL, à priori en lien avec le désordre induit par les nanoparticules sur le CL environnant, ainsi que nous l'avions montré précédemment pour des petites nanoparticules de diamètre 4,2 nm [75]. On cherche également à connaître la localisation des GNPs dans le CLC et ce qui favorise leur piégeage ? C'est par la microscopie électronique à balayage (MEB) que nous allons maintenant étudier de près le comportement de ces particules conduisant à cette résonance. Pour une compréhension optimale et pour pouvoir comparer au nématique, cette technique sera combinée à la microscopie à force atomique (AFM).

4.3.3 Etude de l'organisation par MEB et de la localisation par AFM des GNPs sur un CL cholestérique

Nous allons étudier le cholestérique polymérisé avec GNPs par MEB et par AFM pour élucider l'origine de l'auto-organisation des particules dans la matrice cholestérique. Nous avons débuté cette étude par des échantillons CL pur / GNPs. Mais, comme pour le nématique, il était impossible de mesurer la topographie du film par AFM, à cause de sa viscosité (en balayant l'échantillon la pointe traine le CL), et également de visualiser l'échantillon par MEB en présence du CL mou qui charge l'échantillon par interaction avec le faisceau d'électron.

Grâce à la polymérisation nous sommes en revanche capables d'étudier de manière exacte l'endroit repéré. On montre par la FIGURE 4. 15. a, l'image MEB qui correspond à une zone centrée sur la deuxième arche au bord de la goutte cholestérique que nous avons repérée et observée en microscopie optique polarisée (image MOP de la FIGURE 4. 13. a). Nous avons pu visualiser par MEB des éléments de structures macroscopiques : des fibres blanches en forme de modulation cholestérique. Le MEB révèle une structure périodique tout comme la microscopie optique, qui montre également entre polariseur et analyseur croisés une alternance entre une zone sombre homéotrope et une zone biréfringente. Au sein d'une même arche, on mesure des périodes similaires, par MEB entre deux fibres blanches et par MOP entre deux stries biréfringentes ou sombres de la modulation cholestérique. Sachant que nous étudions un film avec des nanoparticules d'or, les parties brillantes de l'image MEB (en forme de fibres) correspondent, comme nous l'avons dit au chapitre 2, aux zones occupées par les particules. Ainsi, la FIGURE 4. 15. a, met en lumière des rubans (ou fibres) de nanoparticules qui suivent

les modulations de la matrice cholestérique à une échelle mésoscopique, également en accord avec les premiers résultats, menés par le groupe de Mitov [76], obtenus avec des nanoparticules (de platine) de 9 nm de diamètre, *mélangées* avec du polymère cristal liquide qui est ensuite figé dans sa texture cholestérique entre deux ancrages antagonistes dont l'un est planaire *dégénéré*. On constate que le résultat obtenu en déposant les nanoparticules sur le CL ou en les mélangeant avec celui-ci [76,78], aboutit dans les deux cas à la formation de rubans périodiques qui imitent la texture cholestérique. Nous venons rajouter comme premier résultat supplémentaire que ces rubans sont formés d'un ensemble d'îlots à une échelle microscopique (FIGURE 4. 15. b), eux même formés d'une monocouche à l'échelle de la nanoparticule. Il est important de noter, en outre, qu'il y a une absence totale d'agrégats dans les fibres de monocouches, ce qui est probablement lié au fait qu'avec notre méthode de déposition, le solvant s'évapore suffisamment rapidement pour que les nanoparticules s'organisent au plus près de l'interface (pour le nématique) et dans les zones les plus favorables (pour le cholestérique). A ce stade, l'emplacement des nanoparticules dans la matrice reste mal compris : Il a été prédit que dans un système cholestérique dégénéré, les nanoparticules se trouvaient sur les zones planaires dans les crêtes des ondulations (chapitre1, FIGURE 1. 23. d) ; sachant que dans ce dernier système, il a été observé une ségrégation de nanoparticules à l'interface avec l'air (interface structurée en fingerprint) (chapitre1, FIGURE 1. 23. b) [77]. Néanmoins, d'une façon assez générale d'après la littérature, c'est au fond des ondulations que les molécules sont planaires (voir chapitre 1, section 1.3.2) [49,50]. La question se pose alors : est-ce que les particules suivent les crêtes ou les creux des ondulations (ondulations observées par AFM au début de ce chapitre pour un cholestérique sans particules, FIGURE 4. 11) ?

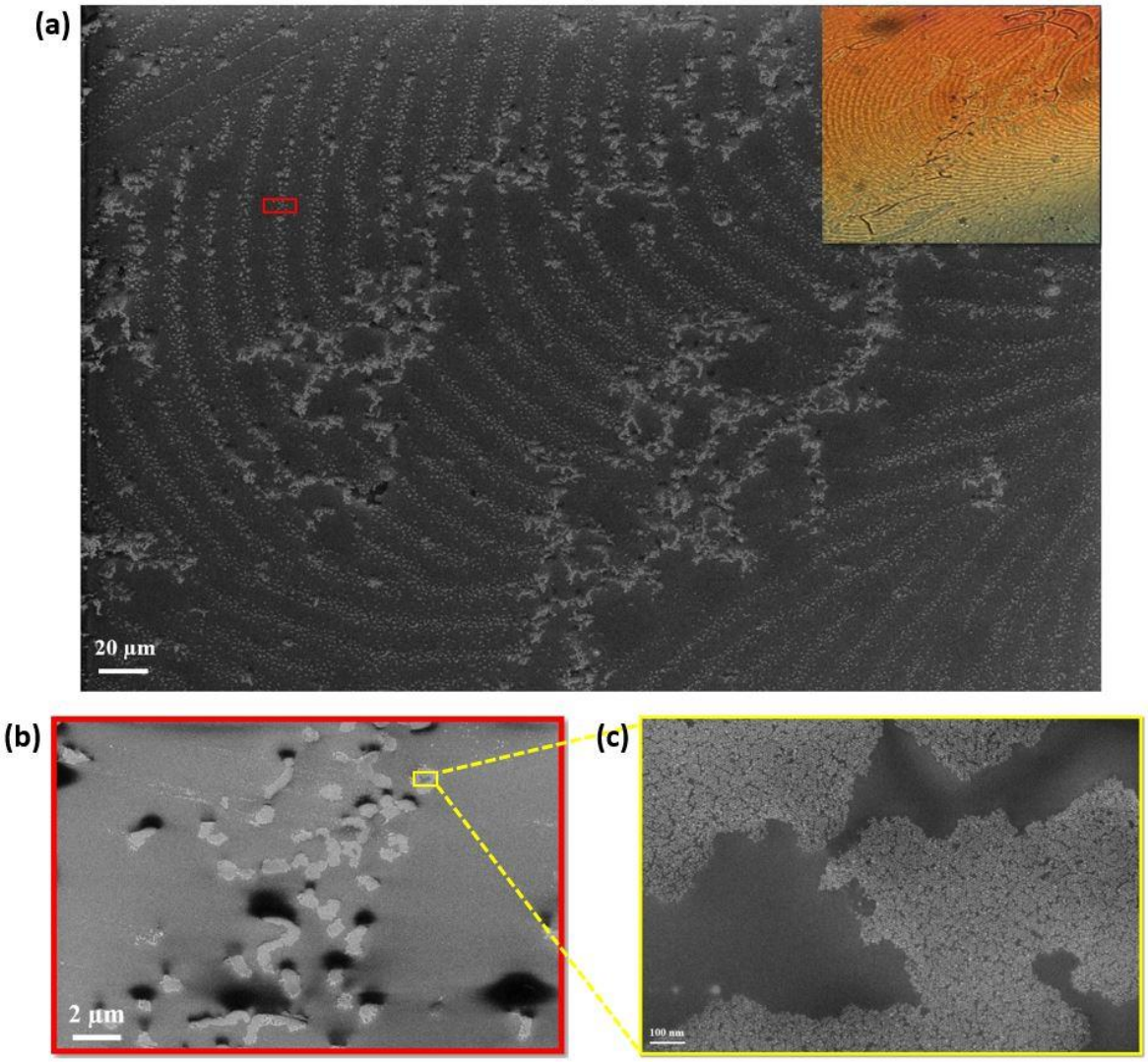


FIGURE 4. 15 – a) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) montrant une auto-organisation en fibres de nanoparticules d'or qui suivent la modulation cholestérique. Les fibres qui brisent l'organisation selon la modulation sont induites par des défauts de fabrication du film. En haut à droite de l'image MEB, on montre l'image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés de la zone correspondante. b) Agrandissement sur les fibres modulée (rectangle rouge de (a)) ; celles-ci sont formées d'un ensemble d'îlots de nanoparticules.

Nous étudions par AFM la topographie du film avec les nanoparticules. La FIGURE 4. 16. b montre des ondulations assimilables à celles observées pour l'échantillon sans particules que nous avons mis en évidence au paragraphe 4.2.1, sauf que cette fois-ci le bas des ondulations n'est pas lisse. Il contient de petites fluctuations, comme en témoigne d'ailleurs la coupe horizontale (FIGURE 4. 16. d) présentée par un trait bleu dans l'image topographique d'AFM. Un agrandissement (FIGURE 4. 16. b) à ce niveau, met en évidence que ces fluctuations correspondent à des variations d'épaisseur alternées par des zones plates au fond des ondulations. La comparaison de la topographie des deux films cholestérique polymérisés sans (FIGURE 4. 11) et avec nanoparticules (FIGURE 4. 16), nous permet de déduire que la présence des GNPs dans la matrice induit les zones de trous le long des stries localisés dans les creux des ondulations à l'interface avec l'air. Si on considère l'image de phase (FIGURE 4. 16. c) associée à la topographie de la FIGURE 4. 16. a, qui présente la variation des forces d'interaction pointe-surface, on observe que ces variations coïncident avec la variation d'épaisseur de la zone de trou par rapport à la zone qui l'entoure (FIGURE 4. 16. b). Ce contraste de phase montre une nature différente au fond des trous qui doit être due à la présence des nanoparticules, ce qui suggère qu'on sonde directement les nanoparticules dans les trous. En comparant l'image de topographie AFM (FIGURE 4. 16) avec l'image MEB (FIGURE 4. 15) du film cholestérique polymérisé en présence des GNPs, on remarque que les fibres (ou les rubans blancs) qui imitent les modulations, formées de plusieurs îlots de particules, sont localisées dans les creux des ondulations tout en induisant des trous à la surface. Nous pensons que ces trous doivent correspondre à un démouillage de la matrice CL à la surface des nanoparticules. Ce démouillage, comme nous l'avons discuté au chapitre 3, n'est pas lié à la polymérisation mais plutôt lié à la présence des nanoparticules enrobées de dodecanethiol qui, par ces dernières, imposent l'ancrage planaire. En recouvrant la zone occupée par les GNPs, le cristal liquide va avoir un problème de raccordement de déformation élastique notamment autour de la zone. Le démouillage du CL est une solution pour résoudre ce problème et gagner en énergie de déformation.

On étudie la zone avec GNPs de même couleur que celle de l'échantillon sans GNPs (on rappelle que la période mesurée précédemment (FIGURE 4. 11) est d'environ 17 microns et la profondeur des ondulations est d'environ 80 nm). On mesure en présence des nanoparticules une période $\lambda = 17\ \mu m$ et une profondeur en tenant compte des trous de particules autour de 100 nm. Nous pouvons lire sur la coupe de profil et par comparaison avec celle de la FIGURE 4. 11 que les nanoparticules creusent la surface d'une vingtaine de

nanomètre en combinant deux phénomènes, localisation des GNPs sous l'interface et démouillage.

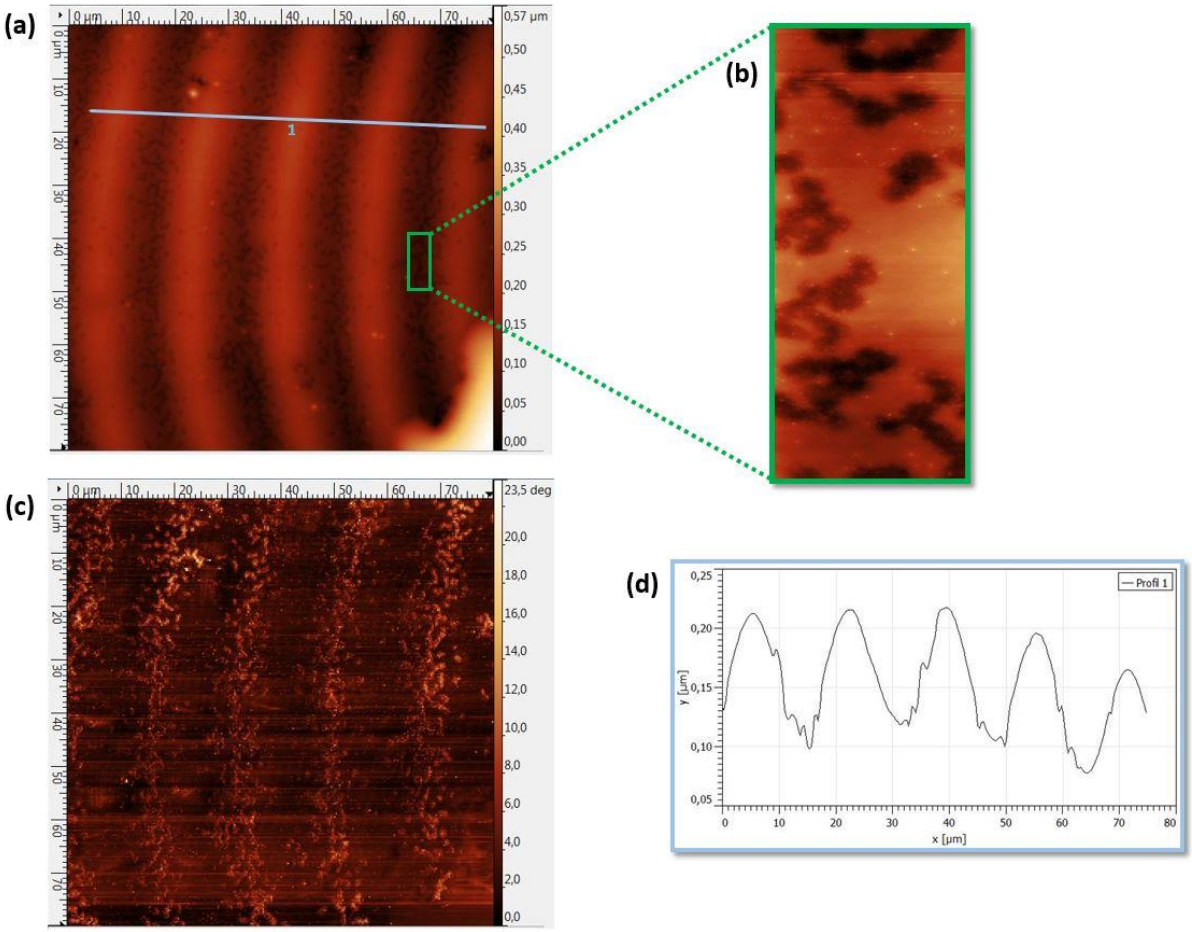
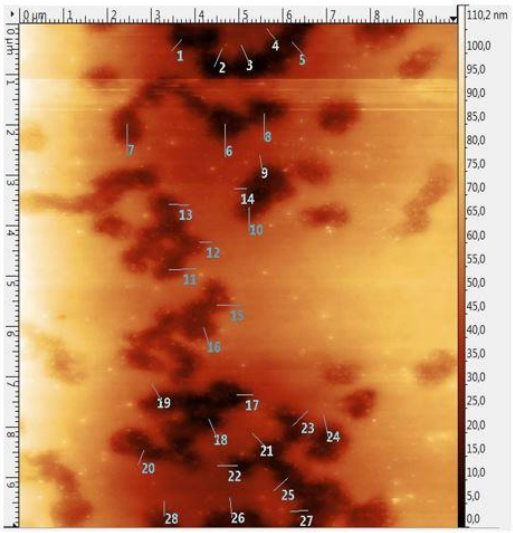


FIGURE 4. 16 – Organisation macroscopique des GNPs selon les modulations cholestériques. (a) Image de microscope à force atomique (AFM) de topographie d'un film cholestérique polymérisé avec des nanoparticules d'or. On voit des stries qui alternent en épaisseur avec une période de 17 µm. b) Agrandissement d'une zone de (a) de plus petite épaisseur (rectangle vert de (a)). L'image montre un groupement de plusieurs îlots qui creusent la surface cholestérique. Ces îlots sont l'impact des GNPs sur la matrice cristal liquide. (c) Image de phase montrant une interaction différente pointe-surface dans les zones de stries de plus petite épaisseur de (a) : variation des forces d'interactions entre pointe-îlots de GNPs et pointe-cholestérique. (d) Coupe horizontale (indiquée par un trait bleu) de l'image en topographie (a).

Nous allons déterminer plus précisément la profondeur creusée par les nanoparticules sur des agrandissements au fond des ondulations, montrant des rassemblements d'îlots creux séparés par le polymère. Nous avons mesuré la profondeur de ces trous sur 164 îlots. La FIGURE 4. 17 montre un exemple de la procédure suivie : nous avons mesuré la profondeur des îlots sur 28 bords polymères / GNPs. Les valeurs sont indiquées dans le tableau. Elles correspondent aux traits bleus sur l'image de topographie AFM. La valeur moyenne des trous mesurés sur 164 îlots est 20 ± 4 nm. Cette valeur précise la localisation préférentielle des nanoparticules dans la matrice cholestérique et suggère que la zone qui piège les nanoparticules se trouve légèrement en dessous de l'interface CLC (sans GNPs) / air. Les mesures d'AFM ont été effectuées sur plusieurs échantillons et plusieurs épaisseurs. On trouve quasiment la même profondeur des trous en cholestérique, par opposition au cas du nématique où on les trouve différent d'un échantillon à l'autre, mais néanmoins avec des épaisseurs du même ordre de grandeur. Cela signifie que contrairement au nématique, le cholestérique définit plus précisément la zone où sont localisées les nanoparticules.

Si on associe ce résultat au modèle de la structure du cholestérique modulée simulé par nos collaborateurs de U-Penn / USA (FIGURE 4. 12), il est raisonnable de penser que les zones les plus élastiquement déformées conduisent à une localisation spécifique pour les nanoparticules afin de remplacer par leurs volumes, ces zones qui coûtent le plus d'énergie. Nous avons vu plus haut (en section 4.2.2) que les zones de forte déformation élastique au fond des ondulations sont celles en splay. Les simulations précisent qu'elles se situent à une distance de 0,02 fois le pas cholestérique sous le fond des ondulations de surface. Pour un pas cholestérique de 8,25 µm, cela fait 165 nm sous le fond des ondulations, mais nous trouvons 20 nm. Notons tout d'abord que le 0,02 est une valeur approchée d'après M.O. Lavrentovitch en lien avec le fait qu'il n'a pas pu simuler une aussi grande épaisseur que la nôtre. Ensuite on s'attend à ce que le phénomène de démouillage coûte ici une énergie de ligne correspondant aux bords des trous. Par rapport à la situation sans démouillage, le point positif est le remplacement d'une zone qui serait initialement hautement déformées jusqu'à l'interface avec l'air. On s'attend en effet à ce que les nanoparticules déforment la structure dans le cas où elles seraient recouvertes de cristal liquide, afin de pouvoir trouver une connexion entre les différents ancrages autour et au-dessus des GNPs. Il est clair que la tension de ligne est d'autant plus importante que les trous sont profonds (les trous profonds sont énergétiquement très couteux).

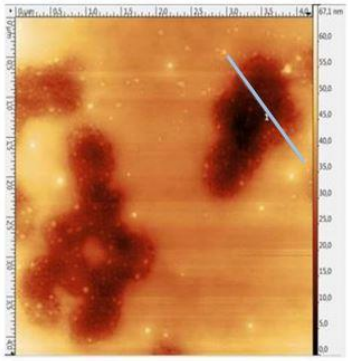
(a)



(b)

Trait	polymère	GNPs	Trou
1	31	8	23
2	27,4	2,5	24,9
3	26,6	1,7	24,9
4	25	10	15
5	35	9,4	25,6
6	30	9	21
7	46	24	22
8	36	13	23
9	36	21	15
10	41	19	22
11	46	25	21
12	44	33	11
13	41	21	20
14	37	23	14
15	50	34	16
16	48	30	18
17	32	9,3	22,7
18	31	8,5	22,5
19	42	15	27
20	37	20	17
21	33	15	18
22	28	8,3	19,7
23	38	16	22
24	42	18	24
25	28	10	18
26	27	11,4	15,6
27	27	11	16
28	33	19	14

(c)



(d)

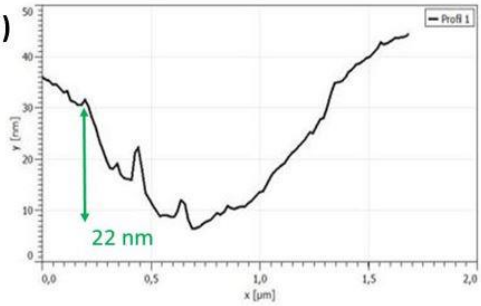


FIGURE 4. 17 – a) Image AFM de topographie (10 x 10 µm^2) des îlots constituant les fibres de nanoparticules qui suivent la modulation cholestérique et qui sont localisées au fond des ondulations. b) Tableau des mesures de la profondeur des trous entre les bords en polymère (les bords qui entourent les trous) et les nanoparticules d'or (GNPs) des zones indiquées par des traits sur l'image de topographie (a). c) Image AFM de topographie (4 x 4 µm^2) d'un agrandissement plus local des îlots. d) Profil de la coupe indiquée par le trait bleu dans (c).

La détermination de la localisation des nanoparticules doit donc être le résultat de la balance entre avantage à localiser dans une zone précise et tension de ligne. On attend un avantage moins important pour le nématique à localiser les nanoparticules dans un endroit précis, car il n'y a pas de zone où le splay est particulièrement élevé comme pour le cholestérique. On s'attendrait donc à des trous moins profonds pour le nématique, ce qui n'est pas le cas. C'est parce que la modification d'ancrage induite par les GNPs a une influence très différente entre CL cholestérique et nématique. Il a été en effet montré par M.O. Lavrentovitch que sous le fond des ondulations il y a non seulement la zone de splay la plus importante mais une zone plutôt planaire, contrairement au haut des ondulations homéotrope. Cela fait deux raisons pour

localiser les nanoparticules sous le fond des ondulations mais comme on a montré au chapitre 3 que l'ancrage induit par les GNPs n'est ni homéotrope ni planaire et plutôt tilté, on attend une localisation induite par l'ancrage au-dessus de la zone planaire ce qui doit expliquer les 20 nm observés, que nous schématisons sur la FIGURE 4. 18.

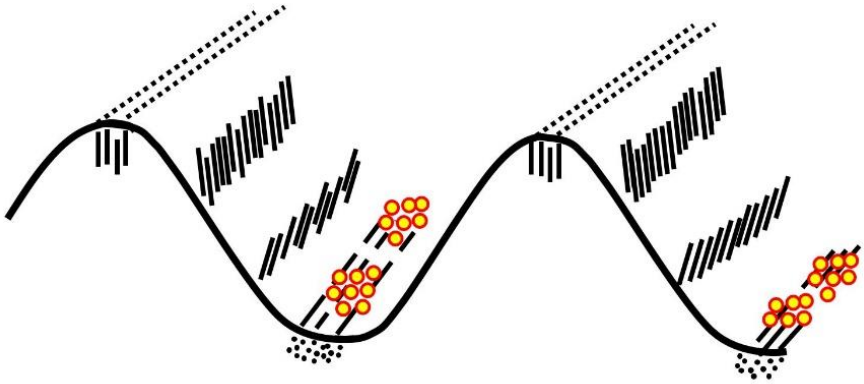


FIGURE 4. 18 – Schéma de la localisation des nanoparticules, dans les zones planaires correspondantes aux déformations maximales en « splay » qui se trouvent au fond des ondulations cholestérique à l'interface avec l'air. Les traits indiquent l'orientation des bâtonnets mésogènes avec les ondulations. Les pointillés au niveau des crêtes représentent la vue de dessus des molécules bâtonnets homéotropes et ceux au niveau des creux sont la vue de face des molécules planaires.

4.3.4 Comparaison avec un film hybride nématique polymérisé en présence de nanoparticules d'or

Nous comparons nos deux systèmes cristaux liquides en présence de nanoparticules d'or : un cristal liquide nématique (5CB) et un cristal liquide cholestérique avec le même nématique dopé avec l'agent chiral S-2011 (de chez Merck). Nous rappelons que nous avons appliqué la même procédure pour la préparation de nos films qui sont déformés par deux ancrages antagonistes aux deux interfaces : molécules planaires sur le substrat de PVA, homéotrope avec l'air.

Nous avons vu (par MEB et spectroscopie) dans le chapitre précédent sur le nématique, que les filaments ou les plaques de nanoparticules observées par microscopie optique polarisées sont pareils à l'échelle locale et que leurs localisations (par AFM) par rapport à l'épaisseur du film est également indépendante de la structure qu'elles forment à grande échelle. Ainsi, nous

comparons simplement entre nos deux systèmes observés avec des filaments par MOP. Dans le cas du cristal liquide nématique, nous avons vu (chapitre 3) que les profondeurs de trous ne sont pas très bien définies même au sein d'un même échantillon. Nous avons vu sur plusieurs échantillons, que les trous varient sur un intervalle allant de 20 à 100 nm. En revanche, dans le cas du cristal liquide cholestérique, la profondeur des trous mesurée sur plusieurs échantillons est à 20 ± 4 nm, ce qui suggère que cette matrice défini plus précisément les zones où sont les nanoparticules. Nous avons montré dans le paragraphe précédent que cela doit être dû à la structure élastique, très déformée, du cholestérique au plus près de l'interface, avec par ailleurs des variations d'orientations du directeur qui suivent les ondulations de surface et n'existent pas pour le nématique.

La microscopie électronique à balayage (MEB) sur le système cholestérique révèle à l'échelle mésoscopique, une auto-organisation des nanoparticules en fibres qui suivent les modulations cholestérique (FIGURE 4. 15). En revanche, à cette échelle, on n'observe rien de particulier sur le nématique (FIGURE 3.14) et encore une fois cette structuration en fibre est liée à la formation de zones préférentielles, elle-même dues à la structure des déformations élastiques de la modulation cholestérique qui n'existe pas pour le nématique. A une échelle microscopique, nous observons que les fibres (cholestérique) ainsi que les filaments (nématiques) sont formés pareillement de plusieurs îlots de monocouches (FIGURE 4. 19. a et .b). A une échelle beaucoup plus locale et pour une occupation constante en nanoparticules, nous remarquons que les monocouches ne sont pas exactement les mêmes (FIGURE 4. 19. c et .d). On voit par MEB que, par opposition au nématique où les nanoparticules s'auto-organisent en un réseau hexagonal quasi-parfaitement ordonné, les distances interparticulaires ne sont pas bien définies sur le cholestérique. Ceci veut dire que sur celui-ci, il n'y a pas une seule distance caractéristique entre les particules, mais il y a une variation de distance dans le réseau qui n'est pas bien ordonné. En lien avec les résultats obtenus avec les deux types de monocouche, au chapitre 2, on a démontré que la valeur de la résonance de plasmon dépend de la valeur de la distance bord à bord entre les particules. Si la distance varie d'une particule à l'autre, il y aura une addition de différentes longueurs d'onde de la résonance de plasmon associées à ces différentes périodicités dans le réseau désordonné, ce qui devrait induire l'élargissement du spectre original par rapport à un réseau hexagonal parfait. On s'attend donc à un spectre plus large que celui des nanoparticules sur nématique pour le cholestérique. Nous comparons les spectres d'extinction des nanoparticules d'or déposées sur les deux différents substrats (nématique et cholestérique) : les maximas de la résonance de plasmon sont similaires

($\lambda_{max} = 583 \pm 3\ nm$), contrairement aux largeurs des deux spectres. On trouve que le spectre des GNPs sur nématique (FIGURE 3.13) présente une largeur de $125 \pm 5\ nm$ tandis que sur le cholestérique (FIGURE 4. 14) est de $145 \pm 10\ nm$. Celui-ci est, comme attendu, plus large pour la structure cholestérique désordonnée (le spectre étant 20 nm plus large que celui des GNPs sur le nématique).

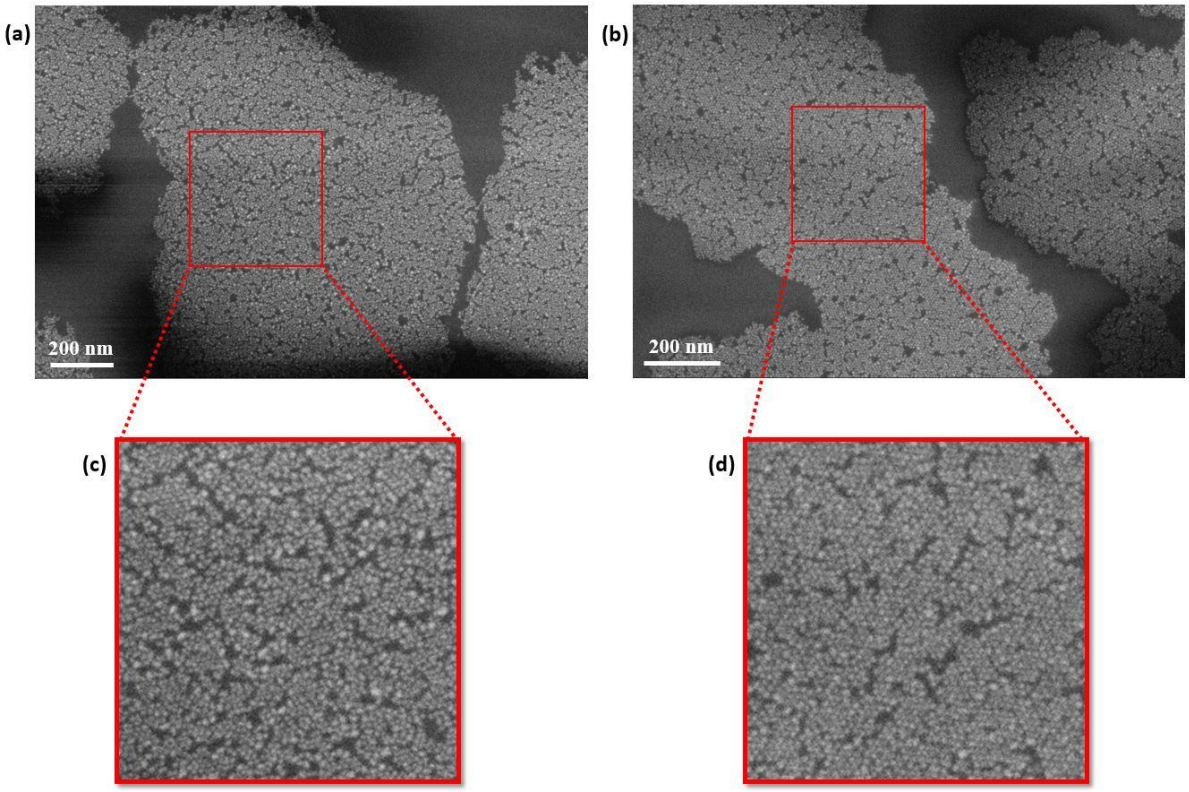


FIGURE 4. 19 – Comparaison de l'auto-organisation des nanoparticules d'or sur les matrices cholestérique et nématique. a) et b) Image de microscopie électronique à balayage des îlots de monocouches sur le cholestérique et nématique respectivement. c) et d) Agrandissement sur les îlots de (a) et (b) respectivement : c) formation d'un réseau désordonné avec différentes distances entre les particules, d) formation d'un réseau hexagonal ordonné.

Une possibilité pour expliquer ce phénomène est par l'effet équivalent d'une compression entre nanoparticules induite par le cristal liquide cholestérique, de la même façon que par le cristal liquide nématique (chapitre 3). Le fait qu'elles soient piégées dans des endroits différents dans les deux matrices, doit créer ce désordre. On peut attribuer l'augmentation du désordre par la forte déformation élastique autour des nanoparticules qu'il y a dans le film modulé cholestérique et qui doit être moins forte dans le film nématique, malgré le surplus de déformation autour des zones avec GNPs créé par la modification de l'ancrage induite par les GNPs au film nématique.

4.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des gouttes cholestérique avec un gradient d'épaisseur. Nous avons déposé 10 µl de la solution de nanoparticules d'or sur le cristal liquide cholestérique. Nous avons utilisé la solution de même concentration pour le cholestérique et le nématique. Les particules sont en suspension dans le toluène. Elles sont de 5,84 nm de diamètre et avec des ligands de dodecanethiols greffés à leurs surfaces. Nous avons montré que la modulation est préservée après l'incorporation des GNPs dans le film, l'évaporation du solvant sans chauffage (car le solvant s'évapore rapidement) et après polymérisation. Nous avons montré que ces derniers ne modifient pas le pas de modulation et également le pas de l'hélice. Grâce à la polymérisation nous avons obtenu un système stable qui nous a permis d'étudier l'auto-organisation des GNPs à l'échelle macroscopique, déterminer leur localisation dans le film et caractériser leur comportement à l'échelle individuelle. Cela nous a aidés à comprendre comment les particules sont piégées pour favoriser une organisation typique dans ce système.

Nous avons observé par MEB, des fibres de nanoparticules qui suivent les modulations à l'échelle mésoscopique. Ces fibres sont composées de plusieurs îlots de particules en monocouche à l'échelle de la particule. Nous avons montré que l'isotropie des signaux d'extinction mesurées sur différentes épaisseurs et orientations des stries sont conformes avec la formation localement d'une monocouche observée par MEB.

Nous avons mis en évidence que le fort décalage de la LSPR vers les grandes longueurs d'onde, dans le cas du cholestérique comme dans le cas du nématique, doit s'interpréter par une compression des monocouches de nanoparticules (compression des chaînes de ligands de dodecanethiols) au niveau local par la matrice CL, réduisant la distance bord à bord entre les particules, et donc augmentant le couplage électromagnétique entre eux. On trouve la même compression que sur nématique ce qui suggère qu'on induit un désordre semblable dans les deux films CL.

L'investigation par AFM nous a précisé la position des nanoparticules à proximité de l'interface CL / Air et nous a montré nettement que les GNPs sont directement en contact avec l'air. Nous avons vu par AFM également que les nanoparticules font des trous, là où elles se trouvent, un phénomène de démouillage comme avec le film nématique. Le lien entre nos images MEB et AFM montre que les nanoparticules se placent dans des endroits particuliers au fond des ondulations. Les deux phénomènes communs dans les deux matrices cholestérique et nématique hybrides sont la localisation des nanoparticules à quelques dizaines de nanomètres

sous l'interface avec l'air accompagné par un démouillage du cristal liquide en ces zones. Mais l'origine de cette localisation est différente pour le cholestérique par rapport au nématique, également en lien avec l'observation de la formation de fibres qui suivent la modulation cholestérique.

Les simulations des déformations de notre système cholestérique sans nanoparticules montrent que les zones de déformations maximales en « splay » se trouvent en dessous du fond des ondulations d'une distance proche de la profondeur observée pour les trous induits par les particules. A partir des calculs théoriques, nous mettons en évidences que les zones de déformation en splay, qui se trouvent au fond des ondulations, devraient piéger préférentiellement les particules. Cependant les nanoparticules induisant un ancrage tilté plutôt que l'ancrage planaire attendu au niveau du splay maximal, il est possible que la localisation des GNPs soit légèrement décalée par rapport au splay maximal.

Par ailleurs au niveau local, nous avons mis en évidence, une différence d'organisation des GNPs entre les matrices nématiques et cholestériques. Par une comparaison entre les deux images MEB de la monocouche obtenue pour les deux systèmes cristal liquide, nématique (chapitre 3) et cholestérique, nous avons observé par opposition au réseau hexagonal obtenu sur le nématique, que la monocouche est désordonnée sur le cholestérique, ce qui est en accord avec l'élargissement des spectres mesurés pour les nanoparticules sur cette dernière matrice. Nous avons lié ce désordre à un effet de la déformation élastique forte spécifique de la structure cholestérique modulée. Dans le matériau cholestérique avec forte déformation élastique, les GNPs ne modifieraient que peu la structure cholestérique mais au contraire verraient leur ordre de monocouche hexagonale diminué. Par contraste, le film nématique verrait son ancrage localement modifié par la présence des nanoparticules mais la faible déformation élastique induite conserverait la structure hexagonale de la monocouche.

Par ailleurs, si on compare nos résultats avec ceux des travaux précédents menés par le groupe de Mitov, on observe pareillement des rubans de nanoparticules qui imitent la texture cholestériques où les GNPs sont localisées à l'interface avec l'air. On retrouve donc la possibilité d'utiliser une matrice CL comme moule. Par opposition à la nouvelle structure hélicoïdale de nanoparticules de platine qu'ils forment avec une plus grande périodicité, nous conservons la même périodicité initiale en lien avec la démonstration que nous avons faite de la localisation des GNPs dans des zones fortement déformées élastiquement, de telle sorte que la structure cholestérique n'est que faiblement modifiée en présence des GNPs. La deuxième différence est due à la méthode d'incorporation des GNPs où nous déposons les GNPs sur le

film avant polymérisation contrairement à leur méthode où ils mélangent les GNPs au polymère qu'ils vitrifient par la suite de telle sorte que nous mettons en évidence une absence d'agrégats contrairement à leur système cholestérique / nanoparticules d'or [79]. Par ailleurs nous avons maintenant mis en évidence un phénomène supplémentaire, a priori présent dans leur système, le démouillage du CL au-dessus des GNPs. En combinant ces résultats à l'observation de la décoration de la modulation par les GNPs (formation de fibres / rubans), nous interprétons ces phénomènes comme intimement liés à la structure de déformation élastique du cholestérique homéotrope à l'air. Ce sont les déformations élastiques qui jouent le rôle de moule.

Si on compare maintenant nos résultats avec ceux de Pendery et coll. de notre équipe, on trouve pareillement que la texture cholestérique est préservée sans modification de la période de modulation ni du pas de l'hélice avant et après dépôt de nanoparticule. Ils averaient mis en évidence la formation de rubans de nanoparticules de largeur inférieure à 5 nanoparticules et de longueur supérieure à 50 nanoparticules, au sein du CLC, induisant une anisotropie de la réponse optique. En revanche, ce que nous trouvons maintenant dans ce chapitre 4 est complètement différent, où nous avons mis en évidence l'auto-organisation en îlots de monocouches qui s'étalent sur plusieurs centaines de nanomètres et qui sont localement interceptés par des trous divisant chaque îlot en plusieurs petits domaines de monocouches d'une dizaine de nanoparticules de largeur. Cette structure est caractérisée par une isotropie de la réponse optique des nanoparticules. Nous interprétons ces différences par une concentration plus élevée dans notre cas ce qui nous situe dans un autre cadre par rapport au même système cholestérique / GNPs.

Comme nous avons vu qu'il est possible de décorer les modulations par les nanoparticules, il peut être conclu qu'il serait intéressant d'utiliser des zones élastiquement déformées comme moule pour créer des structures mésoscopiques de nanoparticules. Cependant, nous démontrons en même temps que l'utilisation de ces déformations dans le but de contrôler le couplage électromagnétique des nanoparticules d'or n'est pas très favorable car les fortes déformations élastiques semblent induire du désordre, comme observé par comparaison avec le nématique.

Chapitre 5

Evolution de l'organisation des nanoparticules à grande concentration (dans des cholestériques stabilisés)

Nous avons observé dans les deux chapitres précédents des structures microscopiques de nanoparticules en filaments et en plaques induites par la manière d'évaporation du solvant. Le comportement au sein de la phase nématique, visualisé à de différentes échelles, est similaire pour ces deux types de structures. En revanche, pour le cholestérique, nous n'avons étudié que la structure en filaments, qui à de petites échelles dévoilait des fibres de nanoparticules qui imitait la modulation. Après avoir mis en évidence les zones de piégeage qui attirent les nanoparticules et l'effet qu'elles induisent sur l'auto-assemblage des particules, nous allons maintenant étudier les conséquences de l'augmentation de la concentration sur les propriétés de la phase cholestérique et des nanoparticules et plus précisément la structure en plaques observée à l'échelle microscopique.

5.1 Caractérisation par MOP de la structure cholestérique en présence des nanoparticules à forte concentration

Nous procédons, de même et comme nous l'avons décrit en détail dans le chapitre précédent, à la préparation d'une goutte fabriquée d'un mélange cholestérique dopé à 2 % d'un agent chiral. Puis, on dépose 10 µl de la solution de nanoparticule sur le film qu'on polymérise par la suite. Pour cette étude, nous choisissons les gouttes recouvertes de plaques de nanoparticules de couleur rouge sombre observées par microscopie optique. Nous présentons dans les trois figures successives la même goutte cholestérique. Les deux premières figures sont obtenues en transmission : la FIGURE 5. 1 est entre polariseur et analyseur croisés et la FIGURE 5. 2 est entre polariseur et analyseur parallèles. La FIGURE 5. 3 est en réflexion, entre polariseur et analyseur croisés. Chaque figure est la combinaison d'environ 14 images de microscopie optique avec un objectif d'agrandissement x5. Nous remarquons que dans les deux

premières figures, les couleurs des arches sont complémentaires. Les fissures claires qui interceptent les modulations sont des zones en l'absence de nanoparticules. Ces mêmes zones sont observées en noir dans la FIGURE 5. 3. Cette dernière est très utile pour pouvoir reconnaître avec exactitude les endroits que nous voulons étudier par MEB (par rapport aux nombres d'arches, aux orientations des stries et aux types de plaques en présence de nanoparticules). Nous observons, par exemple sur la FIGURE 5. 1, que l'augmentation de la concentration en nanoparticules ne détruit pas les modulations. Pour une faible concentration (structure en filaments, vue au chapitre 4) ou une forte concentration (structure en plaques) en nanoparticules, nous retrouvons les mêmes couleurs cholestériques pour les mêmes épaisseurs du film. On rappelle qu'on utilise dans les deux cas la même concentration en dopant chiral.

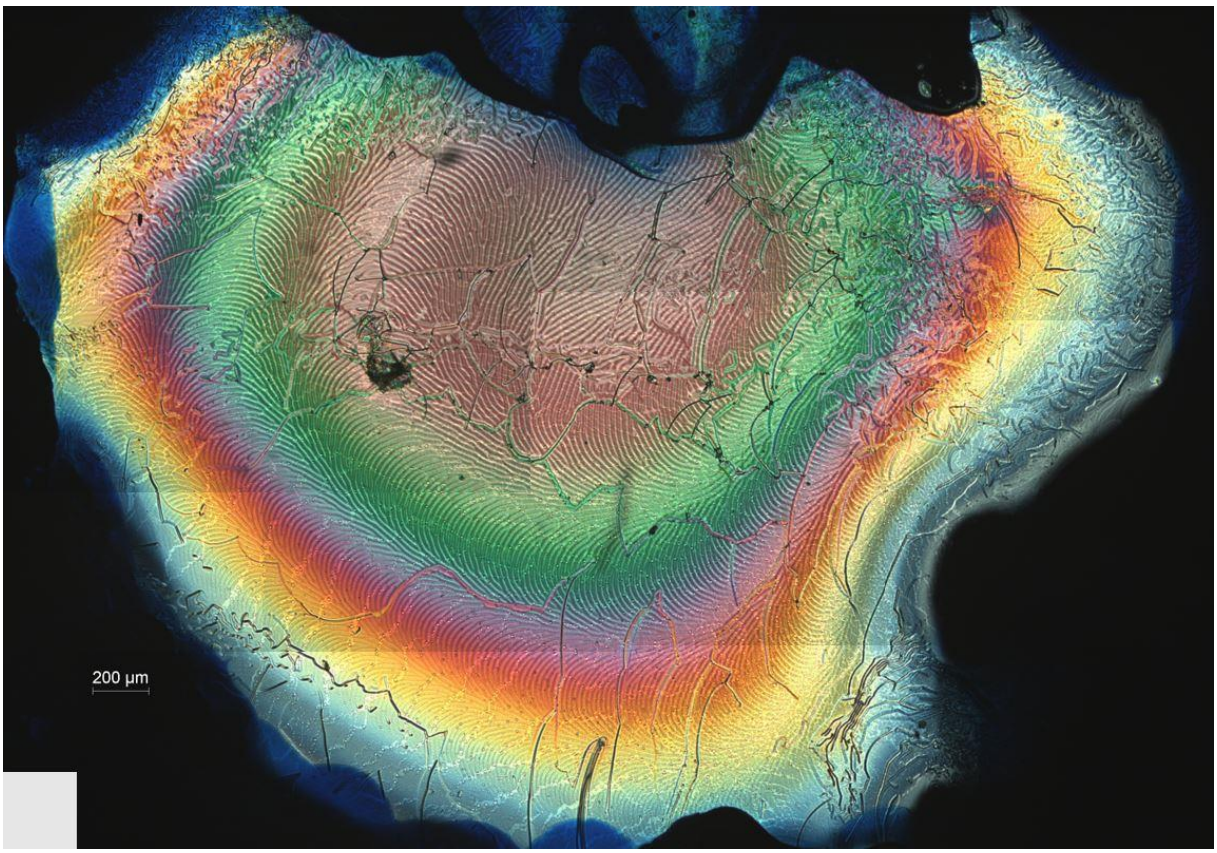


FIGURE 5. 1 – Goutte cholestérique, polymérisée en présence de nanoparticules d'or à forte concentration, obtenue par rassemblement de 14 images de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés. Les nanoparticules couvrent la totalité de la goutte sans modifier les modulations. Les fissures visualisées avec les couleurs cholestériques mais en plus claires sont les zones en l'absence de nanoparticules.

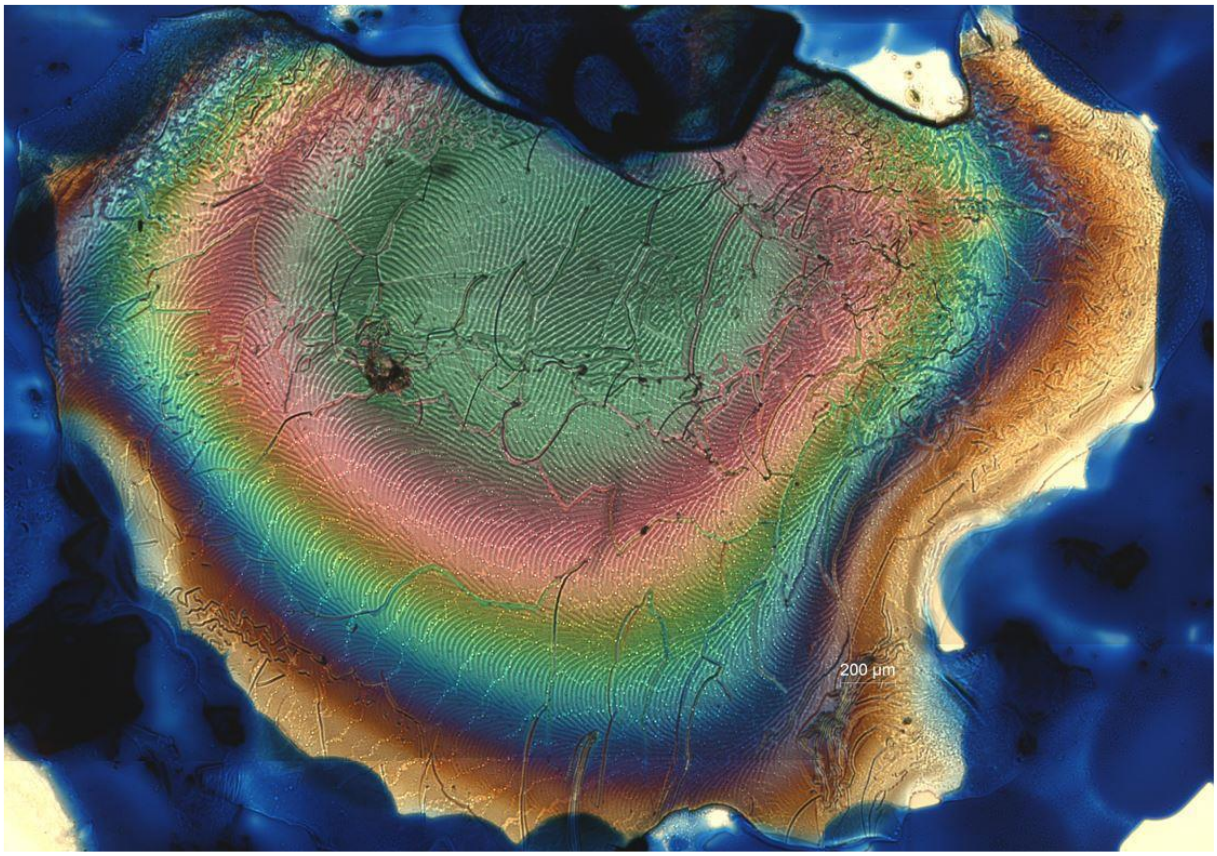


FIGURE 5. 2 – Goutte cholestérique, polymérisée en présence de nanoparticules d'or à forte concentration, obtenue par rassemblement de 14 images de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur parallèles. Le bleu qui entoure la goutte est une marque pour repérer l'endroit. Les nanoparticules couvrent la totalité de la goutte (zones plus sombres) sauf les surfaces fissurées qu'on distingue par la même couleur cholestérique au sein d'une même arche mais avec un ton plus clair.

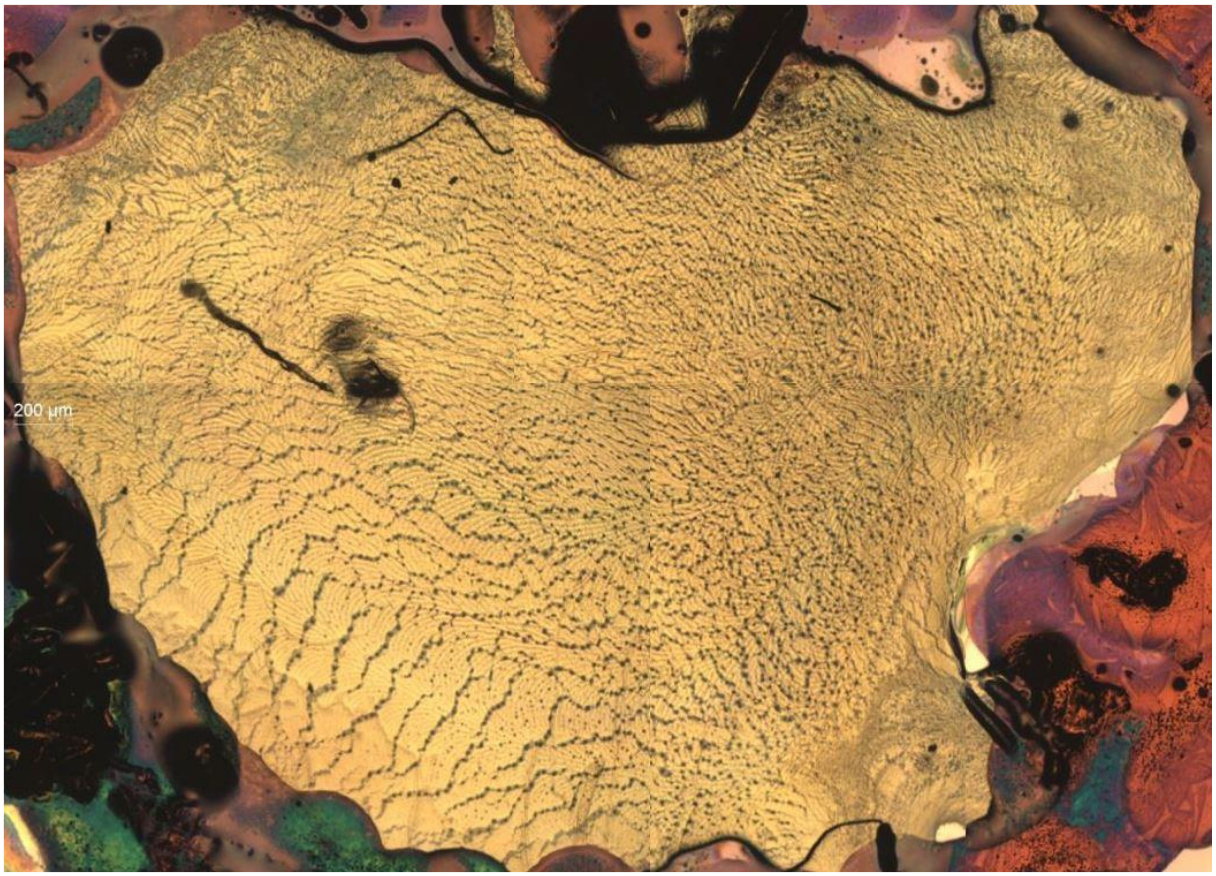


FIGURE 5. 3 – Goutte cholestérique, polymérisé en présence de nanoparticules d'or à forte concentration, obtenue par rassemblement de 14 images de microscopie optique en réflexion. Les zones en l'absence de nanoparticules sont observées par des fissures noires.

5.2 Etude de l'organisation des nanoparticules d'or par MEB

A grande échelle, la FIGURE 5. 4 nous montre la goutte entière de la FIGURE 5. 1. Comme on peut le constater, nous n'observons plus les fibres de nanoparticules qui suivent les modulations cholestérique (chapitre 4, FIGURE 4.15). Nous observons en revanche, comme par microscopie optique, des fissures séparant des plaques de nanoparticules en plusieurs dimensions. Les plaques blanches visualisées par MEB sont les zones en présences de nanoparticules d'or (en raison de la haute dissipation des électrons avantagés par la propriété conductrice des nanoparticules d'or, chapitre 2). Il est clair que sur ce type de goutte (plaques / fissures), la concentration en nanoparticules est plus élevée. Par comparaison entre les FIGURE 5. 2 / FIGURE 5. 3 et la FIGURE 5. 4, nous confirmons, par ailleurs, que les fissures claires sur les images de microscopie optique en transmission sont bien des zones en l'absence

de nanoparticules. Nous pouvons maintenant reconnaître au moyen de la microscopie optique les échantillons à faible ou à forte concentration en nanoparticules.

Nous observons, au sein de la même goutte (FIGURE 5. 4. a), d'une part la disparition des fibres qui reproduisent la structure de la modulation ; a priori parce que la concentration est trop forte pour que les GNPs ne soient qu'au fond des ondulations ; d'autre part avec de plus forts agrandissements au niveau des plaques de nanoparticules (FIGURE 5. 4. c et d) de nouvelles structures plus ou moins trouées d'une zone à une autre de la goutte.

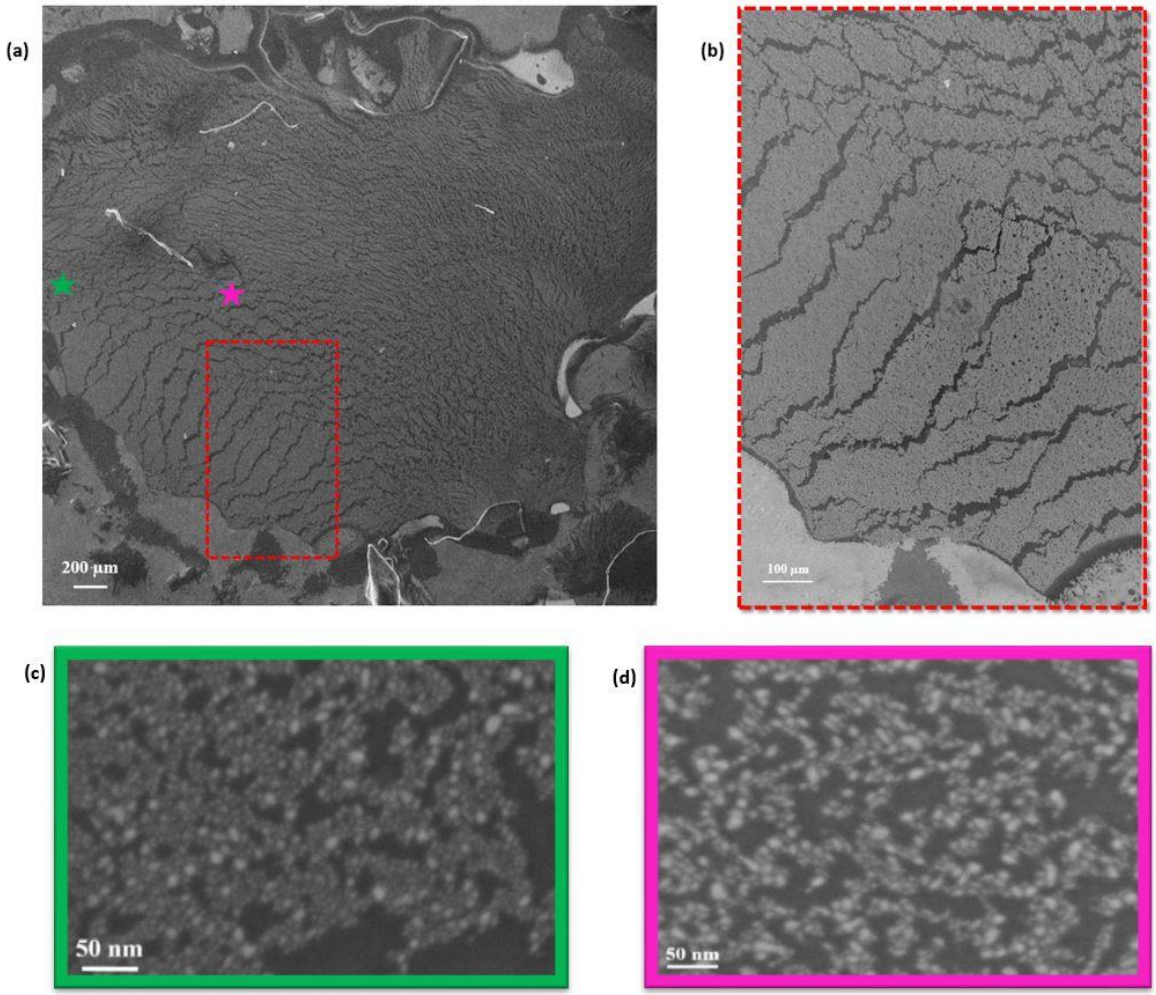


FIGURE 5. 4 – a) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) montrant la goutte cholestérique majoritairement recouverte de nanoparticules. b) Agrandissement de la zone encadrée en rouge de (a) montrant en gris claire les zones en présences de nanoparticules et en noir les fissures en l'absence de nanoparticules. Nous appelons « des plaques », cette texture qui se forme à l'échelle microscopique. c) et d) sont des agrandissements de zones très localisées des plaques, marquées par des étoiles dans (a).

A l'échelle de la nanoparticule, la FIGURE 5. 4. c, montre une monocouche de nanoparticules dense avec des trous. La monocouche semble différente de celles que nous avons observées dans les deux chapitres précédents où nous avons mis en évidence des monocouches hexagonales plus désordonnées en phase cholestérique (pour les fibres qui suivent les modulations à une échelle mésoscopique) qu'en phase nématique. Il est difficile de quantifier la différence, les résultats de spectrophotométrie nous aiderons. Nous remarquons également la présence de petits agrégats. La FIGURE 5. 4. d, présente plus de trous et correspond à une structure labyrinthique. Ces deux structures peuvent être qualifiées de labyrinthe avec la première plus dense que la deuxième.

Dans les FIGURE 5. 5. a et FIGURE 5. 5. b obtenues sur un deuxième échantillon, on retrouve les deux structures présentées plus haut, monocouche dense et de type labyrinthe, moins dense (FIGURE 5. 5. a et FIGURE 5. 5. b). Cependant, pour un troisième échantillon les images MEB des FIGURE 5. 6. c et d, nous révèlent un nouveau rassemblement des particules : la différence majeur est la formation d'organisation de nanoparticules à 3D, autrement dit la formation d'agrégats qui maintenant dominent dans les FIGURE 5. 5. c et d. Par exemple, dans la FIGURE 5. 5. d, on ne voit que des agrégats de taille quasi identique accompagnés de particules isolées. Nous remarquons alors que les auto-organisations des nanoparticules diffèrent selon le type d'échantillon : on obtient soit des labyrinthes soit des agrégats. Le contrôle des deux types d'auto-assemblage n'est pas encore très bien maîtrisé, ce qui nécessiterait un contrôle de l'évaporation du solvant de la solution des nanoparticules déposée sur le film cholestérique.

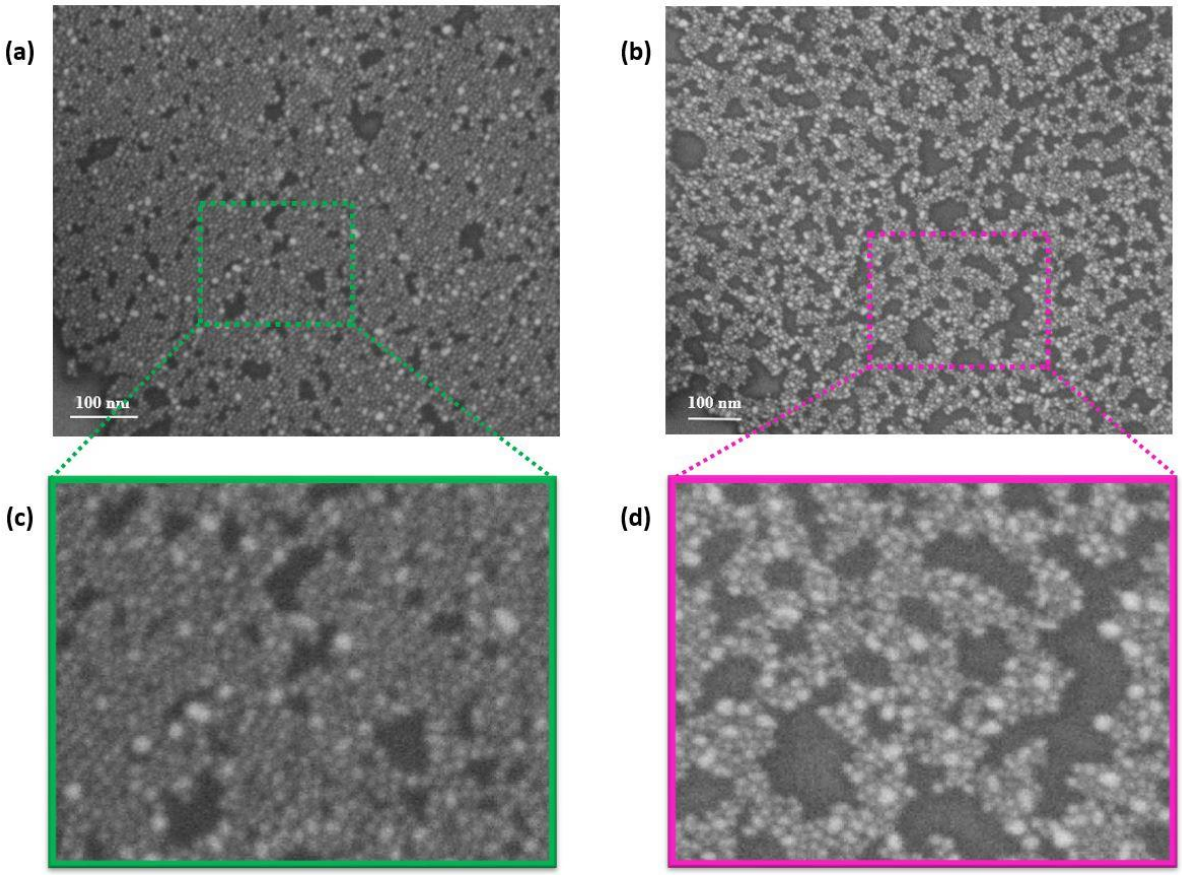


FIGURE 5. 5 – Images MEB, du deuxième échantillon, montrant l'évolution de la structure à l'échelle des nanoparticules à forte concentration : a) labyrinthes denses en la présence de quelque agrégats ; b) labyrinthes peu denses en présence de quelques agrégats.

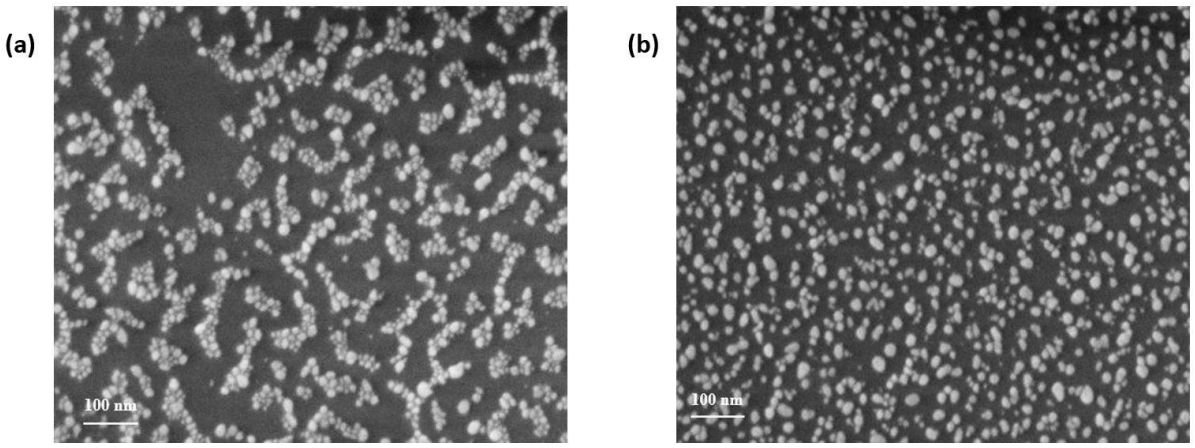


FIGURE 5. 6 – Images MEB, du troisième échantillon, montrant des structures dominées par des agrégats : a) des rubans d'agrégats ; b) agrégats et particules isolées.

5.3 Evolution de la LSPR en fonction de la concentration en nanoparticules

Nous procédons, de la même manière que pour l'échantillon cholestérique à faible concentration en nanoparticules (section 4.3.2), à des mesures d'extinction. Nous mesurons les spectres d'extinction sur plusieurs zones de différentes épaisseurs et de différents échantillons. La combinaison des résultats obtenus par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage et par spectrophotométrie, nous permet d'associer chaque spectre aux types de structures nanométriques correspondant, parce que la zone mesurée en spectrophotométrie a été précisément identifiée grâce à la microscopie optique, de même toutes les zones mesurées par MEB ont été identifiées par M.O, de telle sorte que la plupart des mesures de spectrophotométrie ont été également associées à une analyse par MEB. Pour les particules formant des labyrinthes denses observés par MEB, la position du maximum de la résonance de plasmon de nanoparticules d'or (FIGURE 5. 7) est à $610 \pm 5\ nm$ (moyenne sur 25 zones). On remarque un décalage vers le rouge de 27 nm par rapport au spectre de la FIGURE 4.14 présenté au chapitre précédent, correspondant au régime à faible concentration en particules. Ce décalage s'interprète par un rapprochement en moyenne des particules les unes par rapport aux autres. Si on considère le réseau hexagonal associé, le chapitre 2 (section 2.1.3) nous permet de calculer un gap moyen entre nanoparticules de 0,6 nm, ce qui suggère que les dodecanethiols entre GNPs voisines sont est deux fois plus comprimés que dans le cas des fibres à faible concentration (chapitre 4).

De même, nous avons mis en évidence dans le chapitre 4 un arrangement des particules en une structure en réseau légèrement désordonné, qui explique la largeur de nos spectres. La largeur du spectre présenté sur la FIGURE 5. 7 est égale à $145 \pm 10\ nm$, similaire à la largeur du spectre mesurée dans le cas des fibres de nanoparticules. Cette largeur correspond à l'addition des longueurs d'onde de la résonance plasmon associées à différentes périodicités. Ce résultat nous informe que la monocouche des labyrinthes denses est désordonnée de manière similaire à celle de la monocouche des fibres. Avec l'augmentation de la concentration en nanoparticule, le cholestérique comprime d'avantage les nanoparticules mais garde un même désordre.

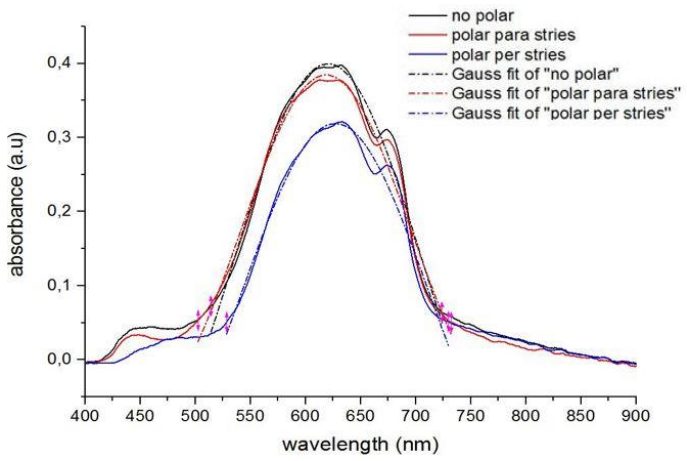


FIGURE 5. 7 – Spectres d'extinction des GNPs auto-organisées en une structure de labyrinthes denses.

La FIGURE 5. 8 montre les spectres associés aux labyrinthes moins denses observés par MEB (FIGURE 5. 5. b) dans deux différentes zones : les deux spectres noirs sans polarisation sont similaires, associés à une longueur d'onde de $620\ nm$. Les deux spectres rouges pour une polarisation parallèles aux stries ou les deux spectres bleus pour une polarisation perpendiculaires aux stries ne présentent pas les mêmes maximas de la LSPR en lien avec une certaine anisotropie de la structure labyrinthique, quand on la mesure sur une zone aussi petite que 150 x 150 μm^2. En revanche le fait que sur deux zones différentes, on trouve les anisotropies différentes (FIGURE 5. 8. a et b) confirme qu'à grande échelle il n'y a pas d'anisotropie préférentielle. Par ailleurs, la position du maximum de la résonance de plasmon sans polarisation de la lumière est à $620\ nm$ et la largeur du spectre est de $180 \pm 10\ nm$ (moyenne sur 10 zones). Compte tenu des incertitudes, on trouve un décalage du même ordre de grandeur que pour les zones denses avec des particules légèrement plus resserrées les unes aux autres d'un gap autour de 0,5 nm, le calcul étant fait dans le cadre d'un modèle 2D hexagonal infini, de telle sorte que les gaps obtenus entre GNPs sont clairement des valeurs moyennes. Il est d'ailleurs possibles que la taille moyenne des domaines de monocouches entre les trous soit trop petite pour qu'ils puissent être interprétés comme des monocouches 2D infinis. Cela signifie que le gap entre GNPs serait encore plus petit que 0,5 nm, avec une taille variable des domaines révélée par la grande largeur des spectres. Le désordre alors serait un désordre en taille des domaines de 6 nanoparticules couplées lié à la présence des trous des labyrinthes. (Nous rappelons que le décalage de la résonance dépend de la distance entre nanoparticules aussi bien que du nombre de nanoparticules couplées). La largeur du spectre augmente de 35 nm en allant des labyrinthes denses vers les labyrinthes moins denses, suggérant un désordre nettement plus élevé pour les structures moins denses. L'interprétation de ces structures est

qu'afin de conserver la texture cholestérique modulée lors d'un excès en nanoparticules, la matrice cristal liquide libère plus de surfaces vides avec un ancrage homéotrope. Les trous formés désordonnent la structure des nanoparticules qui les entourent et la comprime. Ceci induit la formation localement des labyrinthes moins denses.

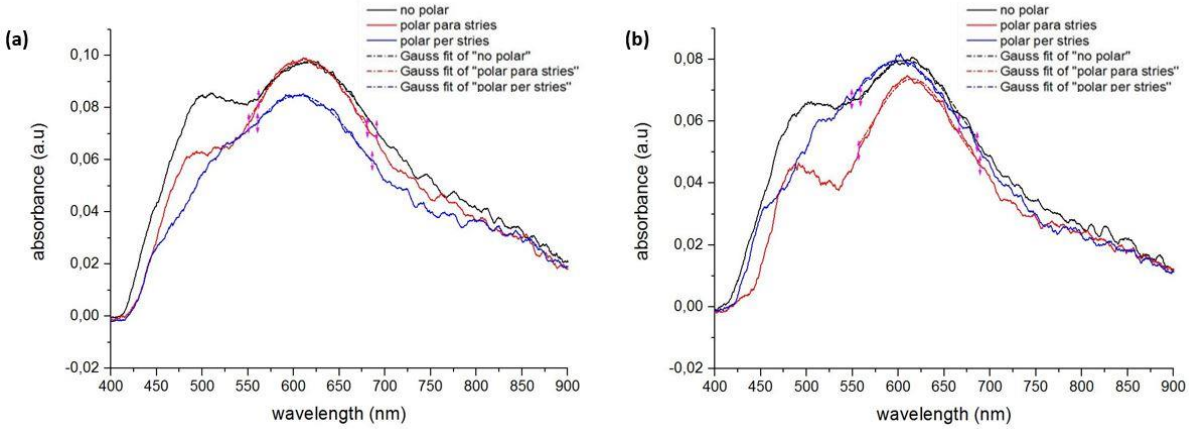


FIGURE 5. 8 – Spectres d'extinction des GNPs auto-organisées en une structure de labyrinthes peu denses observée comme des rubans tournant. Les spectres de (a) et (b), obtenus sur deux différentes zones, pour des directions de polarisation parallèle (en rouges) et perpendiculaire (en bleues) aux stries, ne définissent pas une position précise du maximum de la résonance de plasmon. Les spectres sans polarisation (en noir) de (a) et (b) présentent la même position du maximum de la résonance et sont plus larges, englobant les spectres avec les différentes polarisations de la lumière incidente.

La FIGURE 5. 9 présente les spectres associés aux agrégats (FIGURE 5. 5. d) observés par MEB : en noir, le spectre sans polarisation de la lumière incidente ; en rouge, avec une polarisation parallèle aux stries et en bleu, avec une polarisation perpendiculaires aux stries. Les trois spectres sont superposés, ce qui suggère que les agrégats sont constitués du même nombre de nanoparticules dans les différentes directions de polarisation autrement dit les agrégats sont isotropes. Chaque spectre présente une bande à $640 \pm 4\ nm$ (moyenne sur 26 zones). Il est bien connu que l'interaction entre les nanoparticules dans un agrégat peut conduire à une LSPR très décalée vers les rouges. Ce type de spectre a été mesuré dans une étude antérieure avec des nanoparticules d'or de 20 nm de taille dans un cristal liquide cholestérique, mettant également en évidence la formation d'agrégats [74]. Nous apercevons le même type d'arrangement. Le décalage fort observé de la résonance de plasmon vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui des labyrinthes moins denses suggère que la distance de séparation

entre les nanoparticules (les premiers voisins) devient encore plus petite sauf que nous ne pouvons pas l'évaluer car la structure ne peut plus être comparée à une monocouche à 2D. Il faudrait pour cela des simulations plus évoluées des spectres plasmon. Les deux spectres sont superposés pour les deux polarisations incidentes car chaque agrégat contient des chaînes de nanoparticules parallèles et perpendiculaires à la direction de polarisation. Ceci est en accord avec la forme des agrégats observés par MEB (agrégats isotrope ou légèrement ovale, FIGURE 5. 6. b). Les longueurs des chaînes de nanoparticules sont donc les mêmes dans toutes les directions de polarisation incidente.

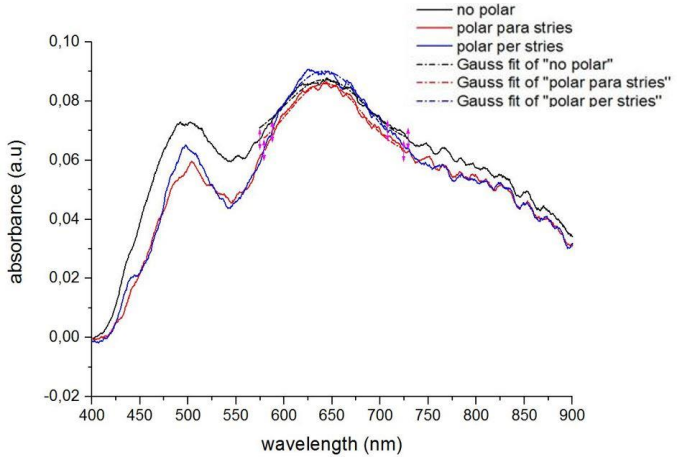


FIGURE 5. 9 – Spectres d'extinction des GNPs auto-organisées en une structure d'agrégats situés à proximité de particules isolées.

5.4 Etude de l'interface avec l'air par AFM

Nous étudions par AFM la topographie du film avec les plaques de nanoparticules qui apparaissent à forte concentration. La FIGURE 5. 10. a, montre que les ondulations cholestériques sont pareillement observées pour l'échantillon à forte concentration comme pour celui sans nanoparticule. Les variations des forces d'interaction pointe-surface, observées par contraste de phase dans la FIGURE 5. 10. b, nous informe, grâce à la comparaison avec l'image AFM de topographie, que les plaques de nanoparticules recouvrent les creux et les crêtes des ondulations sans affecter la texture en accord avec les résultats montrés sur la FIGURE 5. 2. L'analogie entre les deux FIGURE 5. 10. a et b, de topographie et de phase respectivement, permet d'identifier les zones en l'absence et en la présence des nanoparticules : dans l'image de topographie, les zones jaunes présentant les épaisseurs les plus élevées sont celles sans nanoparticules. Les zones marron présentant les zones les moins élevées sont celles en présence

des nanoparticules. Cette variation d'épaisseur met en évidence le démouillage du cristal liquide dans les zones où les particules sont présentes, en accord avec nos précédentes observations sur le nématique (chapitre 3) et le cholestérique à faible concentration (chapitre 4).

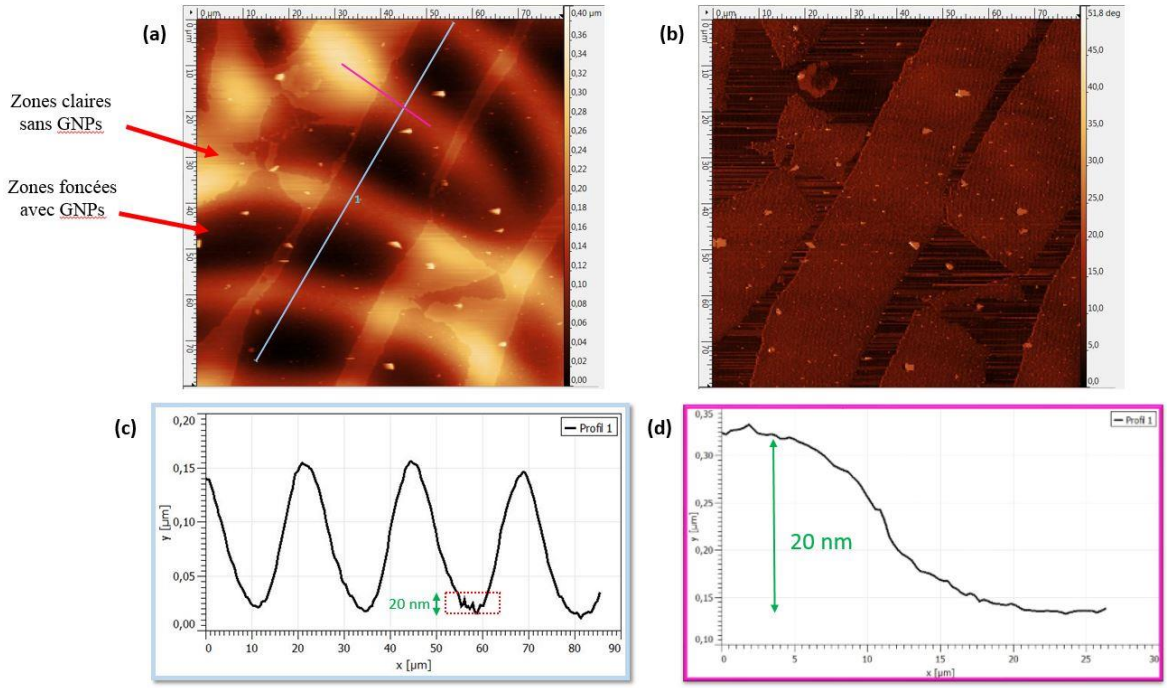


FIGURE 5. 10 – a) Image AFM de topographie d'un film cholestérique polymérisé à forte concentration en nanoparticules. (b) Image de phase. (c) Profil de la coupe indiqué par le trait bleu dans l'image en topographie. Les plaques de nanoparticules recouvrent les creux et les crêtes des ondulations mises en évidence par contraste de phase. On mesure une période égale à 20 µm pour une variation d'épaisseur égale à 130 nm. Les variations d'épaisseur induites par la présence des nanoparticules sont plus profondes au fond des ondulations. d) Coupe selon le trait rose de (a), soulignant une variation d'épaisseur de 20 nm entre la zone cholestérique sans particule et la plaque de nanoparticules. Le rectangle rouge en (c) indique la variation d'épaisseur correspondante à 20 nm au fond des ondulations.

Nous pouvons lire sur la coupe de profil (FIGURE 5. 10) une période de modulation environ égale à 20 µm et une profondeur des ondulations en présence des nanoparticules environ égale à 130 nm. Comme pour les fibres de nanoparticules (chapitre 4), les nanoparticules creusent le fond des ondulations en se localisant à une vingtaine de nanomètre de la surface cristal liquide (rectangle rouge de la FIGURE 5. 10. c). Pour cet échantillon à forte concentration en GNPs, les nanoparticules recouvrant autant les creux et les crêtes des ondulations et se localisent à une vingtaine de nanomètres de la surface CL toujours

accompagnée du phénomène de démouillage. On montre par la FIGURE 5. 10. d, au niveau d'un sommet d'une ondulation, la variation d'épaisseur de 20 nm entre le cristal liquide cholestérique sans nanoparticules et la plaque de nanoparticule.

Par ailleurs, on retrouve la formation des labyrinthes que nous avons observés par MEB (FIGURE 5. 4. b). L'agrandissement d'une zone très localisée au niveau des plaques présenté sur la FIGURE 5. 11, permet de visualiser ces labyrinthes. Par le contraste de phase, on distingue nettement les zones sans et avec nanoparticule : les zones claires dominantes sont celles du cristal liquide avec les nanoparticules et les zones foncées sont celles sans les nanoparticules (les trous des labyrinthes) aboutissant à une image d'allure très proche de celle des labyrinthes visualisés par MEB (FIGURE 5. 5. d). On note qu'on retrouve les mêmes variations de phase que sur la FIGURE 5. 10. b. Les labyrinthes devraient être capables de modifier profondément les modulations, or ce n'est pas le cas. La conservation de la modulation suggère qu'il y a suffisamment de trous dans la matrice cholestérique pour piéger les particules mais sans trop modifier l'ancrage CL et donc la texture cristal liquide.

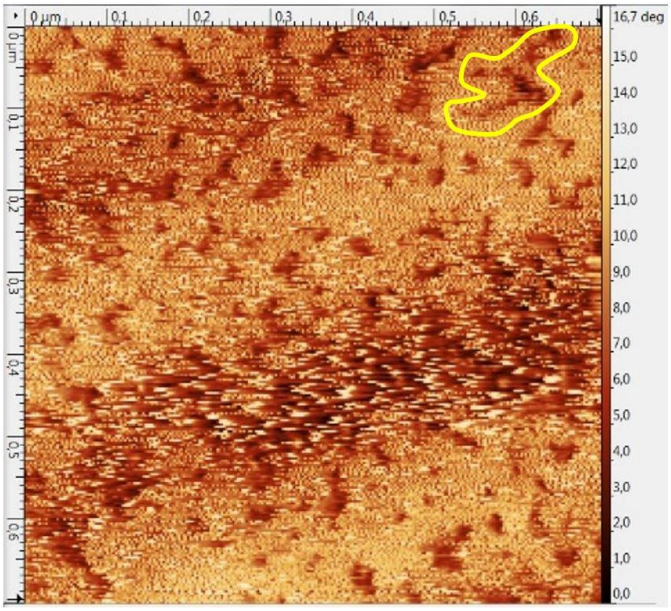


FIGURE 5. 11 – Image de phase, d'un grandissement d'une zone très localisée des plaques de nanoparticules sur le cholestérique polymérisé, mettant en évidence les labyrinthes piégés à la surface cholestérique en distinguant les interactions pointe - zone sans nanoparticules et pointe – zone en présence des nanoparticules. Un exemple de zone sans nanoparticules ou de trou des labyrinthes est entouré en jaune.

5.5 Analyses des auto-organisations pour différentes concentrations :

Dans ces deux chapitres consacrés à la matrice cristal liquide cholestérique (chapitre 4 et chapitre 5), nous avons étudié deux régimes de concentration. Nous avons vu que l'augmentation de la concentration, implique le passage par différentes structures auto-organisées par les nanoparticules qui, à leurs tours, induisent une évolution de la résonance de plasmon. Dans la suite de ce chapitre, nous comparons les concentrations en première partie entre la structure en fibres de monocouche (chapitre 4) et la structure en labyrinthes (observé plus haut dans ce chapitre). Puis, en deuxième partie, nous nous intéressons à la structure en agrégats et nous déterminons le nombre de particule individuelle qui constituent un agrégat.

5.5.1 Comparaison entre les fibres d'un ensemble d'îlots de monocouches et les plaques de labyrinthes sur cholestériques

Nous comparons entre les deux structures, en fibres composées de plusieurs îlots de monocouches et en plaques formés de labyrinthes, obtenues à partir de la même solution à la même concentration en nanoparticules. Le point remarquable est que bien que nous ayons déposé une même quantité qui est égale à 10 µl sur les deux échantillons, à l'échelle microscopique, la FIGURE 5. 12 . a et la FIGURE 5. 12 . b montrent respectivement des zones recouvertes de particules beaucoup plus étendues dans les plaques que dans les fibres. Tandis qu'à l'échelle des particules (FIGURE 5. 13), la densité locale des labyrinthes semble moins importante que la densité locale des îlots de monocouches. La question est donc de savoir s'il y a une compensation à l'échelle microscopique entre les plaques et les fibres. Dans cette perspective, l'idée est de comparer entre les rapports de recouvrement des nanoparticules, dans les plaques et les fibres, par rapport aux images à grande échelle et celles à l'échelle individuelle obtenues par MEB. Nous choisissons deux images avec le même grossissement pour faciliter la comparaison entre les mêmes surfaces occupées par les particules des deux échantillons. Puis nous séparons le fond des particules par la binarisation de l'image. La FIGURE 5. 14 montre un exemple des images des labyrinthes (plaques) et des monocouches désordonnées (fibres) binarisées à partir du seuil pris comme la valeur minimum entre les deux pics de l'histogramme. Les deux pics représentent les nuances de gris du fond et de blanc des particules. Les résultats sont présentés dans la table de la FIGURE 5. 15. On trouve une densité locale très proche pour les deux structures (colonne de droite de la table de la FIGURE 5. 15). Par ailleurs on peut s'intéresser à l'échelle microscopique : Nous avons vu dans le chapitre précédant que les

nanoparticules occupent le fond des ondulations qui présente 50 % de la texture ondulée. Par ailleurs, on peut estimer l'occupation des îlots de nanoparticules à un tiers (33 %) du fond des ondulations (FIGURE 4. 15. b). On trouve donc que l'occupation globale des fibres est de 16 % (33 % des îlots de 50 % des ondulations). Nous avons en parallèle effectué une binarisation des images MEB à grande échelle pour les deux structures (FIGURE 5. 14). On trouve 13,7 ± 3 % pour les fibres de monocouches et 76,4 ± 2,5 % pour les plaques de labyrinthes (colonne de gauche de la table de la FIGURE 5. 15). On remarque que pour les fibres le résultat est très proche de l'évaluation de 16 % effectué " à la louche " (13,7 ± 3 %, tableau de la FIGURE 5. 15).

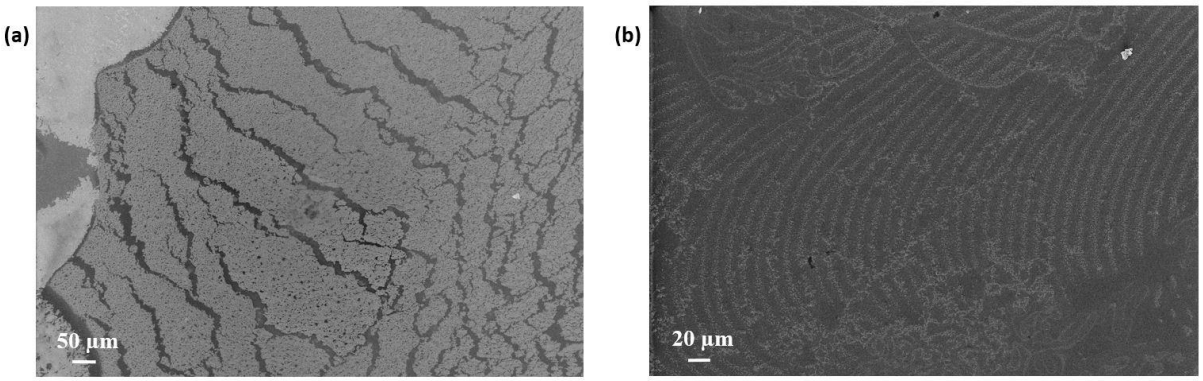


FIGURE 5. 12 – Comparaison entre des structures auto-organisées à l'échelle microscopique, respectivement à forte et à faible concentration : a) structure en plaques ; b) structure en fibres.

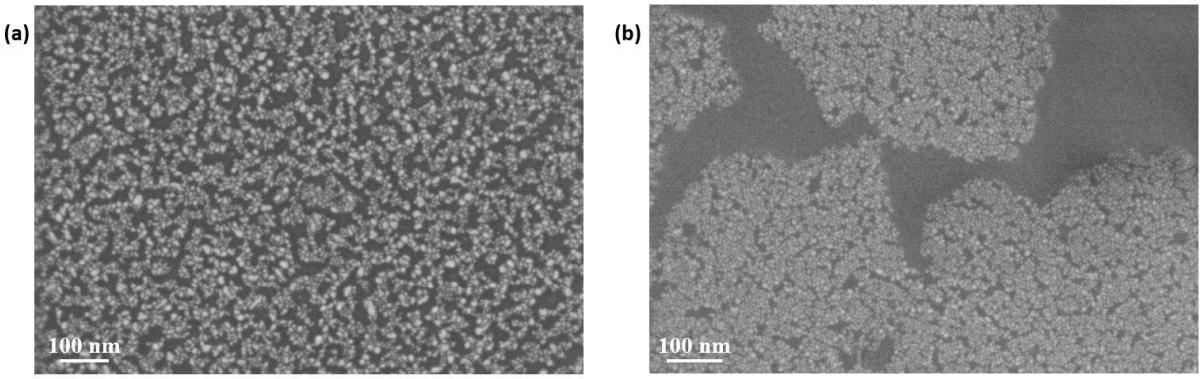
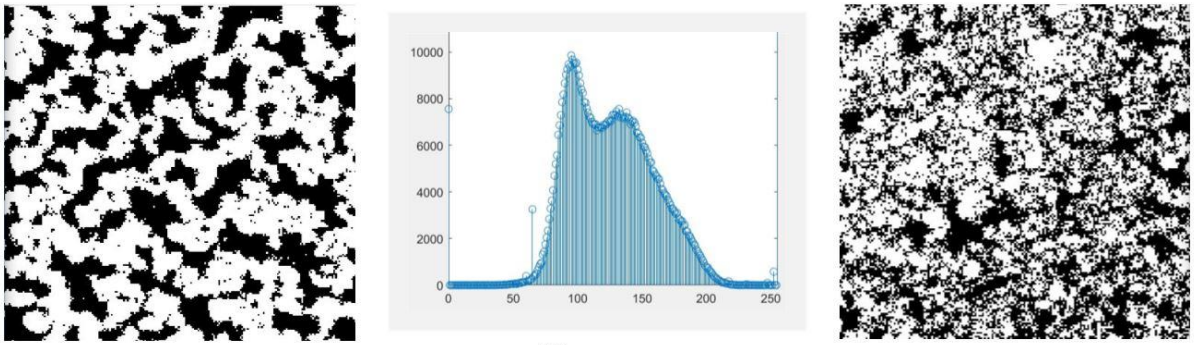


FIGURE 5. 13 – Comparaison entre des structures auto-organisées à l'échelle nanométrique respectivement à forte et à faible concentration : a) structure en labyrinthes ; b) structures en îlots de monocouches désordonnées.



Les labyrinthes des plaques Histogramme **Les monocouches des fibres**

FIGURE 5. 14 – Images binarisées à partir du seuil pris comme la valeur minimum entre deux pics centraux de l'histogramme : à gauche, la structure en labyrinthes (donnant la structure en plaques à grande échelle) ; à droite, la structure en monocouches désordonnées (donnant la structure en fibres à grande échelle).

	% des particules sur des images à l'échelle microscopique	% des particules sur des images à l'échelle nanométrique
% des particules pour les plaques de labyrinthes	$76{,}4 \pm 2{,}5$	$58{,}1 \pm 2{,}4$
% des particules pour les fibres de monocouches	$13{,}7 \pm 3$	$55{,}6 \pm 4{,}7$
Rapport (plaques/fibres)	$5{,}7 \pm 1{,}1$	$1{,}04 \pm 0{,}6$

FIGURE 5. 15 – Tableau récapitulatifs de la densité de recouvrement des nanoparticules entre les plaques et les fibres à grande échelle et entre les labyrinthes et les îlots de monocouches à l'échelle des particules.

Les résultats dans le tableau (FIGURE 5. 15) mettent en évidence que, à l'échelle nanométrique, les particules sont réparties de manière égale sur les deux types de structure tandis que, à l'échelle de la goutte, la surface cholestérique est couverte de six fois plus de particules sur les plaques que sur les fibres. La concentration des plaques est donc nettement supérieure aux fibres. Cela est en lien avec les particules dans les plaques qui se déposent non seulement au fond de la modulation (comme il est seulement observé nettement par les fibres), mais aussi sur les murs de la modulation (le cas des plaques). On confirme donc que les structures décrites en labyrinthe dans ce chapitre 5 sont bien associées à une concentration en nanoparticule supérieure (d'un facteur quasi-six) au cas du chapitre 4. Notons que nous avons étudié les labyrinthes non denses et qu'on attend un facteur encore supérieur pour les labyrinthes denses. Ces variations de concentration et donc de variation de structure sont

probablement dues à une différence d'étalement des gouttes lors du dépôt de la solution en lien probablement avec des variations d'une fois sur l'autre de l'évaporation du solvant. Contrôler ces deux paramètres permettra de fixer la structure que nous voulons former.

5.5.2 Agrégats

L'analyse des agrégats permet d'avoir une meilleure compréhension de l'évolution de la densité d'une structure à une autre. Notre objectif consiste à déterminer le nombre de particules par surface pour le comparer à celui des labyrinthes. Nous utilisons le logiciel ImageJ pour traiter les images MEB. En ajustant le seuil et en augmentant le contraste, nous facilitons le repérage des particules plutôt sphériques. Le réglage de l'échelle de mesure est vérifié en comparant la surface des plus petits cercles (marqués en rouge dans la FIGURE 5. 16) à la surface d'une particule isolée de taille 5,84 nm, qui devraient être environ égale à 27 nm^2. Nous présentons dans le tableau ci-dessous (FIGURE 5. 17) les résultats statistiques réalisés sur 8 images MEB. On note qu'il est important de considérer les particules isolées comme des agrégats pour une évaluation correcte. Les valeurs moyennes sont donc déterminées en sélectionnant plusieurs agrégats et particules isolées. Finalement, on trouve que la largeur moyenne d'un agrégat est équivalente à la taille de trois nanoparticules serrées l'une contre l'autre. L'absence de distance mesurable explique, le fort décalage LSPR vers les grandes langueurs d'onde (FIGURE 5. 9), associée à un pic plasmon à 640 nm. Nous déterminons le nombre de particules par volume d'agrégat sphérique en divisant le volume moyen mesuré en considérant l'agrégat comme une sphère par le volume d'une particule unique. Nous trouvons que les agrégats contiennent entre 21 à 27 nanoparticules. Ceci nous a permis de détermine le nombre de particules recouvrant la surface cholestérique dans le cas des agrégats et le comparer au cas des labyrinthes. Nous comptons en moyenne le nombre de particule dans la FIGURE 5. 5. a et la FIGURE 5. 6. b. On trouve que dans le cas des labyrinthes denses, la structure contient en moyenne 130 nanoparticules par 100 nm^2. En revanche, dans le cas des agrégats, on trouve qu'il y a en moyenne 240 nanoparticules par 100 nm^2 (en moyenne 10 agrégats par 100 nm^2). La structure en agrégats contient quasi deux fois plus de nanoparticules que la structure labyrinthique dense. On pense que dans notre cas la formation de l'organisation à 3 dimensions est liée à l'augmentation en nombre de nanoparticules. Ce serait l'organisation créée quand la concentration est trop forte pour garder une structure labyrinthique avec suffisamment de trous pour préserver la modulation cholestérique.

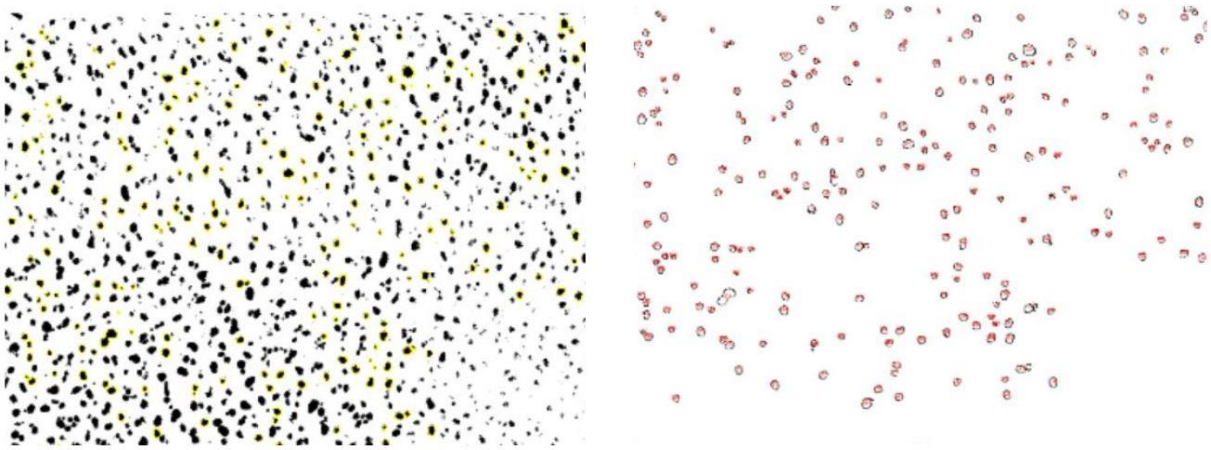


FIGURE 5. 16 – Images de la structure en agrégats traité par le logiciel. A gauche, on montre l'image obtenue en première étape qui consiste à séparer le fond des particules et à sélectionner les particules à analyser. A droite, on montre les données marquées en rouge comptées par le logiciel, on en distingue les différentes tailles des particules isolées et des agrégats.

	Largueur moyenne (nm)	Surface moyenne (nm^2)	Volume moyen (nm^3)	Nombre moyen de particules par volume d'agrégat
	16,58	216	2388 ,06	23
	19,96	226	2555,8	25
	17,44	239	2779,46	27
	16,42	212	2322,02	22
	17	227	2572,77	25
	16,23	207	2240,36	21
	17,48	240	2796,92	27
	17,94	253	3027,22	29
Moyenne	17,01 ± 0,59	227,5 ± 15,73	2577,25 ± 211	24,87 ± 2,75

FIGURE 5. 17 – Résultats d'analyse statistiques réalisés sur huit zones pour compter le nombre de particules qui constitue un agrégat. On trouve que chaque agrégat contient en moyenne 24 nanoparticules.

5.6 Discussion

Les résultats de microscopie optique et de microscopie électronique à balayage nous ont montré qu'une forte concentration en nanoparticules permet de recouvrir la totalité des ondulations avec des plaques de GNPs séparées les unes des autres par des fissures. Ces plaques formées à l'échelle microscopique ne modifient presque pas la texture cholestérique. Le MEB nous a révélé qu'au sein de ces plaques, différentes structures se forment suivant la concentration locale en nanoparticule. Nous les classons de type labyrinthe ou de type agrégat.

La structure en labyrinthe est la plus communément observée dans ces échantillons du fait de la concentration en nanoparticules que nous avons utilisée.

Les mesures par spectrophotométrie associées aux structures des nanoparticules à petite échelle, nous ont renseignés sur la manière dont les nanoparticules et la matrice cholestérique interagissent. Nous avons mesuré pour les structures en labyrinthes denses, moins denses et en agrégats, un signal qui donne une résonance plasmon respectivement à $610 \pm 5\ nm$, $620\ nm$ et $640 \pm 4\ nm$. On rappelle que nous avons mesuré un signal plasmon à $583 \pm 3\ nm$ dans le cas des fibres de monocouches formées à faible concentration en nanoparticules, où ils occupent 16 % des modulations cholestérique et $567\ nm$ pour les réseaux hexagonaux formés sur PVA sans CL. Les résultats plasmon liées aux observations MEB nous confirme qu'il y a eu une évolution de la structure en lien avec une évolution en concentration, autrement dit en nombres de particules par unité de surface. Quand la densité augmente, on évolue à partir des fibres vers des labyrinthes puis des agrégats. Le décalage progressif de la LSPR vers les grandes longueurs d'onde démontre en parallèle un rapprochement des particules les unes aux autres, dont la distance bord à bord peut devenir aussi petite que 0,5 nm, ce qui démontre une très forte compression induite par la matrice.

À l'échelle des nanoparticules, le MEB nous a révélé pour les fibres qui suivent les modulations cholestérique, une auto-organisation en monocouche légèrement désordonnée en comparaison avec la monocouche en réseau hexagonal formé par les nanoparticules dans la matrice nématique. Ce désordre a été également mis en évidence par un élargissement de la résonance de $125 \pm 5\ nm$ à $145 \pm 10\ nm$, soit 20 nm plus large. Il est lié au fait que les particules dans les deux matrices se localisent dans des endroits différents, plus spécifiques en cholestérique où on les trouve dans les déformations maximales en splay au fond des ondulations. Cependant le point commun est que sous les nanoparticules l'ancrage n'est plus homéotrope mais tilté : les particules induisent du tilt en nématique et se piègent près des zones planaires (et à fort « splay ») en cholestérique.

Les labyrinthes obtenus à concentration six fois supérieure aux fibres sont caractérisés par une structure très trouée. La résonance plasmon pour ce type de structure présente un décalage maximal vers les rouges à 620 nm qui s'élargit d'environ 35 nm (la largeur du spectre est de $180 \pm 10\ nm$) par rapport à ce qui a été obtenu pour les fibres moins concentrées. Le décalage de la résonance nous informe que la distance moyenne qui sépare les nanoparticules a en moyenne diminuée beaucoup par rapport aux fibres, passant de 1,05 nm à 0,5 nm et peut être

moins. Une très petite valeur par rapport à la taille de deux dodecanethiols face à face (2,8 nm) impliquant une très grande distorsion et interpénétration de ces ligands. L'obtention des labyrinthes à une échelle locale serait imposée par la matrice cholestérique qui réagit pour garder des surfaces libres, où ces zones libres comprimant les monocouches qui les entourent et rapprochant toujours plus les nanoparticules les unes des autres.

Une observation importante est que comme pour les structures moins denses donnant lieu à la formation de fibres, les GNPs sont localisées toujours à 20 nm sous la surface, même si ce n'est plus seulement au fond des ondulations mais partout jusqu'aux sommets. Cela pourrait signifier que c'est toujours le fait qu'il y a de fortes distorsions élastiques sous la surface qui localisent les GNPs. L'observation d'une structure faite de GNPs largement déposées à 20 nm en dessous de la surface cholestérique modulée, signifie que la modulation cholestériques deviendrait tronquée en présence des GNPs. Dans ce cadre la présence des zones libres menant à la formation de labyrinthes s'interprète de la façon suivante : si au fond de la modulation, on attend que les nanoparticules, à 20 nm sous la surface libre, soient bien positionnées en lien avec le splay fort et un ancrage tilté, il est probable que cela ne soit pas le cas en haut de la modulation où le directeur n'a pas tourné de la même façon par rapport au fond de la modulation (voir le modèle de notre collègue Lavrentovich sur la FIGURE 4. 12). Par conséquent on attend qu'en haut (et sur les côtés) de la modulation, l'ancrage avec nanoparticules ne soit pas favorable dans une géométrie tronquée. Cela peut expliquer l'origine des trous dont on attend qu'il soit plus nombreux en haut de la modulation. Malheureusement ce dernier point est très difficile à vérifier, en particulier car le MEB ne visualise pas la modulation. Les trous seraient le résultat d'une grande compression sur les nanoparticules pour créer des zones avec moins de désordre, mais aussi un ancrage plus favorable. Cela signifie qu'on attend qu'au sommet des ondulations il y aurait une forte compression et un faible spacing entre nanoparticules, alors qu'au fond des ondulations, on attend le même type de spacing que celui mesuré pour les fibres. On observe que diminuer le gap de 1,05 nm (valeur obtenue pour les fibres) à 0,5 nm diminue la distance entre GNPs de 6,9 nm à 6,3 nm pour gagner finalement 17 % de surface libre par rapport au cas du fond des ondulations. Le fait que même si on pense se placer sur une zone où le fond d'une ondulation domine et où on attend la même extinction plasmon que pour les fibres on mesure une extinction décalée vers les rouges (red-shiftée) à 610 nm se comprend car comme précisé au chapitre 2 la zone de mesure est d'environ 150 x 150 μm^2. Par conséquent on mesure environ 7 ondulations et il y a une

influence des côtés et sommets de l'ondulation, zones plus comprimées de telle sorte que l'extinction moyenne devient red-shiftée.

Si on augmente encore la concentration, un autre type de structure est observé par MEB à petite échelle qui consiste en une organisation en trois dimensions : dans certaines zones, on trouve des rubans d'agrégats et majoritairement des agrégats isolés ayant en moyenne une forme sphérique. La résonance plasmon de ces derniers correspond à $640 \pm 4\ nm$. Ce résultat est bien en accord avec une structure en agrégats où chaque agrégat contient entre 21 et 27 nanoparticules, complétement serrées les unes aux autres, induisant un fort décalage vers les rouges de l'extinction plasmon. Nous avons mis en évidence qu'à grande concentration en GNPs dans la matrice, cette dernière crée des surfaces libres par la compression des GNPs. Ceci est encore confirmé par la structure en agrégat : en effet à l'échelle locale, cette structure contient deux fois plus de particule que dans les labyrinthes tout en permettant une large surface libre et donc moins de désordre et un ancrage par endroit plus favorable) dans le cristal liquide. On peut considérer que la formation de ces petits agrégats homogène est la mise en évidence d'un phénomène d'agrégation contrôlée par une matrice cholestérique qui intervient à forte densité locale en GNPs, autour de 200 GNPs / 100 nm^2, autrement dit 2 000 000 GNPs par μm^2. C'est un résultat intéressant car il montre que si on réussit à contrôler la concentration en nanoparticule, on contrôlera la formation des petits agrégats dont la formation semble imposée également par la matrice modulée dans le but d'augmenter la surface libre et qui sont non seulement très homogènes mais également susceptibles de profondément modifier le signal plasmon de nanoparticules via un décalage vers les rouges très important de la LSPR.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution de l'organisation des nanoparticules à grande concentration. A l'échelle microscopique, nous avons vu par les microscopies, optique et à balayage électronique que les fibres qui suivent les modulations cholestérique (visualisées par MEB au chapitre 4) évoluent avec l'augmentation en concentration vers des plaques couvrant les modulations cholestérique. Au sein de ces plaques visualisées par MEB à l'échelle individuelle, plusieurs structures apparaissent depuis des labyrinthes à deux dimensions jusqu'à des organisations à trois dimensions, autrement dit des agrégats lorsque la concentration continue d'augmenter. Nous avons donc mis en évidence que les nanoparticules occupent au préalable le fond des ondulations et au-delà d'une concentration limite les particules débordent sans détruire la structure cholestérique. Cependant si la modulation semble peu modifiée au vu de la M.O., les résultats d'AFM suggèrent qu'elle est légèrement tronquée à l'interface avec

l'air, en lien avec l'ancrage tilté imposé par les GNPs. Malgré cela, elle n'est pas détruite, ce qui met en évidence la robustesse de cette structure par ailleurs susceptible de profondément modifier les résonances LSPR de nanoparticules par une compression forte en situation de monocouche (pour une densité locale autour de 1 000 000 GNPs/μm^2) ou encore lors de la formation de petits agrégats homogènes pour une concentration encore supérieure à 2 000 000 GNPs/μm^2. Nous interprétons ces fortes compressions induites aux GNPs par la nécessité de préserver et maintenir l'équilibre de la structure CL, la matrice imposant l'évolution de l'organisation des nanoparticules vers des labyrinthes qui permettent de libérer des surfaces vides avec un désordre réduit et un ancrage plus proche de l'homéotrope. Plus la matrice crée des trous plus la compression des nanoparticules est importante, possiblement en lien avec la localisation des GNPs, en haut ou en bas de la modulation, pour finir par obtenir une matrice cholestérique qui modifie profondément la réponse optique des nanoparticules.

Chapitre 6

Persistance des stries huileuses smectiques-A dans la phase nématique par irradiation UV des mésogènes réactifs

Dans ce chapitre, nous ciblons la polymérisation des « stries huileuses » dans la phase smectique-A (sm-A). D'abord, nous changeons les proportions des mésogènes réactifs afin de déterminer la concentration limite pour que la balance tourne en faveur des stries huileuses, qui seront capables d'être polymérisées. Ensuite, nous déterminons la température de transition nématique – Sm-A (T_{NA}) spécifique pour chaque concentration. Puis, nous nous intéressons à la résistance de la structure de type stries huileuses de la matrice polymérisée en fonction de la température et plus précisément au moment où l'ordre smectique devrait être brisé. Enfin, nous examinons, à différentes épaisseurs du film, la rigidité du réseau de cristaux liquides / polymères qui vient d'être chauffé au-dessus de la température de transition de la phase nématique – isotrope (T_{NI}) et est refroidi en phase nématique. Nous essayons de comprendre les effets de l'épaisseur et de la température sur la rigidité de la structure du squelette polymère après un cycle de chauffage et de refroidissement lorsque les stries huileuses réapparaissent de manière réversible ou seront détruites de manière irréversible et l'influence du squelette sur la texture smectique et nématique [110]. Ce travail a été effectué en collaboration avec Charles Rosenblatt, de Case Western Reserve University aux USA, Amine Missaoui et Dominique Demaille à l'INSP.

6.1 Les stries huileuses smectiques dans le 8CB pur

Les stries huileuses se produisent dans des films smectiques ultra-minces, d'épaisseur entre 100 et 500 nm, qui se forment à l'interface entre un substrat traité pour un ancrage planaire uniforme du directeur **n,** et l'air qui impose un alignement homéotrope au directeur

[40,41,44,111]. Elles constituent un réseau de défauts localisés à une dimension. Il s'agit d'un réseau dense de défauts topologiques linéaires, en particulier des dislocations smectiques, créés par les contraintes d'interfaces et orientées perpendiculairement à la direction d'alignement des molécules sur le substrat. Les couches parallèles au substrat sont raccordées aux couches smectiques proches du substrat par la présence d'un joint de grain tournant. Ce joint de grain remplace les couches smectiques proches du centre de courbure et est formé d'un nombre fini de dislocations, autour de trois par joint de grain tournant [44]. L'apparition de la texture des stries huileuses est à une température proche et inférieure à celle de la transition de phase nématique – Sm-A (T_{NA}). Rappelons que pour le cristal liquide 8CB, la séquence de phase est :

Cristal – 28,5°C – Sm-A –33,5°C – Nématique (N) – 40,5°C – Isotrope (I).

L'étude des stries huileuses sur du PVA frotté sur verre, par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés en transmission montre une alternance entre des zones sombres homéotropes qui correspondent à des zones où les molécules sont perpendiculaires au plan du substrat et des zones claires biréfringentes (FIGURE 6. 1). En réflexion, ces mêmes zones apparaissent colorées grâce aux phénomènes d'interférences des ondes réfléchies aux deux interfaces avec l'air et avec le substrat. Ces couleurs correspondent à la différence de marche **δ** (et donc aux teintes de Newton) qui met en relation l'épaisseur **e** avec l'indice du milieu **n**. L'expression de **e** s'écrit :

$$e = \frac{\delta}{2n}$$

L'indice varie entre l'indice extraordinaire n_e et l'indice ordinaire n_o (avec $n_e = 1{,}67$ et $n_o = 1{,}51$). L'indice effectif est généralement considéré comme :

$$n_{eff} = \frac{2n_o + n_e}{3}$$

On peut alors construire une abaque des teintes de Newton, qui donne l'équivalence entre l'épaisseur et la couleur locale observée directement sur l'échantillon.

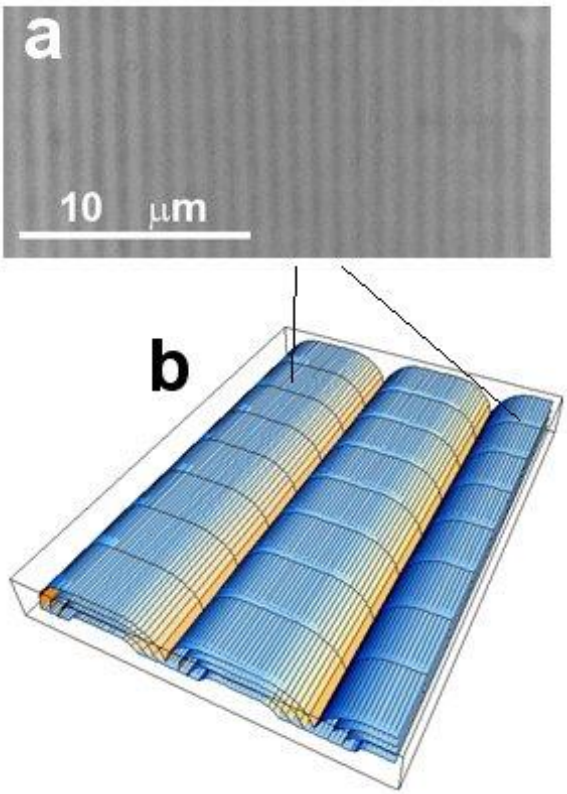


FIGURE 6. 1 – (a) Image des stries huileuses dans la phase Sm-A du 8CB, observées par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés en réflexion. La barre d'échelle est parallèle à la direction d'alignement des molécules sur le substrat. (b) Représentation schématique des stries huileuses, où quelques couches smectiques seulement sont représentées.

Au sein de l'équipe d'Emmanuelle Lacaze un grand intérêt a été porté à l'étude des films minces de stries huileuses. Maintenant nous sommes capables de déterminer leurs épaisseurs en fonction de leurs périodicités, données par la relation établie par Delphine Coursault lors de ces travaux de thèse, mettant en évidence que la période **P** est plus que deux fois plus grande que l'épaisseur [14,44]. Ce résultat en accord avec les mesures par les techniques d'AFM [14] et de diffraction en rayons X [41] et suggère qu'une strie huileuse est formée d'un hémicylindre aplati comme schématisé FIGURE 6. 1. b, au sein duquel on trouvera les joints de grain tournant [44].

Une des raisons, qui nous a motivé à stabiliser les stries huileuses par polymérisation est leur efficacité à piéger les nanoparticules. Il est connu que la structure est capable d'organiser et d'orienter les nanoparticules pour créer de nouvelles propriétés optiques originales. Il serait donc intéressant de pouvoir stabiliser les structures avec les nanoparticules, d'une part pour les stabiliser et les utiliser en tant que telles, d'autre part pour éventuellement approfondir leur étude

et leur compréhension par l'utilisation de nouvelles techniques d'étude, comme la microscopie électronique, qui ne peuvent être utilisées sur le cristal liquide non polymérisé.

Nous allons maintenant décrire la méthode permettant de stabiliser la texture des stries huileuses, des films minces de la phase smectique-A, qui sont des couches déformées en une série d'hémicylindres aplatis.

6.2 Matériel et préparation des échantillons

Nous travaillons avec une solution cristal liquide concentrée à 0,2 M de 8CB (de chez Merck) dissout dans le toluène. Nous mélangeons cette solution avec trois différentes concentrations 3, 7 et 10 % en poids du monomère RM82 (de chez Synthon) et du photoinitiateur Igracure 651 (de chez BASF). Le photoinitiateur constitue 1 % de la masse du monomère dans chaque mélange. Le monomère que nous utilisons (FIGURE 6. 2), aussi appelé C6M, est un acrylate cristal liquide formé par deux chaînes (flexibles) de 6 carbones qui séparent les groupes acrylates des deux côtés du cœur aromatique central. Il est nématique de 86°C à 116°C.

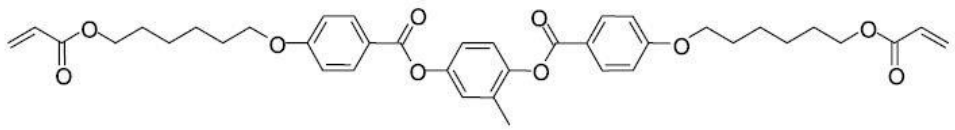


FIGURE 6. 2 – Formule chimique du monomère diacrylate RM82.

Afin d'optimiser le contraste optique pour visualiser par microscopie optique polarisée en mode réflexion, nous utilisons des substrats miroirs avec la surface de face frontale en aluminium, revêtus d'un film $\lambda/2$ de monoxyde de silicium (SiO). Les miroirs sont de taille 15 x 15 mm^2. Pour visualiser les échantillons par microscopie électronique à balayage, nous utilisons des lames couvertes d'ITO. Nous avons nettoyés les substrats avec un détergent, de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol.

Nous étudions des films cristal liquides smectiques frustrés entre deux ancrages antagonistes homéotrope avec l'air et planaire unidirectionnel avec le substrat. Dans les deux cas, substrat miroir et substrat ITO, le substrat est recouvert de PVA puis frotté, avec la procédure décrite au chapitre 2 dans la section 2.2.1. Nous déposons une goutte contenant 40 µl de chacun des mélanges (8CB / RM82 / Photoiniateur) des trois différentes concentrations

en monomère sur les substrats planaires. Nous choisissons la méthode de dépôt à la tournette pour assurer l'obtention de films d'épaisseur homogène sur une plus grande échelle possible. Chaque dépôt est soumis à 1750 tr/min pendant 30 secondes, ce qui donne des films d'épaisseur d'environ plusieurs centaines de nanomètres dans la phase Sm-A. Chaque échantillon a été observé à travers un objectif de grossissement x50, en réflexion entre polariseur et analyseur croisés. Dans les régions bien alignées, une série de stries alternées entre sombres et claires a été observée, caractéristique de la texture des stries huileuses bien connue FIGURE 6. 1. a [40]. L'épaisseur du film peut être contrôlée au moyen de la tournette en augmentant ou en diminuant la vitesse de rotation. Nous fabriquons dans un premier temps des films avec des stries huileuses de couleur verte et d'épaisseur égale à 450 nm. Puis dans un second temps, en augmentant la vitesse de rotation de la tournette, nous obtenons des films deux fois moins épais (≈ 200 nm) de couleurs bleue foncée avec les substrats miroirs et plutôt pourpre/violet avec l'ITO. Comme nous l'avons dit plus haut, c'est à partir de la couleur de la lumière réfléchie et en se basant sur la table des teintes de Newton, que nous estimons l'épaisseur de ces films [40,45]. Ces mesures apparaissent également en accord avec la relation entre l'épaisseur et la période des stries huileuses précédemment établies [14,44].

Afin d'obtenir des films stables cristal liquide / polymère, connu sous le nom de « Polymer-stabilized liquid crystals » (PSLCs), nous avons irradié nos échantillons de concentrations 3, 7 et 10 % en poids de monomères, pendant 20 min, dans une atmosphère d'azote, avec une lampe UV d'une intensité de 0,15 $mW.cm^{-2}$ à une longueur d'onde de 365 nm, et à la température d'apparition des stries huileuses appropriée pour chacun de ces trois échantillons. Ces températures sont légèrement inférieures à leurs températures de transition nématique – Sm-A avant irradiation. On note que les lampes utilisées pour les films épais ou minces sont d'intensités similaires. Par la suite on notera le " % en poids de monomère ", comme " wt-% " (" wt " abréviation écrite pour poids en anglais : " weight ").

6.3 Résultats expérimentaux

6.3.1 Films épais

6.3.1.1 Comportement des films 8CB / monomères en fonction de la température

Nous observons nos trois échantillons (préparés comme décrit dans la section précédente, trois différentes concentrations 3, 7 et 10 % en poids du monomère RM82) avant

puis après irradiation (autrement dit polymérisation). Une fois la texture du cristal liquide validée (avant irradiation), on chauffe chaque échantillon (avant irradiation) afin de déterminer les températures de transition des différents échantillons CL / monomères. Pour l'échantillon 3 wt-% en monomère avant irradiation, la température de transition nématique – Sm-A (T_{NA}) est 30°C, proche de la T_{NA} du 8CB pur (environ 33°C). Pour les échantillons 7 et 10 wt-% en monomères, la T_{NA} (avant irradiation) est égale à 24,5°C. Nous commençons par l'étude des films épais d'épaisseur égale à 450 nm (on mesure pour les stries de couleur verte une période moyenne égale à 1 µm, ce qui correspond à une épaisseur autour de 450 nm déterminée à partir de la courbe d'évolution de la période fonction de l'épaisseur des stries huileuses smectiques [44]).

Nous irradions ces échantillons dans la phase smectique-A, à la température où apparaît la texture des stries huileuses. Cette texture apparaît en refroidissant l'échantillon d'un ou d'un demi-degré à partir de la phase nématique.

Nous avons étudié par M.O.P le film épais 3 wt-%, du cristal liquide 8CB mélangé avec le monomère et le photoinitiateur, après irradiation de la texture en stries huileuses à 29,5°C par une lampe UV de puissance égale à 0,15 mW.cm^{-2}. En chauffant, l'échantillon devient nématique à 31°C autrement dit les stries disparaissent. Pour la même zone du film, on obtient les mêmes images avant et après irradiation, et ce sans aucune variation de la température de transition T_{NA}. Cela suggère que la polymérisation n'a pas réussi à figer, ni vraiment modifier la texture des stries huileuses. On note tout de même que la seule différence, entre les échantillons à 3 wt-% et à 0 wt-% (c'est-à-dire du 8CB pur), est la diminution de la T_{NA}, qui s'applique à la fois aux films en 3 wt-% irradiés et non irradiés.

Nous remarquons de l'étude de nos échantillons par microscopie optique avec les différentes concentrations, que la T_{NA} diminue avec l'augmentation de la concentration des mésogènes réactifs, et ce jusqu'au moins une concentration égale à 10 wt-% en monomère. Ceci est bien montré pour un film épais (450 nm) non irradié de concentration 10 wt-% en monomère, où les stries huileuses disparaissent à environ 24,5°C (FIGURE 6. 3. a et b). Au-dessus de cette température, le film devient un nématique hybride bien aligné, avec un alignement approximativement planaire sur le substrat et un alignement homéotrope à l'interface avec l'air. Ainsi, nous avons trouvé que la T_{NA} a diminué de 33°C pour le 8CB pur, à 30°C pour le 3 wt-% en monomère et à 24,5°C pour le 7 et le 10 wt-% en mésogènes réactifs. Nous mettons

ainsi en évidence la capacité du monomère à baisser la température d'apparition des stries huileuses.

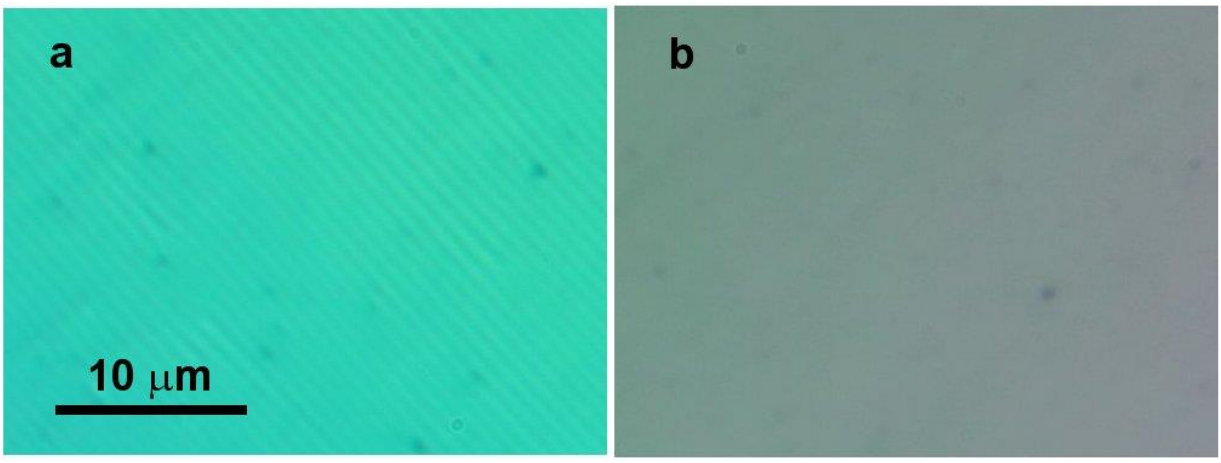


FIGURE 6. 3 – Images de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur croisés d'un film épais, 8CB mélangé avec 10 wt-% en monomère, non-irradié : (a) dans la phase Sm-A à 22,6°C et (b) dans la phase nématique à 25°C. L'image (a) montre une texture homogène de stries huileuses.

La FIGURE 6. 4 montre des images d'un film épais avec 7 wt-% en monomère dans le 8CB, après irradiation UV à 23,5°C. C'est la température où apparaissent les stries huileuses, qui se trouvent à 1°C en dessous de la T_{NA} avant irradiation. Nous chauffons ensuite l'échantillon et prenons régulièrement des images de microscopie optique. On montre par la FIGURE 6. 4. a., les stries huileuses à 27°C dans la phase Sm-A. Elles sont nettes et bien définies. A 28,5°C, on observe un changement dans leur apparence (FIGURE 6. 4. b). Elles deviennent légèrement irrégulières et montrent des variations de contraste sur toute la longueur des stries. A 30°C, cette irrégularité n'augmente que légèrement, comme illustré FIGURE 6. 4. c. L'apparence de ces textures est à peu près constante dans la plage de température allant de 23°C à 28°C, et de nouveau à des températures au-dessus de 29°C jusqu'à l'isotrope. Nous remarquons que pour le film 8CB / monomères polymérisé, la transition apparente de la phase Sm-A vers la phase nématique et a lieu à 28,5°C. Au-delà de cette température, contrairement au film à 3 wt-%, les stries huileuses persistent, et ce jusqu'à l'isotrope.

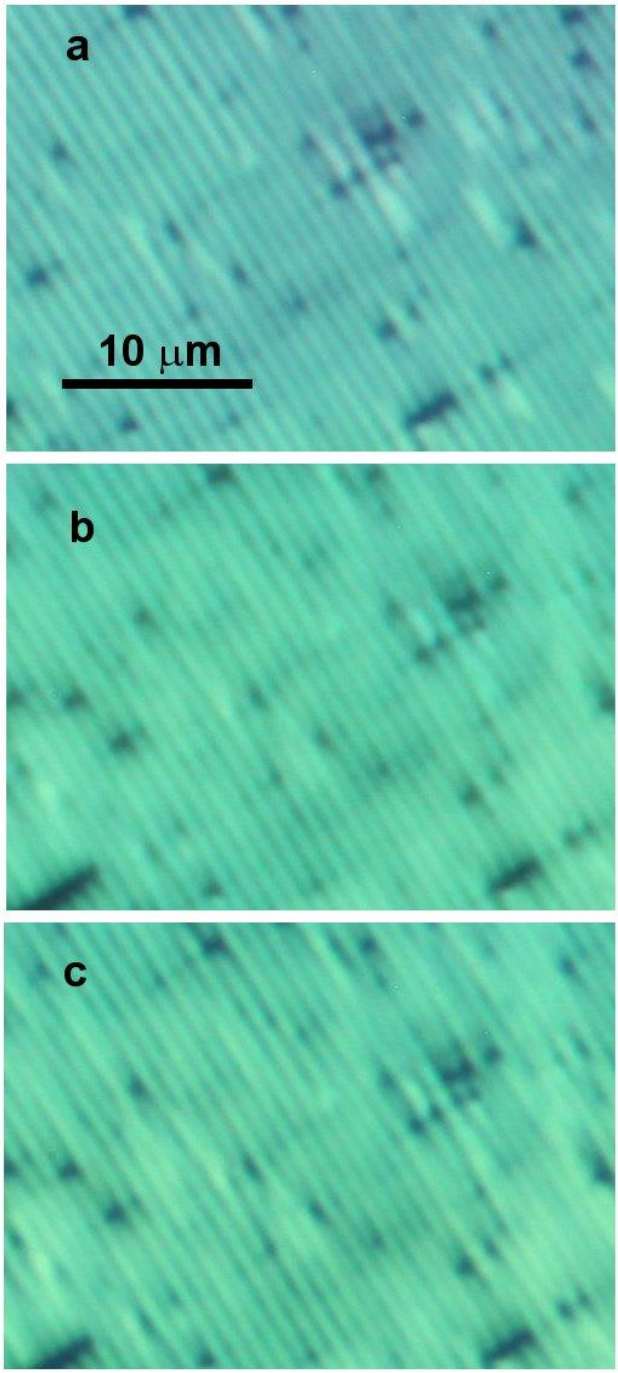


FIGURE 6. 4 – Images de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur croisés d'un film épais, 8CB avec 7 wt-% en monomère, irradié à 23,5 °C : (a) dans la phase Sm-A à 27°C, (b) juste au-dessus de T_{NA}à 28,5 °C et (c) dans la phase nématique à 30°C.

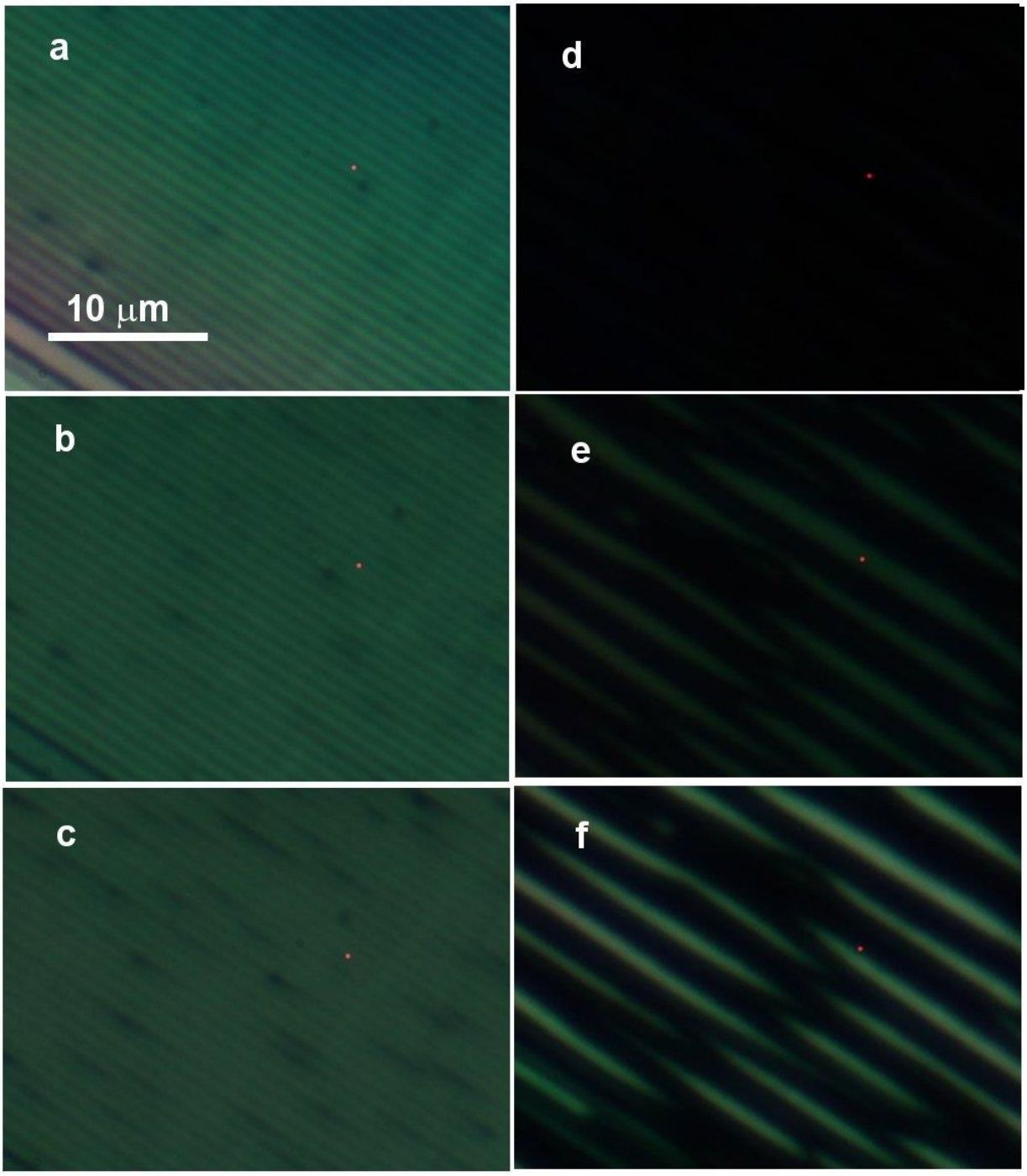


FIGURE 6. 5 – Images de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur croisés d'un film épais irradié à 23,5 °C, de concentration 10 wt-% en monomère : (a) dans la phase Sm-A à 23°C, (b) dans la phase nématique à 27°C et (c) à 29°C, (d) dans la phase isotrope à 42°C, et par la suite après refroidissement (e) à 38°C et puis (f) à 23,5°C.

Ce comportement est encore plus visible sur les images d'un film épais de concentration 10 wt-% en monomère. La FIGURE 6. 5 montre le comportement du film de 450 nm après irradiation UV à 23,5°C. Par la FIGURE 6. 5. a, nous observons que dans la phase Sm-A, à basse température, les stries huileuses sont bien définies. Au-dessus de la transition nématique – Sm-A (FIGURE 6. 5. b) qui a lieu à $T_{NA}{\sim}27°C$, tout comme pour le cas d'un film épais de concentration 7 wt-%, les stries huileuses restent intactes mais plus irrégulières. A 37°C (FIGURE 6. 5. c), elles deviennent plus pâles et moins bien définies, mais encore nettement striées. A environ 41°C et 41,5°C, une séparation de phase nématique – isotrope a lieu (On remarque que par rapport à la T_{NI} du 8CB pur, la T_{NI} de cet échantillon polymérisé a peu changé : elle a augmenté de 0,5°C. La polymérisation élargit donc la gamme de température d'apparition des stries huileuses par rapport au film pur.). Ainsi, à 42°C, le film devient uniformément sombre sous polariseurs croisés, caractéristique de la phase isotrope. Nous chauffons l'échantillon jusqu'à 54°C, puis nous le refroidissons. Lors du passage dans la phase nématique puis dans la phase Sm-A, les stries huileuses ne réapparaissent plus. A la place, on voit à partir d'une température d'environ 41,5°C, une série de stries parallèles, apériodiques, plus larges que les stries huileuses originales, qui apparaissent sur un fond sombre. Cette nouvelle structure du film reste stable jusqu'à une température inférieure à 19°C (FIGURE 6. 5. e et f). Le chauffage dans la phase isotrope a clairement entraîné une perturbation irréversible de la texture des stries huileuses. Nous fabriquons similairement un autre échantillon, que nous chauffons légèrement dans la phase isotrope, à 42°C. Lorsque nous le refroidissons, il se produit la même transition irréversible, dans laquelle les stries huileuses ne se reconstituent plus.

5.3.1.2 Investigation par microscopie à force atomique

Les stries huileuses non polymérisées ont généralement tendance à se déstabiliser en deux à trois semaines. Par opposition, nous avons observé par microscopie optique une rigidité temporelle remarquable des stries huileuses polymérisées, qui sont restées stables pendant plus d'un an. Cela a été mis en évidence également par la microscopie à force atomique (AFM). On montre par la FIGURE 6. 6. a, une image de topographie d'AFM obtenue pour un film, 7 wt-% en monomère, épais polymérisé contenant des stries huileuses après plus d'un an de leur préparation. L'apparence des stries huileuses reste inchangée et l'image AFM est statistiquement presque identique à celle obtenue dans les publications précédentes (pour le 8CB pur, sans monomère), montrant la topographie ondulée des hémicylindres aplatis [45]. Le film avec des

stries huileuses de couleur verte en réflexion entre polariseurs croisés est de période d'environ 1 µm et d'épaisseur 450 nm en accord avec la relation entre la période et l'épaisseur [44].

Il est important de noter que pour obtenir des images AFM fiables, nous pouvons non seulement utiliser les stylets rigides habituels pour l'imagerie des stries huileuses 8CB (stylets ayant une fréquence de résonance élevée de 500 kHz), mais aussi les stylets AFM (300 kHz) qui ne conviennent pas aux stries huileuses du 8CB pur qui est mou car non polymérisé. Cela est en accord avec l'augmentation de la rigidité avec la polymérisation.

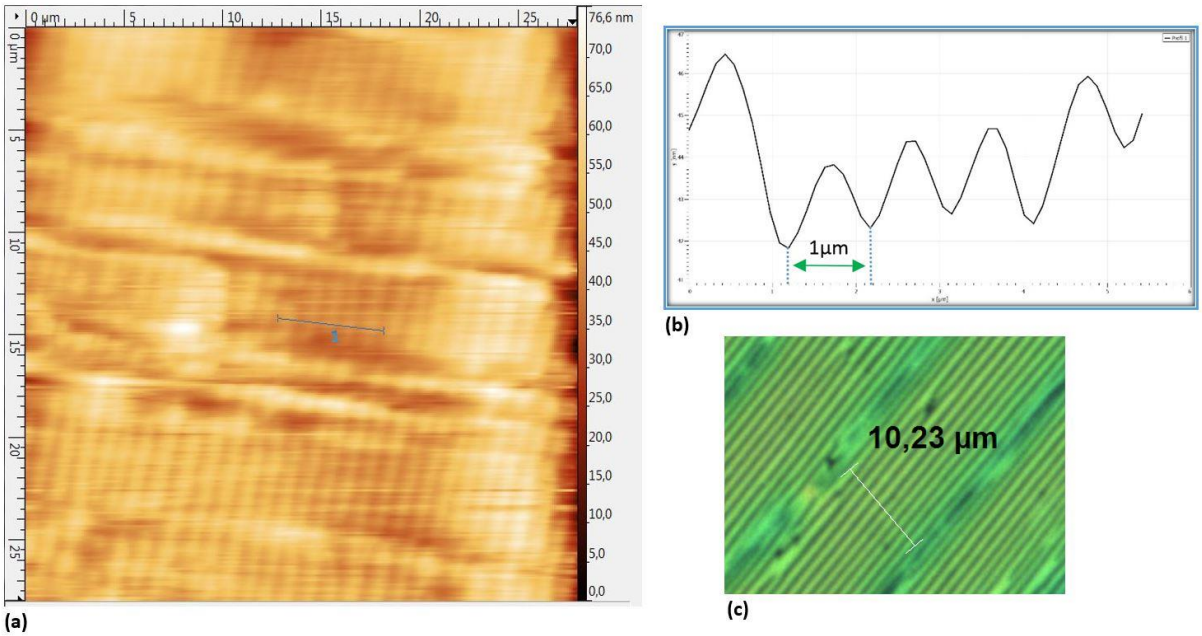


FIGURE 6. 6 – (a) Image de microscope à force atomique (28 x 28 µm^2) d'un film épais (450 nm) de 8CB polymérisé avec 7 wt-% en monomère. L'échantillon a été observé après plus d'un an de sa préparation, révélant (b) une ondulation bien définie d'une période d'environ 1 µm, en accord avec les résultats de (c) la microscopie optique. L'échelle de la topographie est affichée sur le côté droit de l'image (a).

6.3.2 Films minces

Dans la partie précédente (section 6.3.1.1), nous nous sommes intéressés au film épais de couleur verte (épaisseur environ 450 nm). Nous avons mis en évidence que la réapparition des stries est irréversible lors d'un refroidissement après chauffage dans la phase isotrope. Néanmoins, sur de très petites zones de l'échantillon 10 wt-%, au bord des domaines sans cristal liquide, nous observons la réapparition des stries huileuses (FIGURE 6. 7).

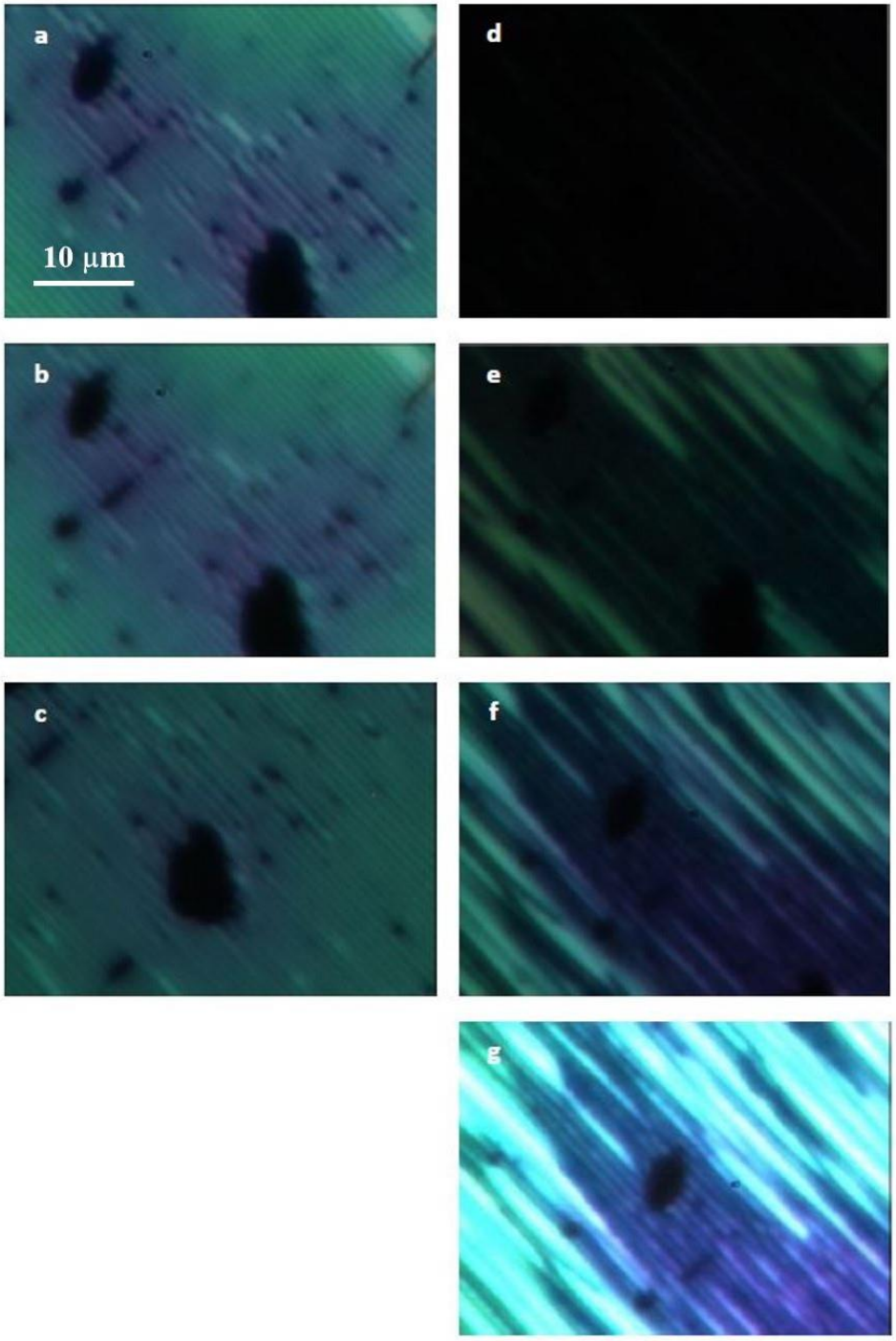


FIGURE 6. 7 – Images de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur croisés de l'échantillon polymérisé à 23,5°C, de concentration 10 wt-% en monomère : (a) dans la phase Sm-A à 23°C, (b) dans la phase nématique à 27°C et (c) à 29°C, (d) dans la phase isotrope à 42°C, et en refroidissant (e) à 38°C et puis (f) à 23°C. (g) est exactement l'image (f) en changeant le contraste et la luminosité. En jouant sur ces deux paramètres, nous avons pu voir des stries fines de couleur bleu foncée, d'épaisseur d'environ 200 nm qui sont restées intactes, contrairement aux stries deux fois plus épaisses de couleur verte.

Ces stries huileuses sont de couleur bleu foncée et donc d'épaisseur d'environ 200 nm. Nous soupçonnons alors que la disparition des stries pourrait être en lien avec la valeur de l'épaisseur (FIGURE 6. 7. g) ce que nous allons maintenant étudier plus rigoureusement.

5.3.2.1 Effet de l'épaisseur

Afin d'examiner les effets de l'épaisseur du film, nous avons examiné un film mince d'épaisseur inférieure à 450 nm tout en maintenant la concentration du monomère à 10 wt-%. A température ambiante, des stries huileuses bien définies sont présentes dans la phase Sm-A, mais avec une couleur différente en raison de l'épaisseur réduite (FIGURE 6. 8. a). Comme dans le cas du film épais après irradiation UV, les stries huileuses polymérisées qui sont observées au-dessus de la transition Sm-A – nématique restent toujours intactes (FIGURE 6. 8). La FIGURE 6. 8. c, montre les stries huileuses à 37°C. Elles sont moins bien définies qu'à température ambiante mais encore clairement discernables. La FIGURE 6. 8. d, montre le film dans la phase isotrope, à 42°C. Le film apparaît sombre sous polariseurs croisés, ce qui correspond à l'état isotrope du cristal liquide. Après avoir chauffé le cristal liquide à 70°C puis l'avoir refroidi, la texture des stries huileuses réapparaît au retour de la phase nématique (contrairement au film épais). La FIGURE 6. 8. e, montre le film mince refroidi de 70°C à la température ambiante dans la phase smectique. La FIGURE 6. 8. f, montre la texture des stries huileuses refroidie à température ambiante après chauffage à seulement 45°C, juste au-dessus de la température nématique – isotrope ; la structure est similaire à celle observée après chauffage à 70°C.

5.3.2.2 Etude par microscopie électronique à balayage d'un film mince polymérisé après élimination du cristal liquide

Nous éliminons le cristal liquide pour pouvoir observer par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) le squelette polymère, qui s'est formé après irradiation UV, des stries huileuses de la phase smectique-A d'un film mince de concentration 10 wt-% en monomère. Nous procédons à l'élimination du cristal liquide, en immergeant plusieurs fois l'échantillon dans un récipient rempli de toluène. Cette procédure nous a facilité l'élimination du cristal liquide en conservant le film polymère sur la surface. Par la FIGURE 6. 9, on montre une image de microscopie optique entre polariseurs parallèles d'un film polymère sans cristal liquide. Le squelette polymère des stries huileuses présente la même périodicité que celle des stries huileuses cristal liquide. L'image de microscopie optique polarisée montre également certaines zones colorées que nous attribuons au cristal liquide restant (non retiré par le solvant).

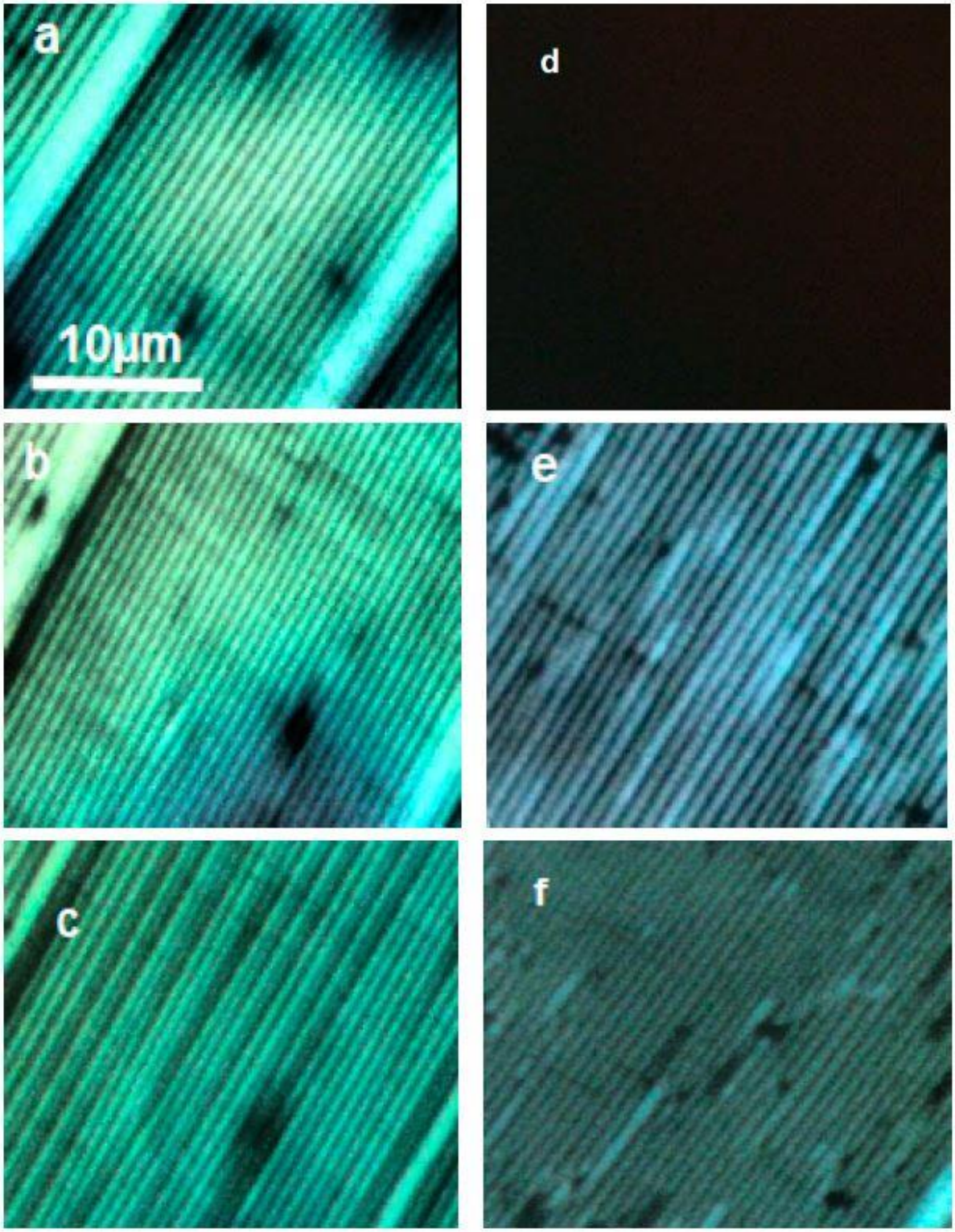


FIGURE 6. 8 – Images de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur croisés d'un film mince irradié, de concentration 10 wt-% en monomère : (a) dans la phase Sm-A à 23°C, (b) dans la phase nématique à 27°C et (c) à 29°C, (d) dans la phase isotrope à 42°C, et par la suite après refroidissement à 23°C, après chauffage (e) à 70°C et puis (f) à 45°C.

Nous observons par MEB trois échantillons : sans chauffage, chauffé à 45°C puis refroidi et chauffé à 70°C puis refroidi. La FIGURE 6. 10, montre leurs trois images MEB correspondantes. La structure de type stries huileuses du squelette polymère est bien définie, avec la même périodicité que les stries huileuses cristal liquide.

D'autre part, et contrairement à l'échantillon non chauffé, les deux échantillons chauffés montrent la présence de petites zones endommagées qui apparaissent blanches dans les images MEB. Ces zones sont plus fréquentes sur l'échantillon chauffé à 70°C. Le fait que ces zones soient relativement rares après chauffage à 45°C suggère qu'elles sont indépendantes de la température de transition nématique – isotrope. Ce phénomène peut donc être attribué à l'endommagement du squelette du polymère qui s'est produit à haute température. Il est intéressant qu'un tel endommagement du squelette n'affecte pas significativement les stries huileuses cristal liquide qui restent intactes autour du squelette polymère (comme l'illustrent les FIGURE 6. 8. e et f).

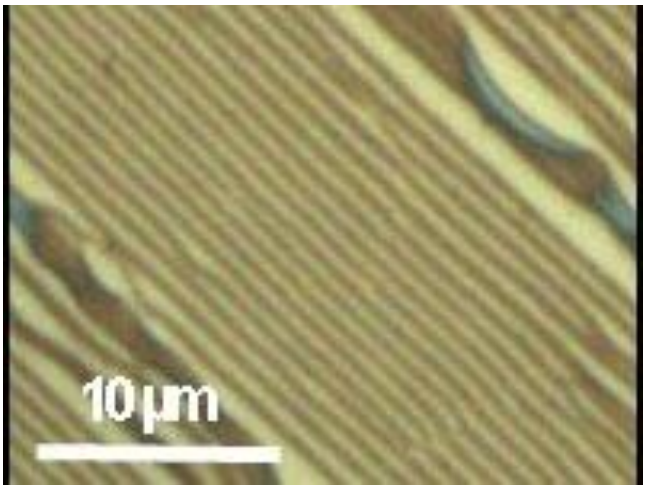


FIGURE 6. 9 – Image de microscopie optique en réflexion entre polariseur et analyseur parallèles d'un film mince polymère après élimination du cristal liquide.

6.4 Discussion

Les résultats précédents indiquent que le mésogène réactif (le monomère) a plusieurs effets sur le cristal liquide. A des faibles concentrations, certainement jusqu'au moins 3 wt-% en monomère, le mésogène réactif n'a pas d'effet apparent sur la structure des stries huileuses dans la phase smectique-A. Ceci s'applique à la fois aux films polymérisés et non polymérisés.

Ce comportement peut être lié à la très faible concentration de mésogène réactif qui ne permet pas la formation d'un réseau polymère rigide à 3D [112,113]. Ainsi, comme avec le film 8CB pur, les stries huileuses disparaissent dans la phase nématique et apparaît à leur place une phase nématique hybride uniformément alignée. D'autre part, on remarque que le seul effet apparent sur la phase est la diminution de la température de transition nématique – Sm-A.

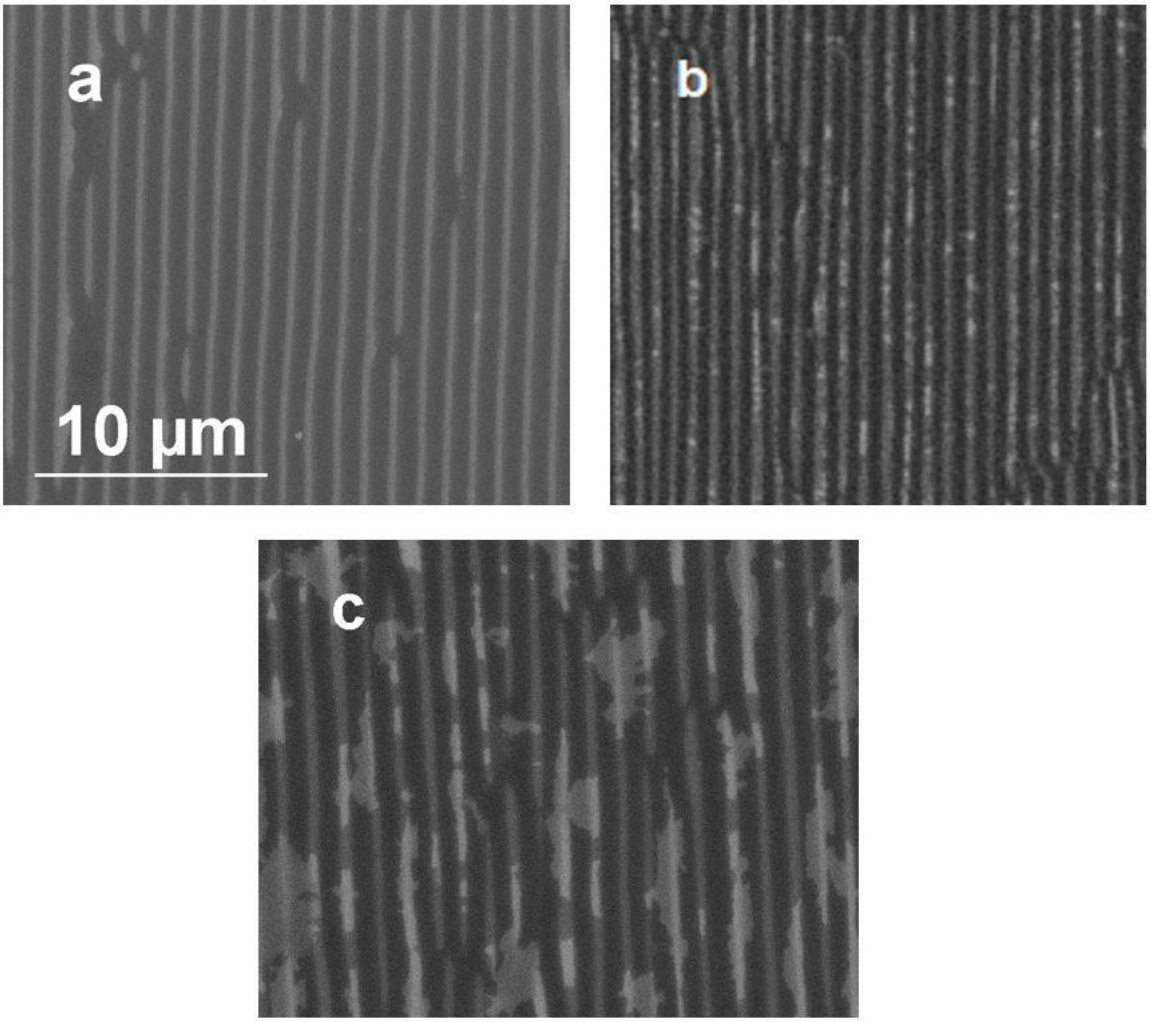


FIGURE 6. 10 – Images MEB de trois films minces de polymère sans cristal liquide : (a) de l'échantillon non chauffé, (b) de l'échantillon chauffé à 45°C et (c) de l'échantillon chauffé à 70°C.

Une plus forte concentration (7 wt-%) en monomère RM82, réduit d'avantage la température de transition nématique – Sm-A à environ 25 ° C. Cependant, après irradiation UV dans la phase Sm-A, la diminution de la température de transition T_{NA} de l'échantillon polymérisé par rapport à la T_{NA} du 8CB pur n'est plus aussi importante, étant maintenant

d'environ 28,5°C. Cette dernière est déterminée par un changement discontinu de l'intégrité des stries qui deviennent plus déchiquetées au-dessus de la T_{NA}. En poursuivant le chauffage au-dessus de cette température, les stries huileuses demeurent intactes. Ce résultat présente une certaine ressemblance avec des résultats précédents montrant la stabilisation de couches smectiques instables par la polymérisation UV [114]. La topographie des stries huileuses stables peut être vue par AFM. Nous avons observé peu de changement dans l'apparence en microscopie optique des stries huileuses, et ce jusqu'au début de la séparation des phases à la température de transition nématique – isotrope $T_{NI}{\sim}41°C$. Ces comportements indiquent que le mésogène réactif, ayant été polymérisé dans la phase smectique-A, forme à son tour une structure squelettique avec une forte courbure qu'on observe par MEB sur la FIGURE 6. 10. Une fois formée, la structure polymère est capable de persister dans la phase nématique et même dans la phase isotrope. Au sein du squelette polymère, les molécules du 8CB sont capables de s'intercaler. Cela conduit à l'apparition d'une texture qui reste très similaire à celle de la phase Sm-A (en l'absence de polymère), et ceci en phase smectique et en phase nématique. Un des résultats est que nos études AFM indiquent que le squelette est suffisamment rigide pour maintenir l'intégrité des stries huileuses sur de longues périodes de temps. Par ailleurs, ils montrent la grande stabilité du squelette formé qui se maintient même si on le chauffe à 70°C, avec des modifications induites par la haute température qui ont un effet marginal sur l'organisation du cristal liquide.

Cependant, pour la polymérisation de films épais, la structure des stries huileuses n'a pas été récupérée après refroidissement dans la phase Sm-A si on a préalablement chauffé dans la phase isotrope. Ce phénomène est indépendant de la température à laquelle le film est chauffé. En d'autres termes, une fois que les stries huileuses sont perdues, elles ne peuvent plus être récupérées (irréversibles) lors du refroidissement. Pour étudier le rôle de la vitesse de refroidissement, nous avons refroidi les échantillons à la température ambiante en utilisant deux méthodes : premièrement, en refroidissant doucement l'échantillon avec une vitesse de refroidissement moyenne égale à $0{,}2°C\ min^{-1}$, et deuxièmement, en refroidissant brusquement l'échantillon, c'est-à-dire en éteignant l'appareil de chauffage. Dans ces deux cas, nous avons observé le même résultat : le cristal liquide réapparaît dans les échantillons, mais avec une structure modifiée de stries brisées, espacées et effondrées. En revanche, pour les films minces, les stries huileuses sont récupérées (réversibles) lors du refroidissement dans les phases nématiques et Sm-A, même lorsque la texture des stries huileuses est perdue au cours du chauffage du film dans la phase isotrope du cristal liquide. Ceci suggère que pour les films épais

la polymérisation est imparfaite contrairement aux films minces. Ceci peut s'interpréter par la présence d'un gradient de polymérisation déjà présent pour des films polymérisés aussi minces que 450 nm [112,115], alors que la polymérisation serait homogène et quasi-complète pour les films minces d'épaisseur 200 nm.

Ces résultats démontrent deux comportements. Premièrement, en cas de polymérisation *insuffisante*, le squelette du polymère n'est pas suffisamment rigide et est détruit après chauffage au-dessus de la transition nématique-isotrope. En regardant la FIGURE 6. 5. e et la FIGURE 6. 5. f pour le film de concentration en monomère 10 wt-%, l'apparition des stries brillantes dans un fond sombre (On rappelle que le film est observé entre des polariseurs croisés, à un angle quelconque par rapport à la direction de polarisation) indique que le cristal liquide sur un fond noir "black sea" est désordonnée sur des échelles de longueur un peu plus petites que les longueurs d'onde optiques. Cela se produit partout, sauf à proximité des stries colorées qui sont parallèles aux anciennes stries huileuses et dont la largeur reste approximativement la même. Nous pensons que les régions sombres (FIGURE 6. 5. e et FIGURE 6. 5. f) qui s'étendent sur un domaine plusieurs fois plus larges que la taille des stries huileuses originales, représente un effondrement partiel ou complet de la structure squelettique en polymère. D'un autre côté, le squelette survit et facilite la réapparition du cristal liquide le long de ces nouvelles stries, qui sont soit isolées individuellement ou formées de paires adjacentes des anciennes stries huileuses. Des travaux antérieurs sur des élastomères cristallins liquides et des mélanges mésogènes / cristaux liquides réactifs indiquent que de fortes contraintes peuvent se produire sur les polymères après polymérisation [116], et peuvent devenir encore plus importantes lorsque le cristal liquide environnant subit une transition de phase [117,118]. Un substrat souple ou pliable pourrait réduire la contrainte sur le squelette, maintenant son intégrité pendant une transition de phase. Pour un substrat dur, tel que celui utilisé dans notre expérience, cependant, il n'y a pas un tel mécanisme pour aider à détendre le stress. La traversée d'une transition de phase peut donc entraîner des dommages sur la structure du squelette. Le squelette du polymère devient ainsi désordonné et induit à son tour un désordre sur le cristal liquide environnant. Mais ce que nous montrons également c'est qu'une polymérisation plus complète évite ce problème, et la structure squelettique reste rigide à des températures élevées dans la phase isotrope du cristal liquide.

Deuxièmement, une fois polymérisée, la texture des cristaux liquides est fortement influencée par le squelette du polymère. Sans ce squelette, la texture nématique sur un substrat de PVA est uniformément planaire (FIGURE 6. 3. b). Cependant, avec un squelette de polymère

imitant étroitement les couches smectiques fortement courbées (FIGURE 6. 10), la texture nématique devient périodique et très semblable à la texture smectique. D'autre part, pour les films épais lorsque le squelette du polymère devient désordonné, la phase nématique n'affiche ni une texture uniformément planaire ni aucune caractéristique périodique, mais montre seulement un désordre entre la surface planaire (substrat) et l'interface à orientation homéotrope (air) lié au désordre du squelette polymère.

6.5 Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté une méthode pour stabiliser les stries huileuses dans la phase smectique-A (Sm-A). En utilisant un film d'une épaisseur de 450 nm, nous avons examiné les concentrations des mésogènes réactifs (pour 3, 7 et 10 wt-% en monomère) afin de déterminer la concentration permettant après irradiation UV, de maintenir la structure des stries huileuses à des températures élevées. Nous avons déterminé la température de transition nématique – Sm-A pour chaque concentration. Nous avons étudié l'évolution du squelette polymérisé avec la température pour déterminer la température limite à laquelle les stries huileuses polymérisées disparaissent, et ensuite nous avons réduit la température pour examiner la rigidité du réseau polymère / cristal liquide et sa possible évolution imposée par la phase isotrope. En utilisant la microscopie à force atomique, nous avons montré que la topographie des stries huileuses polymérisées à l'interface de l'air reste rigide même après plus d'un an post-polymérisation (après polymérisation). Nous avons irradié par la suite, un film mince (200 nm) afin de comprendre les effets de l'épaisseur et de la température sur la rigidité de la structure squelettique après un cycle de chauffage et de refroidissement. Nous avons alors mis en évidence la structure du squelette polymère qui imite la texture des stries huileuses en phase nématique et qui va modifier totalement la biréfringence du cristal liquide nématique par rapport à la situation sans squelette polymère.

Notre résultat majeur est que pour une concentration suffisamment élevée de mésogène réactif et une épaisseur de film appropriée, un squelette de polymère est créé qui imite la structure de stries huileuses hémicylindriques à forte courbure. Par conséquent, non seulement la texture des stries huileuses en présence du squelette polymère reste stable dans la phase Sm-A, mais elle est également maintenue en chauffant à travers toute la phase nématique dont la texture est profondément modifiée jusqu'à atteindre la phase isotrope, au-dessus de laquelle la texture disparaît. En fonction de l'épaisseur du cristal liquide et du degré de polymérisation, lorsque l'échantillon est chauffé au-dessus de la température de transition de phase nématique

– isotrope et refroidi de nouveau dans la phase nématique, la structure des stries huileuses peut être récupérée après refroidissement, ce qui démontre l'impact important du squelette polymère sur la texture cristal liquide.

Deux questions se posent pour les perspectives :

- que deviennent les défauts topologiques smectiques en présence du squelette et de nouveaux défauts seraient ils créés en phase nématique en présence du squelette ?

- peut-on utiliser cette polymérisation / ou pas pour visualiser l'auto-organisation des nanoparticules induite par les défauts topologiques smectiques des stries huileuses de très faible épaisseur ? On pourrait penser que c'est possible sauf qu'une étape que nous avons identifiée risque d'être très gênante : pour étudier l'échantillon par MEB, il faut retirer le cristal liquide non polymérisé (nous avons pu l'éliminer par le moyen d'un solvant). Or cette procédure retire les nanoparticules également : nous avons fait cette manipe avec le CLC, et nous avons bien vu par MEB qu'on enlève un grand nombre de nanoparticules (il ne reste que quelques-unes isolées). Le signal très faible ou quasi-nul obtenu par les mesures de spectrophotométrie confirme leur disparition. La perspective dans le proche futur consistera à étudier ce phénomène.

Conclusion Générale et perspectives :

Au cours de cette thèse, nous avons tout d'abord étudié l'auto-organisation des nanoparticules d'or déposées en surface sur des matrices nématiques et cholestériques déformées entre deux ancrages antagonistes. Il s'agissait de comprendre comment se forment les différentes structures dans ces systèmes composites, capables de créer de nouvelles propriétés optiques des nanoparticules. Plus précisément, de comprendre comment agissent les nanoparticules sur les deux types de matrices cristal liquide et comment réagissent, en retour, ces matrices pour faire intégrer les particules dans leurs structures internes élastiquement déformées.

La stabilisation des échantillons par la polymérisation était notre paramètre-clé pour diversifier les techniques permettant de caractériser les nanoparticules au sein des matrices cristal liquide. Nous avons étudié la réponse optique des nanoparticules en solution puis sur un substrat PVA, en lien avec l'arrangement des particules observé sur ce dernier, pour pouvoir déterminer et distinguer le rôle de chaque matrice dans l'organisation des particules.

Dans une matrice nématique, nous avons observé une auto-organisation de nanoparticules en une monocouche de type hexagonal plutôt ordonné similaire à celle observée sur un substrat PVA. Les résonances de plasmon en lien avec les structures mettent en évidence le rôle joué par la matrice sur les nanoparticules. Cette dernière conserve l'ordre hexagonal quasi-parfait, tout en rapprochant les particules les unes des autres afin de réduire au maximum le désordre ou la déformation induits dans la matrice. Cette compression de la monocouche induite par le nématique fait augmenter le couplage électromagnétique qui décale la résonance de plasmon des nanoparticules vers les grandes longueurs d'onde. Par ailleurs, l'étude par AFM a permis de détecter un phénomène de démouillage, du cristal liquide au niveau des nanoparticules, dû à leur présence. Il n'est pas clair si ce phénomène est causé par le désordre (diminution du paramètre d'ordre) localement induit par les nanoparticules ou par une modification d'ancrage des molécules cristal liquide induite par les particules qui entraine des distorsions élastiques autour des zones de nanoparticules. Nous avons néanmoins mis en évidence par une étude fine des images de microscopie optique associées au calcul de la biréfringence, que les nanoparticules induisent un changement d'orientation vers une orientation tiltée.

Dans une matrice cholestérique, comme pour une nématique, la monocouche hexagonale comprimée est conservée, en accord avec la réponse optique des nanoparticules. Néanmoins, un plus grand désordre est observé localement dans la monocouche. Les résultats expérimentaux en accord avec le modèle théorique du cholestérique frustré entre les deux ancrages ont mis en évidence le piégeage des nanoparticules dans les plus grandes déformations élastiques, en surface, au fond des ondulations cholestériques. L'arrangement de la modulation structure donc les nanoparticules à l'échelle mésoscopique dans des rubans qui imitent parfaitement les modulations cholestériques, au prix d'un plus grand désordre dans la structure locale. La présence des nanoparticules dans la structure cholestérique est davantage accompagnée par le phénomène de démouillage du cristal liquide qui cette fois est moins profond, en lien avec la localisation des particules dans les zones tiltées et proches de la région de déformation en splay maximal à une vingtaine de nanomètres de la surface.

En augmentant la concentration en nanoparticule, l'organisation évolue vers des plaques couvrant les modulations cholestériques à grande échelle. A l'échelle individuelle, plusieurs structures apparaissent depuis une monocouche en labyrinthes à deux dimensions jusqu'à des organisations à trois dimensions (des agrégats). Nous avons mis en évidence que les nanoparticules occupent au préalable le fond des ondulations qui au-delà d'une concentration limite fait déborder les particules sur les côtés mais sans déformer la structure cholestérique qui s'avère seulement tronquée par la présence des nanoparticules à une vingtaine de nanomètres sous la surface libre. Une compression en moyenne plus prononcée est induite par la matrice sur les nanoparticules dans les structures labyrinthiques. Quand la concentration en nanoparticules est trop élevée, au-delà de 2 000 000 GNP/μm^2, la matrice cholestérique induit la formation d'agrégats très homogènes en trois dimensions, induisant d'importantes modifications des propriétés optiques des nanoparticules. On observe donc comment la modulation cholestérique non seulement est très robuste mais également peut profondément modifier les propriétés optiques des GNPs, soit par une forte compression induite, soit par la formation d'agrégats homogènes sur la surface, à partir d'une concentration seuil, autour de 2 000 000 GNP/μm^2.

En dernière partie de cette thèse, nous avons réussi à stabiliser au moyen de la polymérisation, les défauts topologiques smectiques qui apparaissent dans un intervalle de température très restreint, à des épaisseurs se limitant à quelques centaines de nanomètres et avec le minimum de concentration en monomère. Nous avons réussi à conserver cette texture smectique dans la phase nématique et mis en évidence la formation d'un squelette imitant la

texture des stries huileuses smectiques qui, en fonction de l'épaisseur et du degré de polymérisation, peut être très robuste et résistant même à des hautes températures au-delà de la phase isotrope.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes du point de vue du contrôle de l'organisation des nanoparticules par les matrices cholestériques et smectiques. Nous avons en particulier mis en évidence puis analysé les auto-organisations et leur nature quand il y a piégeage non plus au cœur de défauts topologiques mais dans des zones élastiquement déformées. Comme nous avons vu que les cholestériques sont capables d'orienter les particules à grande échelle, la question se pose maintenant sur la capacité des déformations élastiques à orienter à petite échelle les nanoparticules. Le pas cholestérique, la taille, la forme et la concentration des nanoparticules sont les quarte paramètres pertinents qui rentrent en jeu pour cette étude. Nous avons commencé à travailler sur cette question en réduisant le pas cholestérique tout en gardant les mêmes particules utilisées dans les travaux de cette thèse. Nous avons non seulement réussi à préserver les modulations (FIGURE 7. 1) obtenues avec un pas cholestérique d'environ 2 µm après avoir déposé ces nanoparticules en surface, mais également à observer une structure qui se forme macroscopiquement induite par les nanoparticules et aussi, à polymériser l'échantillon en leur présence.

Pour une étude optimale, nous tenterons par la suite d'atteindre un pas de l'ordre de quelques nanoparticules, en augmentant la taille des GNPs et en diminuant encore plus le pas. Il faudra maintenant continuer l'étude en combinant différentes techniques d'imagerie et d'optique pour réussir à explorer les nouvelles organisations de nanoparticules, avec l'idée d'obtenir de nouvelles propriétés optiques originales en particulier fortement anisotropes, si on réussit à obtenir des rubans suffisamment fins, qu'on espère cette fois-ci orienter par la matrice.

L'étude peut être aussi poursuivie en changeant la manière d'incorporation des nanoparticules au sein de la matrice, comme par exemple en mélangeant les particules avec le cristal liquide. Le but serait de mettre en évidence si l'absence d'agrégation incontrôlée était due à la méthode de dépôt ou à la structure de la matrice cholestérique elle-même et en particulier son caractère hautement déformé. On note de même qu'il est possible d'extraire le film polymérisé, comme illustré FIGURE 7. 2, qui peut être déposé dans une deuxième étape sur plusieurs autres types de substrats solides ou liquides, tout en conservant les propriétés du système. Ceci peut être la base d'applications futures.

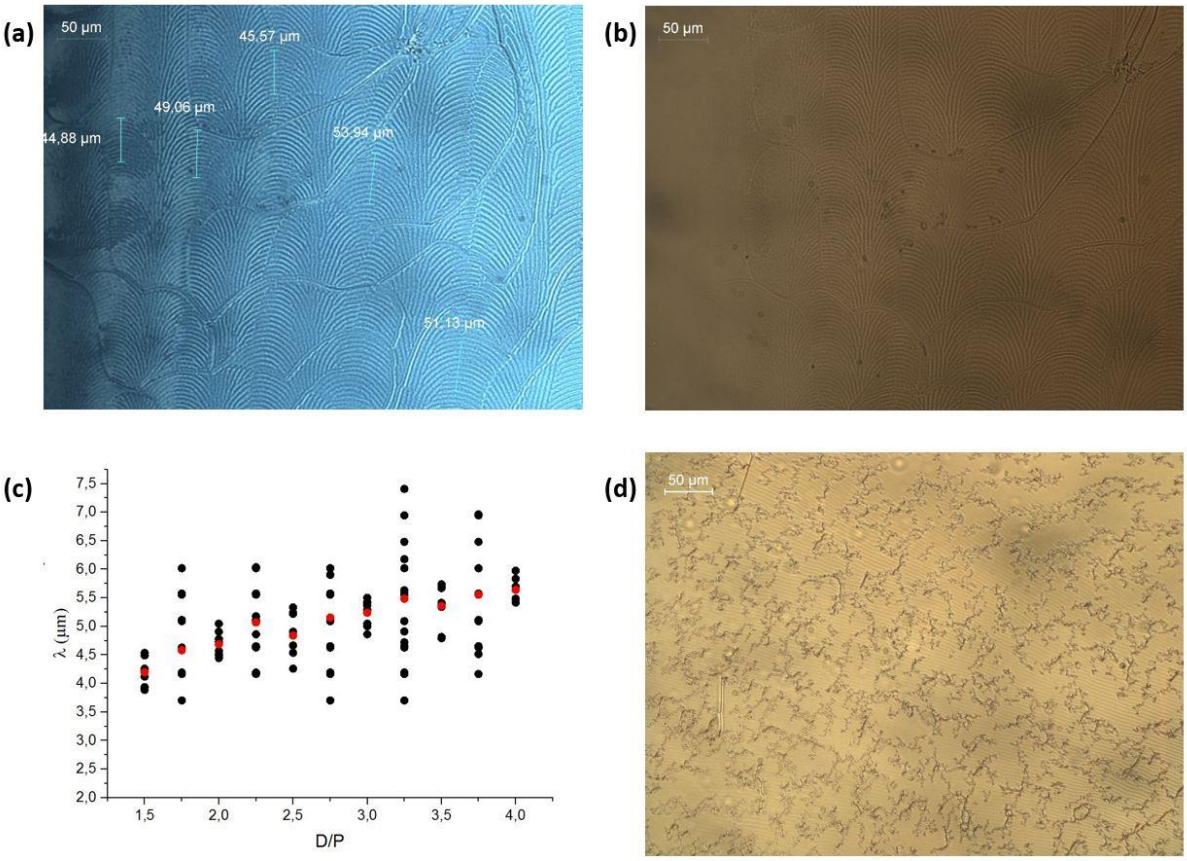


FIGURE 7. 1 – a) Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés d'une goutte cholestérique polymérisée avec un pas cholestérique d'environ 2 µm. b) Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur parallèles de la même zone (a). c) Courbe de l'évolution du pas de la modulation au milieu de chaque arche avec l'épaisseur locale. Les points rouges indiquent les valeurs moyennes établies à partir des mesures sur différentes zones d'une même arche. d) Image de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur parallèles d'une goutte cholestérique polymérisée en présence des nanoparticules. L'image montre les filaments sombres de nanoparticules qui interceptent à texture en modulation.

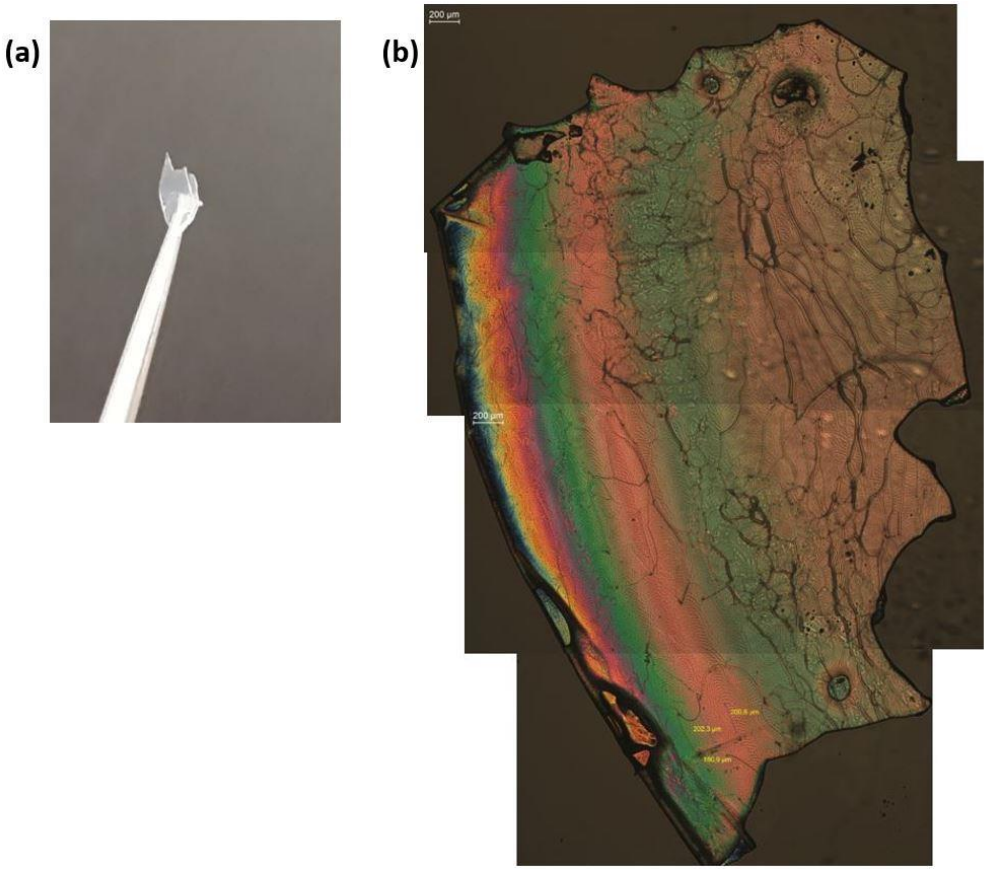


FIGURE 7. 2 – a) Partie extraite d'une goutte cholestérique contenant des nanoparticules polymérisé. b) la partie extraite obtenue entièrement par la combinaison de 7 images de microscopie optique en transmission entre polariseur et analyseur croisés.

Par ailleurs, en ce qui concerne la matrice smectique, nous allons maintenant poursuivre l'étude de l'organisation des nanoparticules avec des stries huileuses polymérisées permettant d'observer les structures en lien avec l'organisation des nanoparticules au sein des défauts, ce qui n'a encore jamais pu être fait au sein du groupe, entre autres à cause de la très faible épaisseur des films.

Bibliographie:

[1] P.G. De Gennes, J. Prost, The physics of liquid crystals, Oxford university press, 1995.
[2] P. Oswald, P. Pieranski, Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments, CRC press, 2005.
[3] P. Oswald, P. Pieranski, Smectic and columnar liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments, CRC Press, 2005.
[4] O. Lehmann, Über fliessende krystalle, Z. Für Phys. Chem. 4 (1889) 462–472.
[5] G. Friedel, Les états mésomorphes de la matière, in: Ann. Phys., EDP Sciences, 1922: pp. 273–474.
[6] L. Lam, J. Prost, Solitons in liquid crystals, Springer Science & Business Media, 2012.
[7] P.J. Collings, M. Hird, Introduction to liquid crystals: chemistry and physics, CRC Press, 1997.
[8] F. Reinitzer, Contributions to the knowledge of cholesterol, Liq. Cryst. 5 (1989) 7–18.
[9] R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, The specification of asymmetric configuration in organic chemistry, Cell. Mol. Life Sci. 12 (1956) 81–94.
[10] A.J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring, J.W. Goodby, Twist inversion in a cholesteric material containing a single chiral centre, J. Mater. Chem. 2 (1992) 805–810.
[11] C. Mauguin, Bull. Soc. Fr. Mineral. 34, 71 (1911).
[12] P.J. Collings, J.S. Patel, Handbook of liquid crystal research, (1997).
[13] A.J. Leadbetter, J.L.A. Durrant, M. Rugman, The density of 4 n-octyl-4-cyano-biphenyl (8CB), Mol. Cryst. Liq. Cryst. 34 (1976) 231–235.
[14] D. Coursault, Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or, Paris 6, 2013.
[15] I. Dierking. Textures of liquid crystals, John Wiley & Sons., 2006.
[16] M. Kleman, O.D. Lavrentovich et J. Friedel. Soft matter physics : An introduction. Partially Ordered Systems. Springer., (2002).
[17] A. Rapini, M. Papoular, Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois, J. Phys. Colloq. 30 (1969) C4–54.
[18] M. Kleman, Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins, Editions de physique, Orsay, 1977.
[19] M.J. Bradshaw, E.P. Raynes, J.D. Bunning, T.E. Faber, The Frank constants of some nematic liquid crystals, J. Phys. 46 (1985) 1513–1520.
[20] R.B. Meyer, Point Disclinations at a Nematic-lsotropic Liquid Interface, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16 (1972) 355–369.
[21] J.-L. Martin, Dislocations et plasticité des cristaux, PPUR presses polytechniques, 2000.
[22] S. Chandrasekhar. Liquid Crystals. Cambridge University Press, second edi- tion, (1992).
[23] Université de Kent, http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals.
[24] Université de Cambridge, http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/liquid{_}crystals/defects.php.
[25] E. Hatta, T.M. Fischer, Splitting of an s= 1 point disclination into half-integer disclinations upon laser heating of a Langmuir monolayer, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 6406–6410.
[26] M. Kleman, J. Friedel, Lignes de dislocation dans les cholestériques, J. Phys. Colloq. 30 (1969) C4–43.

[27] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, Polymer-stabilized liquid crystal blue phases, Nat. Mater. 1 (2002) 64–68.
[28] V.V. Presnyakov, K.E. Asatryan, T.V. Galstian, A. Tork, Polymer-stabilized liquid crystal for tunable microlens applications, Opt. Express. 10 (2002) 865–870.
[29] Z. Ge, S. Gauza, M. Jiao, H. Xianyu, S.-T. Wu, Electro-optics of polymer-stabilized blue phase liquid crystal displays, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 101104.
[30] M. Zapotocky, L. Ramos, P. Poulin, T.C. Lubensky, D.A. Weitz, Particle-stabilized defect gel in cholesteric liquid crystals, Science. 283 (1999) 209–212.
[31] I. Muševič, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, S. Žumer, Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects, Science. 313 (2006) 954–958.
[32] J.-P. Michel, Films smectiques minces déposés sur un substrat monocristallin, Cergy-Pontoise, 2002.
[33] B. Zappone, E. Lacaze, Surface-frustrated periodic textures of smectic- a liquid crystals on crystalline surfaces, Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. 78 (2008) 061704. doi:10.1103/PhysRevE.78.061704.
[34] B. Zappone, C. Meyer, L. Bruno, E. Lacaze, Periodic lattices of frustrated focal conic defect domains in smectic liquid crystal films, Soft Matter. 8 (2012) 4318–4326.
[35] D.P.E. Smith, H. Horber, C. Gerber, G. Binnig, Smectic liquid crystal monolayers on graphite observed by scanning tunneling microscopy, Science. 245 (1989) 43–46.
[36] Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, S. Oh-Hara, A. Mukoh, H. Sasabe, Anchoring structure of binary mixture of liquid crystals studied by scanning tunneling microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1771.
[37] E. Lacaze, M. Alba, M. Goldmann, J.P. Michel, F. Rieutord, Dimerization in the commensurate network of 4-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB) molecules adsorbed on MoS single crystal, Eur. Phys. J. B-Condens. Matter Complex Syst. 39 (2004) 261–272.
[38] E. Lacaze, J.P. Michel, M. Goldmann, M. Gailhanou, M. de Boissieu, M. Alba, Bistable nematic and smectic anchoring in the liquid crystal octylcyanobiphenyl (8CB) adsorbed on a MoS 2 single crystal, Phys. Rev. E. 69 (2004) 041705.
[39] E. Lacaze, A. Apicella, M.P. De Santo, D. Coursault, M. Alba, M. Goldmann, R. Barberi, Ordered interfaces for dual easy axes in liquid crystals, Soft Matter. 7 (2011) 1078–1083.
[40] J.-P. Michel, E. Lacaze, M. Alba, M. De Boissieu, M. Gailhanou, M. Goldmann, Optical gratings formed in thin smectic films frustrated on a single crystalline substrate, Phys. Rev. E. 70 (2004) 011709.
[41] J.-P. Michel, E. Lacaze, M. Goldmann, M. Gailhanou, M. De Boissieu, M. Alba, Structure of smectic defect cores: X-ray study of 8CB liquid crystal ultrathin films, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 027803.
[42] E. Lacaze, J.-P. Michel, M. Alba, M. Goldmann, Planar anchoring and surface melting in the smectic-A phase, Phys. Rev. E. 76 (2007) 041702.
[43] B. Zappone, E. Lacaze, H. Hayeb, M. Goldmann, N. Boudet, P. Barois, M. Alba, Self-ordered arrays of linear defects and virtual singularities in thin smectic-A films, Soft Matter. 7 (2011) 1161–1167.
[44] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B.H. Ibrahim, A. De Martino, M. Alba, others, Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films, Soft Matter. 12 (2016) 678–688.
[45] D. Coursault, J.-F. Blach, J. Grand, A. Coati, A. Vlad, B. Zappone, D. Babonneau, G. Levi, N. Felidj, B. Donnio, others, Tailoring anisotropic interactions between soft nanospheres using dense arrays of smectic liquid crystal edge dislocations, ACS Nano. 9 (2015) 11678–11689.

[46] A. Bosco, M.G. Jongejan, R. Eelkema, N. Katsonis, E. Lacaze, A. Ferrarini, B.L. Feringa, Photoinduced reorganization of motor-doped chiral liquid crystals: bridging molecular isomerization and texture rotation, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 14615–14624.
[47] P.E. Cladis, M. Kleman, The cholesteric domain texture, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16 (1972) 1–20.
[48] A. Saupe, Disclinations and properties of the directorfield in nematic and cholesteric liquid crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21 (1973) 211–238.
[49] P. Rofouie, D. Pasini, A.D. Rey, Nano-scale surface wrinkling in chiral liquid crystals and plant-based plywoods, Soft Matter. 11 (2015) 1127–1139.
[50] R. Meister, H. Dumoulin, M.-A. Hallé, P. Pieranski, The anchoring of a cholesteric liquid crystal at the free surface, J. Phys. II. 6 (1996) 827–844.
[51] J. Baudry, M. Brazovskaia, L. Lejcek, P. Oswald, S. Pirkl, Arch-texture in cholesteric liquid crystals, Liq. Cryst. 21 (1996) 893–901.
[52] C. Blanc, D. Coursault, E. Lacaze, Ordering nano-and microparticles assemblies with liquid crystals, Liq. Cryst. Rev. 1 (2013) 83–109.
[53] C.V. Rajaram, S.D. Hudson, L.C. Chien, Morphology of polymer-stabilized liquid crystals, Chem. Mater. 7 (1995) 2300–2308.
[54] T. Scharf, Polarized light in liquid crystals and polymers, John Wiley & Sons, 2007.
[55] J.S. Evans, P.J. Ackerman, D.J. Broer, J. van de Lagemaat, I.I. Smalyukh, Optical generation, templating, and polymerization of three-dimensional arrays of liquid-crystal defects decorated by plasmonic nanoparticles, Phys. Rev. E. 87 (2013) 032503.
[56] G. Mirri, V.S.R. Jampani, G. Cordoyiannis, P. Umek, P.H. Kouwer, I. Muševič, Stabilisation of 2D colloidal assemblies by polymerisation of liquid crystalline matrices for photonic applications, Soft Matter. 10 (2014) 5797–5803.
[57] R.A.M. Hikmet, From Liquid Crystalline Molecules to Anisotropic Gels, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 198 (1991) 357–370.
[58] I. Dierking, Polymer network–stabilized liquid crystals, Adv. Mater. 12 (2000) 167–181.
[59] I. Dierking, Recent developments in polymer stabilised liquid crystals, Polym. Chem. 1 (2010) 1153–1159.
[60] Y. Yuan, Y. Li, C.P. Chen, S. Liu, N. Rong, W. Li, X. Li, P. Zhou, J. Lu, R. Liu, others, Polymer-stabilized blue-phase liquid crystal grating cured with interfered visible light, Opt. Express. 23 (2015) 20007–20013.
[61] S. Park, J. An, J.W. Suk, R.S. Ruoff, Graphene-Based Actuators, Small. 6 (2010) 210–212.
[62] X. Zhang, C.L. Pint, M.H. Lee, B.E. Schubert, A. Jamshidi, K. Takei, H. Ko, A. Gillies, R. Bardhan, J.J. Urban, others, Optically-and thermally-responsive programmable materials based on carbon nanotube-hydrogel polymer composites, Nano Lett. 11 (2011) 3239–3244.
[63] W.-E. Lee, Y.-J. Jin, L.-S. Park, G. Kwak, Fluorescent actuator based on microporous conjugated polymer with intramolecular stack structure, Adv. Mater. 24 (2012) 5604–5609.
[64] T. Kamal, S.-Y. Park, A liquid crystal polymer based single layer chemo-responsive actuator, Chem. Commun. 50 (2014) 2030–2033.
[65] I. Dierking, L.L. Kosbar, A. Afzali-Ardakani, A.C. Lowe, G.A. Held, Two-stage switching behavior of polymer stabilized cholesteric textures, J. Appl. Phys. 81 (1997) 3007–3014.

[66] M. Mitov, A. Boudet, P. Sopena, P. Sixou, Morphological study of a chiral polymer network in a nematic liquid crystal from a concentration gradient, Liq. Cryst. 23 (1997) 903–910.
[67] H. Stark, Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals, Phys. Rep. 351 (2001) 387–474.
[68] A.V. Ryzhkova, I. Muševič, Particle size effects on nanocolloidal interactions in nematic liquid crystals, Phys. Rev. E. 87 (2013) 032501.
[69] H. Qi, B. Kinkead, V.M. Marx, H.R. Zhang, T. Hegmann, Miscibility and alignment effects of mixed monolayer cyanobiphenyl liquid-crystal-capped gold nanoparticles in nematic cyanobiphenyl liquid crystal hosts, ChemPhysChem. 10 (2009) 1211–1218.
[70] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, I. Muševič, Hierarchical self-assembly of nematic colloidal superstructures, Phys. Rev. E. 77 (2008) 061706.
[71] B. Senyuk, J.S. Evans, P.J. Ackerman, T. Lee, P. Manna, L. Vigderman, E.R. Zubarev, J. van de Lagemaat, I.I. Smalyukh, Shape-dependent oriented trapping and scaffolding of plasmonic nanoparticles by topological defects for self-assembly of colloidal dimers in liquid crystals, Nano Lett. 12 (2012) 955–963.
[72] D. Coursault, J. Grand, B. Zappone, H. Ayeb, G. Lévi, N. Félidj, E. Lacaze, Linear Self-Assembly of Nanoparticles Within Liquid Crystal Defect Arrays, Adv. Mater. 24 (2012) 1461–1465.
[73] L. Pelliser, M. Manceau, C. Lethiec, D. Coursault, S. Vezzoli, G. Leménager, L. Coolen, M. DeVittorio, F. Pisanello, L. Carbone, others, Alignment of Rod-Shaped Single-Photon Emitters Driven by Line Defects in Liquid Crystals, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 1719–1726.
[74] 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, J. Mater. Chem. 22 (2012) 7856–7862.
[75] J.S. Pendery, O. Merchiers, D. Coursault, J. Grand, H. Ayeb, R. Greget, B. Donnio, J.-L. Gallani, C. Rosenblatt, N. Félidj, others, Gold nanoparticle self-assembly moderated by a cholesteric liquid crystal, Soft Matter. 9 (2013) 9366–9375.
[76] M. Mitov, C. Portet, C. Bourgerette, E. Snoeck, M. Verelst, Long-range structuring of nanoparticles by mimicry of a cholesteric liquid crystal, Nat. Mater. 1 (2002) 229.
[77] M. Mitov, C. Bourgerette, F. de Guerville, Fingerprint patterning of solid nanoparticles embedded in a cholesteric liquid crystal, J. Phys. Condens. Matter. 16 (2004) S1981.
[78] M. Mitov, F. de Guerville, C. Bourgerette, Evidence of surface segregation in the organization of metallic nanoparticles dispersed in a cholesteric liquid crystal, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 435 (2005) 13–673.
[79] R. Bitar, G. Agez, M. Mitov, Cholesteric liquid crystal self-organization of gold nanoparticles, Soft Matter. 7 (2011) 8198–8206.
[80] I. Gryn, E. Lacaze, L. Carbone, M. Giocondo, B. Zappone, Electric-Field-Controlled Alignment of Rod-Shaped Fluorescent Nanocrystals in Smectic Liquid Crystal Defect Arrays, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 7122–7131.
[81] B. Rožič, J. Fresnais, C. Molinaro, J. Calixte, S. Umadevi, S. Lau-Truong, N. Felidj, T. Kraus, F. Charra, V. Dupuis, others, Oriented Gold Nanorods and Gold Nanorod Chains within Smectic Liquid Crystal Topological Defects, ACS Nano. 11 (2017) 6728–6738.
[82] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, ACS Publications, 2003.

[83] P.B. Johnson, R.-W. Christy, Optical constants of the noble metals, Phys. Rev. B. 6 (1972) 4370.
[84] E.D. Palik, Press Handbook Series. Academic Press, Handbook of optical constants of solids, (1985).
[85] A. Kawabata, R. Kubo, Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption, J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 1765–1772.
[86] E.A. Coronado, G.C. Schatz, Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach, J. Chem. Phys. 119 (2003) 3926–3934.
[87] M.A. Garcia, J. De la Venta, P. Crespo, J. Llopis, S. Penadés, A. Fernández, A. Hernando, Surface plasmon resonance of capped Au nanoparticles, Phys. Rev. B. 72 (2005) 241403.
[88] V. Amendola, M. Meneghetti, Size evaluation of gold nanoparticles by UV- vis spectroscopy, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 4277–4285.
[89] L. Genzel, T.P. Martin, U. Kreibig, Dielectric function and plasma resonances of small metal particles, Z. Für Phys. B Condens. Matter. 21 (1975) 339–346.
[90] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping, Phys. Rev. B. 48 (1993) 18178.
[91] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-Sayed, On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: a plasmon ruler equation, Nano Lett. 7 (2007) 2080–2088.
[92] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, Plasmonic coupling in noble metal nanostructures, Chem. Phys. Lett. 487 (2010) 153–164.
[93] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical properties of metal clusters. Numeéro v. 25 de Springer series in materials science. Springer, (1995).
[94] G. Bruhat, A. Kastler, Georges Bruhat : Optique, (2004).
[95] H. Jeridi, Comportements colloïdaux dans des films minces de cristaux liquides, Université de Tunis El Manar, 2017.
[96] H. Jeridi, M.A. Gharbi, T. Othman, C. Blanc, Capillary-induced giant elastic dipoles in thin nematic films, Proc. Natl. Acad. Sci. 112 (2015) 14771–14776.
[97] J. Li, C.-H. Wen, S. Gauza, R. Lu, S.-T. Wu, Refractive indices of liquid crystals for display applications, J. Disp. Technol. 1 (2005) 51–61.
[98] I. Lelidis, A. Gharbi, G. Durand, A new optical method to measure angular tilts for planar anchored nematic liquid crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 223 (1992) 263–276.
[99] R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney, R.G. Osifchin, Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters, Science. 245 (1996) 1690–1693.
[100] E. Rabani, D.R. Reichman, P.L. Geissler, L.E. Brus, Drying-mediated self-assembly of nanoparticles, Nature. 426 (2003) 271–274.
[101] A. Stannard, Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies, J. Phys. Condens. Matter. 23 (2011) 083001.
[102] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, Nature. 389 (1997) 827–829.
[103] R.A. Drawhorn, N.L. Abbott, Anchoring of nematic liquid crystals on self-assembled monolayers formed from alkanethiols on semitransparent films of gold, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16511–16515.
[104] S.Y. Park, D. Stroud, Splitting of surface plasmon frequencies of metal particles in a nematic liquid crystal, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 2920–2922.

[105] R. Meister, M.-A. Hallé, H. Dumoulin, P. Pieranski, Structure of the cholesteric focal conic domains at the free surface, Phys. Rev. E. 54 (1996) 3771.
[106] I. Gharbi, A. Missaoui, D. Demaille, E. Lacaze, C. Rosenblatt, Persistence of Smectic-A Oily Streaks into the Nematic Phase by UV Irradiation of Reactive Mesogens, Crystals. 7 (2017) 358.
[107] B. Zappone, E. Lacaze, Surface-frustrated periodic textures of smectic-A liquid crystals on crystalline surfaces, Phys. Rev. E. 78 (2008) 061704.
[108] S. Relaix, C. Bourgerette, M. Mitov, Broadband reflective cholesteric liquid crystalline gels: volume distribution of reflection properties and polymer network in relation with the geometry of the cell photopolymerization, Liq. Cryst. 34 (2007) 1009–1018.
[109] S. Relaix, M. Mitov, The effect of geometric and electric constraints on the performance of polymer-stabilized cholesteric liquid crystals with a double-handed circularly polarized light reflection band, J. Appl. Phys. 104 (2008) 033539.
[110] I. Dierking, M. Mitov, M.A. Osipov, Smectic layer instabilities in liquid crystals, Soft Matter. 11 (2015) 819–837.
[111] G. Agez, S. Relaix, M. Mitov, Cholesteric liquid crystal gels with a graded mechanical stress, Phys. Rev. E. 89 (2014) 022513.
[112] K.D. Harris, R. Cuypers, P. Scheibe, C.L. van Oosten, C.W. Bastiaansen, J. Lub, D.J. Broer, Large amplitude light-induced motion in high elastic modulus polymer actuators, J. Mater. Chem. 15 (2005) 5043–5048.
[113] J.V. Selinger, H.G. Jeon, B.R. Ratna, Isotropic-nematic transition in liquid-crystalline elastomers, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 225701.
[114] C. Yuan, D.J. Roach, C.K. Dunn, Q. Mu, X. Kuang, C.M. Yakacki, T.J. Wang, K. Yu, H.J. Qi, 3D printed reversible shape changing soft actuators assisted by liquid crystal elastomers, Soft Matter. 13 (2017) 5558–5568.

Résumé

Dans cette thèse nous étudions des systèmes composites cristaux liquides / polymères / nanoparticules. Nous utilisons les déformations des cristaux liquides pour contrôler l'auto-organisation induite des nanoparticules et également la polymérisation des matrices cristal liquide pour assurer la stabilité des systèmes nanocomposites et diversifier les techniques de caractérisation d'imagerie et d'optique.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux films cristal liquide nématique puis cholestérique, sans et avec polymère, en l'absence et en présence de nanoparticules, ces dernières étant choisies sphériques de taille unique. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la polymérisation des stries huileuses présentes dans la phase smectique A.

La comparaison entre les différents comportements des nanoparticules lorsqu'elles sont isolées en solution ou rassemblées et auto-organisées sur un substrat PVA sans cristal liquide (CL) ou sur un substrat avec CL nématiques ou cholestériques, nous a permis de comprendre comment les nanoparticules et la matrice interagissent pour aboutir à la structure finale du système composite, caractérisée par de nouvelles propriétés optiques des nanoparticules. Nous avons établi comment une matrice nématique permettait de conserver un ordre hexagonal quasi-parfait pour des nanoparticules d'or déposées en surface, tout en les rapprochant les unes des autres (compression induite de la monocouche formée) pour diminuer désordre et déformation induits dans la matrice, ce qui décale significativement la résonance de plasmon des nanoparticules. Nous avons également mis en évidence que les nanoparticules induisent un changement d'orientation des molécules nématiques vers une orientation tiltée, accompagnée d'un phénomène de démouillage de la matrice au niveau des nanoparticules. Le passage d'une matrice nématique à une matrice cholestérique conserve l'ordre hexagonal de la monocouche comprimée pour les nanoparticules mais avec un plus grand désordre induit localement par la grande distorsion élastique en surface et au fond des ondulations de la matrice cholestérique mise en évidence par une simulation du cholestérique frustré entre les deux ancrages, planaire sur PVA et homéotrope avec l'air. La structure en modulation du cholestérique joue un rôle de moule de telle sorte que les nanoparticules reproduisent à l'échelle mésoscopique la texture cholestérique à l'interface en formant des rubans qui imitent parfaitement les modulations cholestériques. On retrouve le phénomène de démouillage, mais moins profond que pour le nématique, en lien avec la localisation des nanoparticules dans les zones tiltées au-dessus de la région de plus forte déformation en splay du cholestérique. Au sein de la même matrice

cholestérique, l'augmentation de la concentration en nanoparticules entraine une modification profonde des propriétés optiques des nanoparticules. Nous montrons que c'est lié à la mise en place de structures nouvelles pour les nanoparticules, toujours induites par la structure modulée du cholestérique, qui, elle, n'est que peu modifiée. On passe, quand la concentration augmente, d'une monocouche en labyrinthes à deux dimensions fortement désordonnée et comprimée jusqu'à des organisations de tailles et formes contrôlées à trois dimensions (des agrégats). Les propriétés optiques sont modifiées en lien avec un fort renforcement de l'interaction électromagnétique entre nanoparticules. Ces dernières couvrent la totalité des modulations qui ne jouent plus le rôle de moule mais se retrouvent seulement tronquées en surface par la présence des nanoparticules. Ceci met en évidence la robustesse de cette structure cholestérique, mais également les rôles moteurs combinés des déformations élastiques du cholestérique et de l'ancrage induit par les nanoparticules sur les structures obtenues et en retour sur les modifications de propriétés optiques induites.

Par ailleurs, concernant la polymérisation des stries huileuses smectiques, nous avons réussi à conserver la texture smectique A dans la phase nématique, en lien avec la création d'un squelette polymère particulièrement robuste qui imite la texture smectique initiale.

Mots-clés : [cristaux liquides ; cristaux liquides polymérisés ; nanoparticules d'or ; auto-organisation des nanoparticules ; résonance de plasmon de surface localisé ; systèmes composites]

Abstract

In this thesis we study composite systems liquid crystals / polymers / nanoparticles. We use liquid crystal distortions to control the induced nanoparticle organization and also the polymerization of liquid crystal matrices that ensures the stability of the composites and allows to diversify the imaging and optical characterization techniques.

First of all, we are interested in nematic and cholesteric liquid crystal films, with and without polymer, in the absence and in the presence of nanoparticles, the latter being chosen as spherical gold nanoparticles of diameter 6nm. Subsequently, we were interested in the polymerization of the so-called smectic oily streaks.

The comparison between the different behaviors of the nanoparticles when isolated in solution or gathered and self-organized on a PVA substrate without liquid crystal (LC) or on a substrate with nematic or cholesteric LC, allowed us to understand how the nanoparticles and the matrix interact to reach the final structure of the composite system, characterized by new optical properties of the nanoparticles. We have established how a nematic matrix allows to preserve an almost perfect hexagonal order for gold nanoparticles deposited on the surface, while bringing them closer to each other (induced compression of the monolayer formed) to decrease disorder and distortion induced in the matrix, which significantly shifts the plasmon resonance of the gold nanoparticles. We have also demonstrated that the nanoparticles induce a change of orientation of the nematic molecules towards a tilted orientation, accompanied by a dewetting phenomenon of the matrix on top of the nanoparticles. The transition from a nematic matrix to a cholesteric matrix preserves the hexagonal order of the compressed monolayer for the nanoparticles but with an enhanced disorder, locally induced by the larger elastic distortion close to the air/interface and more specifically at the bottom of the undulations of the cholesteric matrix, which was evidenced by a simulation of a frustrated cholesteric between the two anchoring, planar on PVA and homeotrope with air. The cholesteric modulation structure acts as a mold so that the nanoparticles reproduce on the mesoscopic scale the cholesteric texture at the interface by forming ribbons that perfectly mimic the cholesteric modulations. We again evidence a phenomenon of dewetting, but smaller than for the nematic, in relation with the localization of the nanoparticles in the cholesteric tilted areas above the region of strong cholesteric splay distortion. Within the same cholesteric matrix, the increase of the concentration of nanoparticles causes a profound change in the optical properties of the nanoparticles. We show that it is related to the establishment of new structures for the

nanoparticles, always induced by the modulated structure of cholesteric, which, in return is only slightly modified. As the concentration increases, one passes from a monolayer of highly disordered and compressed two-dimensional labyrinths up to 3D structures (aggregates) of controlled size and shape. The optical properties are modified in relation with a strong strengthening of the electromagnetic interaction between nanoparticles. The nanoparticles occupy the overall surface of the cholesteric modulations, which no longer play the role of mold, but are found to be truncated at the surface by the presence of nanoparticles. The fact that the modulated cholesterics is only poorly modified highlights the robustness of this cholesteric structure, but also the combined influence of the cholesteric elastic distortions and of the nanoparticle-induced anchoring on the nanoparticle organization and in return on the induced optical properties.

Moreover, concerning the polymerization of the smectic oily streaks, we have succeeded to preserve the smectic A texture in the nematic phase, in relation with the creation of a particularly robust polymer skeleton that mimics the initial smectic texture.

Key words : [liquid crystals ; polymerized liquid crystals ; gold nanoparticles ; self-organization of nanoparticles ; localized surface plasmon resonance ; composite systems]